

Caracterização de crostas de origem biológica em sítios arqueológicos no Vale do Rio Peruaçu – MG

Characterization of crusts of biological origin in archaeological sites in the Peruaçu River Valley - MG

LUÍZA MARIA DE MELO PINHEIRO

Doutoranda em Química, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas – ICEX, UFMG. E-mail: luizaquim@yahoo.com.br

PhD Student in Chemistry, Chemistry Department, Institute of Mathematical Sciences – ICEX, UFMG.
E-mail: luizaquim@yahoo.com.br

MARIA IRENE YOSHIDA

Doutora em Química, Professora Associada II, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas – ICEX, UFMG, Bolsista de Produtividade do CNPq. E-mail: mirene@qui.ufmg.br

PhD in Chemistry, Associate Professor II, Chemistry Department, Institute of Mathematical Sciences – ICEX, UFMG.
Researcher of CNPq Productivity. E-mail: mirene@ufmg.br

LUIZ ANTÔNIO CRUZ SOUZA

Doutor em Química, Professor Associado II, Laboratório de Ciência da Conservação – LACICOR, Escola de Belas Artes, UFMG, Bolsista de Produtividade do CNPq. E-mail: luiz-souza@ufmg.br

PhD in Chemistry, Associate Professor II, Laboratory of Conservation Science – LACICOR, School of Fine Arts, UFMG.
Researcher of CNPq Productivity. E-mail: luiz-souza@ufmg.br

RESUMO A presença de crostas de diferentes composições é uma ameaça para o patrimônio cultural. No Brasil, a maioria das pinturas pré-históricas se encontra em paredes expostas às intempéries. Para esta pesquisa, foram coletadas amostras no Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, em Minas Gerais. A caracterização físico-química foi feita por análise térmica, EDS, DRX e FTIR. As análises indicaram a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3), como um produto de degradação da rocha, e de oxalato de cálcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em áreas onde cresce um micro-organismo. Este micro-organismo é provavelmente o líquen *Aspicilia calcarea*, que já foi encontrado em alguns sítios arqueológicos em outros países.

PALAVRAS-CHAVE Arqueologia Brasileira, Arte Rupestre, Análise Térmica, Oxalato de Cálcio, Líquen.

ABSTRACT The presence of crusts of different composition and origin is a threat to cultural heritage. In Brazil, most of the prehistoric paintings are found on rock walls exposed to atmospheric weathering. For this research, samples were taken in the Cavernas do Peruaçu National Park, located in Minas Gerais. The physico-chemical characterization was carried out using thermal analysis, EDS, XRD and FTIR. The analyses indicated the presence of calcium carbonate (CaCO_3), as a degradation product and showed calcium oxalate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and calcium sulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in areas where a microorganism grows. This microorganism, probably the lichen *Aspicilia calcarea*, has already been found in archaeological sites around the globe.

KEYWORDS Brazilian Archaeology, Rock Paintings, Thermal Analysis, Calcium Oxalate, Lichen.

Introdução

A ocupação do território brasileiro desde os tempos pré-históricos é evidenciada pela existência de sítios arqueológicos em todas as regiões. Apenas no Estado de Minas Gerais, os pesquisadores já relataram muitas centenas deles. Branco e Souza¹ descreveram as principais causas de degradação num abrigo no Parque Nacional Cavernas do Peruaçu. O Rio Peruaçu corre em uma região de rocha calcária e acredita-se ter sido no passado um rio subterrâneo, e as várias cavernas hoje existentes em seu curso são o resultado de grandes desabamentos de rochas.² O Parque Nacional Cavernas do Peruaçu localiza-se no norte de Minas Gerais, a 620 quilômetros de Belo Horizonte. Tem uma área de 56.800 ha e concentra um grande número de sítios espeleológicos e arqueológicos. Nessa região, o clima é quente e seco, com uma estação chuvosa no período de novembro a abril. A passagem de povos pré-históricos é atestada por restos de fogueiras, sepultamentos, peças de cerâmica, pinturas e gravuras, havendo evidência de ocupação humana de 12.000 anos B.P.³ Em relação às pinturas rupestres, foram identificados diferentes estilos pictóricos. A tradição pictórica mais antiga é denominada Nordeste, típica desta região brasileira, que se espalhou para outras áreas.⁴ A tradição pictórica típica do Vale do Rio Peruaçu denomina-se São Francisco, e encontram-se também exemplos da tradição Nordeste.⁵

O foco desta pesquisa é a análise físico-química de uma crosta branca encontrada em diferentes áreas no parque. Foram escolhidos três sítios: Malhador, Janelão e Toca Vermelha. Os primeiros são paredões rochosos com pinturas expostas à luz solar direta e à chuva, e são conhecidos e visitados há muito tempo, antes da criação do parque em 1999. O terceiro sítio é pouco conhecido e propiciou uma oportunidade para comparação. As pinturas estão em melhor estado de conservação e, embora também tenham sido executadas sobre paredões de rocha, estão abrigadas da luz solar direta e da chuva. A escolha dos sítios se

Introduction

The occupation of the Brazilian territory since prehistoric times is evidenced by the existence of archaeological sites in all the regions. In the State of Minas Gerais alone, researchers have already reported many hundreds of them. Branco and Souza¹ have described the main causes of degradation in a shelter in the Cavernas do Peruaçu National Park. The Peruaçu River runs through an area of calcareous rock and it was believed it was once a subterranean river, and the several caves now existing are the result of massive rock falls.² The Cavernas do Peruaçu National Park is located in the North of Minas Gerais, 620 km from the capital, Belo Horizonte. It has an area of 56,800 ha, and concentrates a large number of speleological and archaeological sites. In this region, the climate typically is hot and dry, with a rainy season in the period from November through April. The passage of prehistoric peoples is attested by fire remains, burial sites, pottery, pictographs and petroglyphs, with evidence of human occupation since 12,000 years B.P.³ Regarding the rock paintings, different pictorial styles were identified. The oldest pictorial tradition found in Brazil is called *Nordeste* predominantly in the northeastern Brazilian region, which spread for other areas.⁴ The pictorial tradition typical of the Peruaçu River valley is denominated *São Francisco*, and a few examples of the *Nordeste* tradition are also present.⁵

The focus of this research is the physico-chemical analysis of a white crust found in different areas within the park. Three shelters were chosen: Malhador, Janelão and Toca Vermelha.

¹ BRANCO, H. D. O. C.; SOUZA, L. A. C. "Rock art conservation in the Peruaçu valley, Minas Gerais, Brazil". In: *Preprints of the 13th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation*. Rio de Janeiro, 2002, p. 556-559.

² AULER, A.; RUBBIOLI, E.; BRANDI, R. 2001. "As Grandes Cavernas do Brasil". In: *Grupo Bambuí de Pesquisas Espeleológicas*, Belo Horizonte, 2001.

³ PROUS, A.; BAETA, A. M. "Arte rupestre no vale do Rio Peruaçu. Aspectos gerais", *O Carste*, v. 13, n. 3, 2001, p. 152-158.

⁴ MARTIN, G.; ASÓN, I. "Arte rupestre pré-histórico en Brasil: la tradición Nordeste", *Revista de História da Arte e Arqueologia*, n. 4, 2000, p. 7-26.

⁵ RIBEIRO, L.; ISNARDIS, A. "Os conjuntos gráficos do Alto-médio São Francisco (Vale do Peruaçu e Montalvânia) – Caracterização e sequências sucessórias". In: *Arquivos do Museu de História Natural – UFMG*, Belo Horizonte, v. XVII/XVIII, 1996/1997, p. 243-285.

¹ BRANCO, H. D. O. C.; SOUZA, L. A. C. "Rock art conservation in the Peruaçu valley, Minas Gerais, Brazil". In: *Preprints of the 13th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation*. Rio de Janeiro, 2002, p. 556-559.

² AULER, A.; RUBBIOLI, E.; BRANDI, R. 2001. "As Grandes Cavernas do Brasil". In: *Grupo Bambuí de Pesquisas Espeleológicas*, Belo Horizonte, 2001.

³ PROUS, A.; BAETA, A. M. "Arte rupestre no vale do Rio Peruaçu. Aspectos gerais", *O Carste*, v. 13, n. 3, 2001, p. 152-158.

⁴ MARTIN, G.; ASÓN, I. "Arte rupestre pré-histórico en Brasil: la tradición Nordeste", *Revista de História da Arte e Arqueologia*, n. 4, 2000, p. 7-26.

⁵ RIBEIRO, L.; ISNARDIS, A. "Os conjuntos gráficos do Alto-médio São Francisco (Vale do Peruaçu e Montalvânia) – Caracterização e sequências sucessórias". In: *Arquivos do Museu de História Natural – UFMG*, Belo Horizonte, v. XVII/XVIII, 1996/1997, p. 243-285.

The first two are rock walls with paintings exposed to direct sunlight and rain, known and visited for many years before the creation of the park in 1999. The third shelter is not widely known and provided an opportunity for comparison. The paintings are in a better state of preservation and, although they were executed on walls, these are sheltered from direct sunlight and rain. The choice of the shelters was based mostly on the presence of the white crust, covering areas with or without paintings. In the Malhador shelter, a large wall is almost totally covered with it, which has brought about the destruction of the rock art. It is possible to see remains of the paint under the crust (Figure 1) (Figure 2). In the Janelão Shelter the crusts are not so large or so thick and there is lesser damage to the paintings related to them. In Toca Vermelha the crust is restricted to a very small area. There are several works that describe the presence of crusts and films caused by microorganisms on monuments and rock paintings in many countries. Special attention has been given to films of oxalate salts, in two symposia held in Milan, Italy, in 1989 and 1996 (International Symposia on Oxalate Films in the Conservation of Works of Art).

This is the first study of such a crust on an archaeological site in Brazil. At first sight, the crust seems to originate from the action of a lichen upon the rock, which is dissolved by the acids secreted by the lichen. The reaction produces thus calcium salts, one of which is calcium oxalate, since oxalic acid is a very common lichen acid.

Materials and Methods

The photographic documentation of the damaged areas, with or without paintings, was carried out prior to sampling. The samples were taken from the Malhador and the Janelão shelters. The existence of the crusts in the Malhador shelter has been known for some years and, due to their size and thickness, it was easier to photograph and sample. The samples were taken mostly with the use of instruments for microscopic surgery, but in the most damaged areas it was possible to take larger ones. Some samples are small fragments scraped off the rock wall and contain layers of the rock substrate, pigments and the crust. A large, thin fragment, about 7×4 cm, was taken from an area without paintings. It was covered by the lichen and provided material for the analysis of the degradation products. The description of the samples is shown in Table 1.

baseou, principalmente, na presença da crosta branca, cobrindo áreas com ou sem pinturas. No Abrigo do Malhador, um grande paredão se encontra quase completamente coberto por ela, o que causou a destruição das pinturas. É possível ver restos do pigmento sob a crosta (Figura 1) e (Figura 2). No Abrigo do Janelão as crostas não são tão grandes ou tão espessas, e o dano causado por elas é menor. Na Toca Vermelha a crosta se restringe a uma área muito pequena. Vários trabalhos na literatura descrevem a presença de crostas e filmes causados por micro-organismos em monumentos e pinturas rupestres em vários países. Foi dada especial atenção aos filmes de oxalato de cálcio, em dois simpósios ocorridos em Milão, na Itália, em 1989 e em 1996 (Simpósios Internacionais sobre Filmes de Oxalato na Conservação de Obras de Arte).

Este é o primeiro estudo de uma crosta desse tipo em sítio arqueológico no Brasil. À primeira vista, a crosta parece ter origem na ação de um líquen sobre a rocha calcária, que é dissolvida pelos ácidos secretados pelo líquen. A reação produz sais de cálcio, sendo um deles o oxalato de cálcio, uma vez que o ácido oxálico é um ácido liquênico muito comum.

Materiais e Métodos

Foi feita a documentação fotográfica das áreas degradadas, com ou sem pinturas, antes da coleta de amostras. As amostras foram retiradas dos Abrigos do Malhador e do Janelão. A existência das crostas no Abrigo do Malhador já é conhecida há muitos anos e, devido a seu tamanho e espessura, foi mais fácil fotografá-las e coletar o material. As amostras foram retiradas, em sua maioria, com instrumentos para microcirurgia, mas nas áreas mais danificadas foi possível retirar amostras maiores. Algumas delas são pequenos fragmentos raspados do paredão e contêm camadas do substrato, do pigmento e da crosta. Um fragmento maior da rocha, de cerca de 7×4 cm, foi retirado de uma área sem pinturas. Estava coberto pelo micro-organismo e forneceu material para a análise dos produtos de degradação. A descrição das amostras está na Tabela 1.

Tabela 1 Descrição das amostras coletadas nos sítios arqueológicos do Vale do Peruaçu.

Amostra	Abrigo	Descrição
1912T	Malhador	Material raspado da crosta
1915T	Malhador	Fragmento coberto pela crosta (7×4 cm)
1919T	Janelão	Fragmento da rocha suporte

No laboratório, as amostras foram observadas e fotografadas com um microscópio estereoscópico Olympus, modelo SZ-CTV, equipado com uma câmera digital Roper Scientific Photometrics. Foram realizadas as seguintes análises e usados os instrumentos a seguir descritos. A análise térmica: termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas com um aparelho Netzsch STA 409EP, com fluxo de ar de 100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 950 °C, num cadinho de alumina; difração de raios X (DRX): difratômetro Rigaku, radiação Cu K α , operando a 30 mA e 40 kV, a 4° min⁻¹; espectroscopia por energia dispersiva (EDS): aparelho Shimadzu modelo EDX-800, com tubo de ródio, intervalo de detecção: Na-U; espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): espectrômetro Bomem MB-series Michelson (4000-400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹).

Resultados e Discussão

O micro-organismo cresce sobre a rocha, originando-se numa pequena área e formando um padrão circular (Figura 3). Após a morte, o micro-organismo se desprende do substrato, deixando sobre a rocha uma massa branca de sais e matéria orgânica. Uma foto tirada do fragmento 1915T (Figura 4) mostra características similares às do líquen *Aspicilia calcarea*, uma espécie que cresce em rochas em áreas de clima quente e semiárido.^{6,7}

Retirou-se material de um fragmento de rocha (amostra 1919T), e o resultado de EDS (Ca: 96%) indicou a composição da rocha (CaCO₃, carbonato de cálcio). A análise por EDS para a crosta branca (amostra 1915T) revela um alto teor de Ca (64%), atribuído à produção de sulfato de cálcio e de oxalato de cálcio pelo micro-organismo. A presença de sulfato de cálcio é também atestada por um alto teor de S (33%). Mantendo-se em mente o intervalo de detecção do aparelho (Na-U), outra explicação para o alto teor de cálcio é o fato de que C e O da calcita não são detectados. Na Tabela 2 estão descritos os minerais identificados por DRX, incluindo os resultados para os resíduos da análise térmica. Os resultados de DRX mostram

⁶ RUSS, J.; KALUARACHCHI, W. D.; DRUMMOND, L.; EDWARDS, H. G. M. "The nature of a whewellite-rich rock crust associated with pictographs in southwestern Texas", *Studies in Conservation*, v. 44, 1999, p. 91-103.

⁷ RUSS, J.; PALMA, R. L.; LOYD, D. H.; BOUTTON, T. W.; COY, M. A. "Origin of the whewellite-rich rock crust in the lower Pecos region of Southwest Texas and its significance to paleoclimate reconstructions", *Quaternary Research*, v. 46, n. 1, 1996, p. 27-36.

Table 1 Description of the samples taken from the archaeological shelters of Peruaçu Valley.

Sample	Shelter	Description
1912T	Malhador	Rock substrate with white crust
1915T	Malhador	Thin fragment (7 cm large, 4 cm wide) with white crust
1919T	Janelão	Fragment of rock substrate

In the laboratory, the samples were observed and photographed using a model SZ-CTV Olympus stereomicroscope equipped with a Roper Scientific Photometrics digital camera. The following analytical methods and instruments were used: thermal analysis: thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) were carried out on a Netzsch STA 409EP instrument, with air flow rate of 100 mL min⁻¹ and heating rate of 10 °C min⁻¹ up to 950 °C, in an alumina crucible; X-ray diffraction (XRD): Rigaku instrument, Cu K α radiation, operating at 30 mA and 40 kV, at 4° min⁻¹; energy dispersive spectroscopy (EDS): EDX-800 model Shimadzu instrument, with a rhodium tube, detection interval: Na-U; Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR): spectra recorded by a Bomem MB-series Michelson spectrophotometer in the transmission mode (4000-400 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ resolution).

Results and Discussion

The lichen grows on the rock originating from a small spot and forming a circular pattern (Figure 3). After death, it falls off the substrate, leaving upon it a white mass of salts and organic material. A picture taken from fragment 1915T (Figure 4) shows features similar to those of the lichen *Aspicilia calcarea*, a species that grows on rocks in dry and hot semiarid climates.^{6,7}

Material was taken from a rock fragment (sample 1919T) and the EDS result (Ca: 96 %)

⁶ RUSS, J.; KALUARACHCHI, W. D.; DRUMMOND, L.; EDWARDS, H. G. M. "The nature of a whewellite-rich rock crust associated with pictographs in southwestern Texas", *Studies in Conservation*, v. 44, 1999, p. 91-103.

⁷ RUSS, J.; PALMA, R. L.; LOYD, D. H.; BOUTTON, T. W.; COY, M. A. "Origin of the whewellite-rich rock crust in the lower Pecos region of Southwest Texas and its significance to paleoclimate reconstructions", *Quaternary Research*, v. 46, n. 1, 1996, p. 27-36.

indicates the rock composition (CaCO_3 , calcium carbonate). The EDS analysis for the white crust (sample 1915T) shows high Ca and S contents (Ca: 64 %; S: 33 %), which are attributed to the production of calcium sulfate and calcium oxalate by the microorganism. It must be kept in mind the detection interval of the equipment (Na-U), thus C and O of calcite are excluded, which accounts for the very high calcium content. Table 2 shows the mineral phases identified by X-ray powder diffraction (XRD), including the results for the sample residues after the thermal analyses. The XRD results show the minerals formed by the weathering of the rock or the action of the microorganism. Thus, aragonite (CaCO_3) is a product of rock weathering and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and weddellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) are the products formed by the microbiological action.

Table 2 X-ray powder diffraction results for the samples taken from the archaeological shelters.

Sample	Identified minerals	Identified minerals (residues from TG/DTA analyses)
1912T	gypsum, weddellite	calcite, aragonite, portlandite
1915T	gypsum, weddellite	portlandite, anhydrite
1919T	calcite	Portlandite

Although some of the samples contain pigments, the detection limit was not sufficient for the identification of these phases. The thermal analyses results confirm the presence of these minerals. Table 3 shows the results for samples 1912T and 1915T, compared to the theoretical values for the thermal decomposition of weddellite.

Table 3 Thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) results for samples 1912T and 1915T – Comparison with weddellite.

Weddellite	1912T		1915T	
	TG (% mass)	T_{peak} DTA/°C	TG (% mass)	T_{peak} DTA/°C
22.0	17.5	140.9 endo 178.1 endo	18.4	143.8 endo 196.6 endo
17.1	23.3	466.1 exo	22.8	468.5 exo
26.8	16.4	719.8 endo	23.2	739.7 endo

It is possible to identify three mass loss steps in the curves, which agree with the thermal

os minerais formados pela intemperização da rocha ou pela ação do micro-organismo. Assim, a aragonita (CaCO_3) é um produto de intemperização e a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a wedelita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são os produtos formados pela ação microbiológica.

Tabela 2 Resultados de difração de raios X das amostras coletadas nos sítios arqueológicos.

Amostra	Minerais identificados	Minerais identificados nos resíduos
1912T	Gipsita, wedelita	Calcita, aragonita, portlandita
1915T	Gipsita, wedelita	Portlandita, anidrita
1919T	Calcita	Portlandita

Embora algumas amostras contenham pigmentos, o limite de detecção não foi suficiente para sua identificação. Os resultados da análise térmica confirmam a presença desses minerais, conforme se vê a seguir (Tabela 3), para as amostras 1912T e 1915T, comparados com os valores teóricos para a decomposição térmica da wedelita.

Tabela 3 Resultados de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) para as amostras 1912T e 1915T – Comparação com a wedelita.

Wedelita	1912T		1915T	
	TG (% perda de massa)	T_{pico} DTA/°C	TG (% perda de massa)	T_{pico} DTA/°C
22.0	17.5	140.9 endo 178.1 endo	18.4	143.8 endo 196.6 endo
17.1	23.3	466.1 exo	22.8	468.5 exo
26.8	16.4	719.8 endo	23.2	739.7 endo

É possível identificar três etapas de perda de massa nas curvas, o que está de acordo com a decomposição térmica de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^{8,9} A diferença nos valores percentuais, quando

⁸ KUTAISH, N.; AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. "Thermal analysis of calcium oxalate samples obtained by various preparative routes", *Thermochimica Acta*, v. 297, 1997, p. 131-137.

⁹ FROST, R. L.; WEIER, M. L. "Thermal treatment of whewellite – a thermal analysis and Raman spectroscopic study", *Thermochimica Acta*, v. 409, 2004, p.79-85.

se compara com o produto puro, deve-se ao fato de que há outras substâncias nas amostras, incluindo material orgânico do micro-organismo, o que resultou numa porcentagem mais alta de perda na segunda etapa. O material orgânico é completamente decomposto na faixa de 450-500 °C. O pico exotérmico pronunciado na curva DTA (464-468 °C) é devido à liberação de CO(g) pelo CaC₂O₄ anidro e a reação do gás com a atmosfera do forno, gerando CO₂(g). As diferenças nas outras etapas devem-se à presença da gipsita (CaSO₄·2H₂O), que perde água junto com o oxalato na mesma etapa, causando um teor menor de perda de massa na terceira etapa.

Na Tabela 4 tem-se a comparação entre as curvas TG/DTA para as amostras e a gipsita (produto comercial). A desidratação ocorre em duas etapas (valores encontrados na literatura: 162 e 174 °C),¹⁰ e outro fenômeno é a cristalização de CaSO₄ anidro (378 °C).¹⁰

Os resultados de DRX para os resíduos da análise térmica, vistos na Tabela 2, confirmam os minerais identificados. Para as amostras contendo gipsita e wedelita, verificou-se que os resíduos continham portlandita (Ca(OH)₂) e anidrita (CaSO₄), e até mesmo calcita e aragonita em pequenas quantidades.

Tabela 4 Resultados de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) para as amostras 1912T e 1915T – Comparação com a gipsita.

Gipsita		1912T		1915T	
TG (% perda de massa)	T _{pico} DTA/°C	TG (% perda de massa)	T _{pico} DTA/°C	TG (% perda de massa)	T _{pico} DTA/°C
22.1	151.7 endo 162.2 endo	17.5	140.9 endo 178.1 endo	18.4	143.8 endo 196.6 endo
–	375.0 exo	–	354.7 exo	–	365.0 exo

O resíduo da decomposição do oxalato de cálcio é CaO, que absorve água rapidamente e transforma-se em Ca(OH)₂. Se a amostra não for analisada imediatamente, absorverá também CO₂, daí a presença de carbonato de cálcio.

A evidência dos espectros de FTIR confirma a presença desses minerais nas amostras. A banda a 3550-3200 cm⁻¹ (Figura 5) corresponde a estiramentos (simétrico e assimétrico) das moléculas de água da gipsita e da wedelita. A banda

¹⁰ HATAKEYAMA, T.; LIU, Z. *Handbook of thermal analysis*. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.

decomposition of CaC₂O₄·2H₂O^{8,9}. The differences in the percentage values, when one compares with the pure product, are due to the fact that the samples contain other substances, including the organic material from the microorganism, which accounts for a higher percentage of mass loss in the second step. This organic material is completely decomposed around 450-500 °C. The pronounced exothermic peak in the DTA curve (at 464-468 °C) is due to the liberation of CO_(g) by anhydrous CaC₂O₄ and the reaction of the gas with the oven atmosphere, producing CO_{2(g)}. The differences in the other steps is accounted for by the presence of gypsum (CaSO₄·2H₂O), which loses water at the same step with the oxalate, causing a lower overall mass loss percentage in the third step.

A comparison between the TG/DTA curves for the samples and gypsum (commercial product) is shown in Table 4. The dehydration occurs in two steps (values found in the literature: 162 e 174 °C)¹⁰ and the other feature is the crystallization of anhydrous CaSO₄ (378 °C).¹⁰

Table 4 Thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) results for samples 1912T and 1915T – Comparison with gypsum.

Gypsum		1912T		1915T	
TG (% mass loss)	T _{peak} DTA/°C	TG (% mass loss)	T _{peak} DTA/°C	TG (% mass loss)	T _{peak} DTA/°C
22.1	151.7 endo 162.2 endo	17.5	140.9 endo 178.1 endo	18.4	143.8 endo 196.6 endo
–	375.0 exo	–	354.7 exo	–	360.0 exo

The XRD results for the thermal analysis residues showed in Table 2 confirm the minerals identified so far. For the samples containing gypsum and weddellite, the residues were found to contain portlandite (Ca(OH)₂) and anhydrite (CaSO₄), and even calcite and aragonite in small amounts. The residue for the thermal decomposition of calcium oxalate is CaO, which rapidly absorbs water and becomes Ca(OH)₂. If the sample is not very soon analyzed, it

⁸ KUTAISH, N.; AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. “Thermal analysis of calcium oxalate samples obtained by various preparative routes”, *Thermochimica Acta*, v. 297, 1997, p. 131-137.

⁹ FROST, R. L.; WEIER, M. L. “Thermal treatment of whewellite – a thermal analysis and Raman spectroscopic study”, *Thermochimica Acta*, v. 409, 2004, p. 79-85.

¹⁰ HATAKEYAMA, T.; LIU, Z. *Handbook of thermal analysis*. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.

absorbs also CO_2 , hence the presence of calcium carbonate.

The evidence provided by the FTIR spectra also confirms the presence of these minerals in the samples. The band at $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (Figure 5) corresponds to stretching (symmetric and asymmetric) of the water molecules in gypsum and weddellite. The band at $1668\text{-}1612\text{ cm}^{-1}$ is attributed to the presence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HOH bending) and $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CO asymmetric stretching).¹¹ Other bands from the oxalate are at 1316 cm^{-1} (CO symmetric stretching) and at 781 cm^{-1} (OCO bending).¹² The bands at 1118 , 671 and 603 cm^{-1} are also attributed to $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹² Sample 1919T, a fragment of the substrate, is mainly composed by calcite (Figure 6), with typical bands at 1796 , 1432 , 877 and 712 cm^{-1} .¹¹ Also present is a very small amount of gypsum, confirmed by the small bands at 1146 , 670 and 604 cm^{-1} .

Conclusions

The analyses showed that the main components of the white crust are calcium oxalate dihydrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, weddellite) and calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gypsum). The microorganism takes micronutrients from the calcareous rock and eliminates the excess calcium in the form of these minerals. Oxalic acid is known to be eliminated by different specimens of microorganisms, which accounts for the formation of weddellite. The observation of the physical features of the microorganism and the existence of a typically hot and dry climate in the region have led to its identification as *Aspicilia calcarea*, already found in other countries under the same environmental conditions. The differences in damage to the paintings is associated to the exposure to sunlight: in the Malhador shelter the exposure is greater and also the damages.

In Toca Vermelha, the recent presence of the lichen may be attributed to increasing dryness of the climate. Many species of algae, fungi, lichens and bacteria are known to colonize all kinds of rocks, which is the natural path to soil formation,

a $1668\text{-}1612\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (deformação HOH) e de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (estiramento assimétrico CO).¹¹ Outras bandas do oxalato estão a 1316 cm^{-1} (estiramento simétrico CO) e a 781 cm^{-1} (deformação OCO).¹² As bandas a 1118 , 671 e 603 cm^{-1} são também atribuídas a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹² A amostra 1919T, um fragmento do substrato, é composta principalmente por calcita (Figura 6), com as bandas típicas a 1796 , 1432 , 877 e 712 cm^{-1} . Há também uma pequena quantidade de gipsita, o que se confirma pelas pequenas bandas a 1146 , 670 e 604 cm^{-1} .

Conclusões

As análises mostraram que os componentes principais da crosta branca são o oxalato de cálcio diidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wedelita) e o sulfato de cálcio diidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gipsita). O micro-organismo retira micronutrientes da rocha calcária e elimina o excesso de cálcio sob a forma desses minerais. O ácido oxálico é eliminado por várias espécies de micro-organismos, o que explica a formação da wedelita. A observação das características físicas do micro-organismo e o clima tipicamente quente e seco da região levam à suspeita de que pode tratar-se do líquen *Aspicilia calcarea*, encontrado em outros países com as mesmas condições climáticas. As diferenças nos danos às pinturas estão associadas à exposição à luz solar: no Abrigo do Malhador a exposição é maior e também os danos. Na Toca Vermelha, a presença recente do líquen pode ser atribuída à diminuição da umidade. Muitas espécies de algas, fungos, líquens e bactérias colonizam todo tipo de rochas, o que leva à formação dos solos, mas não é um processo desejável nos sítios arqueológicos. Por causa de sua grande variedade, esses micro-organismos possuem diferentes estratégias de sobrevivência e são encontrados em todos os tipos de ambiente. Embora a existência das crostas produzidas pelo líquen seja conhecida há muitos anos, apenas recentemente deu-se a devida atenção ao problema. A informação a respeito das crostas servirá para auxiliar os trabalhos de conservação em outros sítios arqueológicos no Brasil.

¹¹ NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

¹² DEI, L.; MAURO, M.; BITOSSI, G. "Characterization of salt efflorescences in cultural heritage conservation by thermal analysis", *Thermochimica Acta*, v. 317, 1998, p. 133-140.

¹¹ NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5th ed., New York: John Wiley & Sons, 1997.

¹² DEI, L.; MAURO, M.; BITOSSI, G. "Characterization of salt efflorescences in cultural heritage conservation by thermal analysis", *Thermochimica Acta*, v. 317, 1998, p. 133-140.

Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a FINEP (Projeto RestauraBR Finep 1330/04) o financiamento; e o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis), órgão ambiental responsável pela manutenção dos parques nacionais.

but it is not a desirable process in archaeological sites. Because of their variety and different survival strategies, these microorganisms are found in sites all around the globe. Although the presence of the white crusts produced by the lichen has been detected for many years ago, only recently has the issue been granted the necessary attention. The information concerning these crusts will help in works of conservation in other archaeological sites in Brazil.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Brazilian agency CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) and FINEP (Project RestauraBR Finep 1330/04) for financial support, and the national environmental authority IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis), responsible for national parks maintenance.

1



1 Crosta branca num paredão rochoso no Abrigo do Malhador.

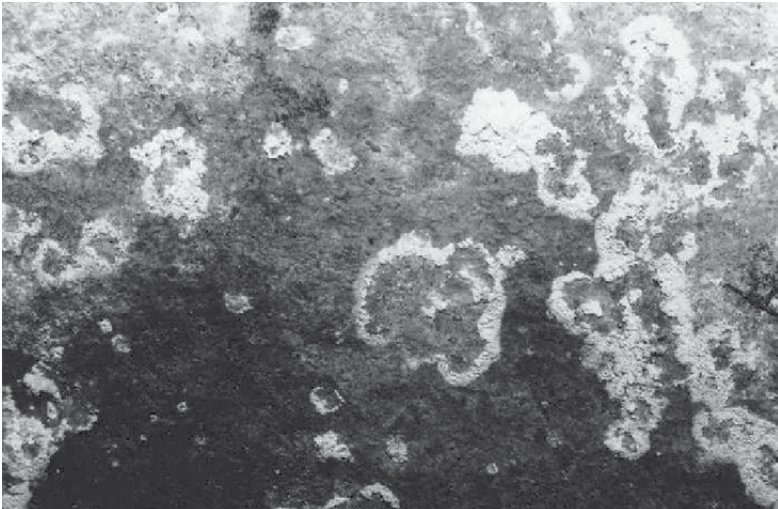
2 Detalhe da crosta: o pigmento vermelho é visível.

3 Forma de crescimento do micro-organismo.

2



3



4

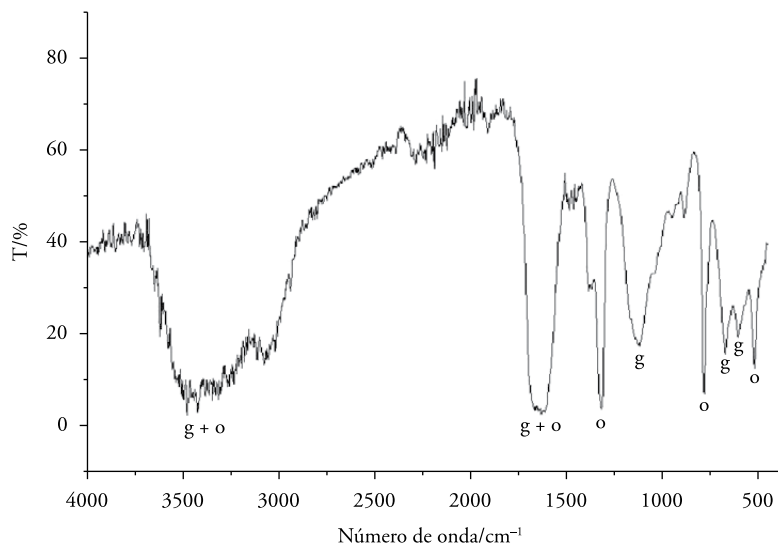


5

4 Amostra 1915T: detalhe da crosta branca associada à ação do micro-organismo sobre a rocha.

5 Espectro FTIR para a amostra 1915T. Bandas características da gipsita (g) e wedelita (o).

6 Espectro FTIR para a amostra 1919T. Bandas características da calcita (c) e gipsita (g).



6

