
Análise química não-destrutiva de artefactos em ouro pré e proto-históricos: alguns exemplos

ANTÓNIO M. MONGE SOARES*
MARIA DE FÁTIMA ARAÚJO*
LUÍS CERQUEIRA ALVES*

R E S U M O

Apresentam-se os resultados de análises químicas multielementares, não destrutivas (EDXRF e PIXE), efectuadas em artefactos em ouro pré e proto-históricos. Entre os artefactos analisados (no Instituto Tecnológico e Nuclear), e cujos resultados se comentam, encontram-se fragmentos de folhas ou lâminas de ouro provenientes de locais de habitat calcolíticos, dois rebites de uma faca do Bronze do Sudoeste e um torques da Idade do Ferro. Se as composições químicas dos primeiros artefactos apontam para a utilização de ouro nativo na sua manufactura e do *electrum*, uma liga nativa de ouro e prata, na dos rebites, neste caso com uma composição química muito semelhante à de um artefacto proveniente da região de Almeria, datável do Bronze Argárico, já o torques, encontrado próximo de Chaves, apresenta uma composição (72-73% Au; 26-27% Ag; 1-2% Cu) que se integra plenamente no grupo mais vulgar de composições da joalheria em ouro proto-histórica do Noroeste da Península Ibérica. Dado que os diferentes componentes do torques — dois terminais decorados e o aro — se encontravam separados, foi possível verificar a existência de solda nas áreas onde se daria a união aro-terminal. A análise por PIXE realizada ao longo de um diâmetro das áreas proximais planas dos dois terminais permitiu verificar um aumento progressivo do cobre (até 18%) e da prata à medida que a análise se aproximava do orifício de encaixe do aro. A solda utilizada seria também uma liga ternária de ouro — 60% Au; 22% Ag; 18% Cu. Estes factos implicam a utilização da brazagem na união dos componentes do torques.

A B S T R A C T

Chemical analyses of pre and proto-historic gold artifacts, using EDXRF and PIXE, are presented. Fragments of gold leaves from chalcolithic settlements, two gold rivets from a Bronze Age knife and a gold Iron Age torc are among artifacts analysed at the Nuclear and Technologic Institute (Sacavém) during different archaeometric (archaeometallurgy) research programs. If the chemical compositions of the first ones point out to the use of native gold and the rivets are made of *electrum*, also native, with a composition very similar to that one from an artifact from El Argar Bronze Age found at Almeria (South-

eastern Spain), the analysed torc, found near Chaves, presents a composition — 72-73% Au; 26-27% Ag; 1-2% Cu — that falls within the main group of compositions of proto-historic gold jewellery artifacts found in Northwestern Iberian Peninsula. Since the different components of the torc — two decorated terminals and a hoop — were not assembled, it was possible to investigate the existence of remains of the welding in the bottom face of the terminals. PIXE analysis performed along a diameter of these bottom faces, in areas of about 0,2 mm², show a progressive increase of copper (up to 18%) and silver close to the hole where each terminal was joined to the hoop. This is a clear indication that a brazing procedure was used to assemble the components of the torc. The filler used was an alloy consisting of 60% Au, 22% Ag and 18% Cu.

1. Introdução

Devem ser desenvolvidos esforços para que os arqueólogos tenham à sua disposição os meios que lhes permitam enfrentar e resolver os problemas de conservação e restauro que uma escavação arqueológica (que, por sua natureza, tem um carácter destrutivo) sempre lhes coloca. Estes problemas referem-se, não só às estruturas postas a descoberto pela escavação, mas também aos bens móveis arqueológicos. Deste modo, uma variedade muito grande de materiais provenientes de intervenções arqueológicas, desde os orgânicos, como madeiras, frutos, tecidos ou couros, aos inorgânicos tais como a pedra, os metais e suas ligas, o vidro e a cerâmica, passando pelos de natureza compósita, necessitam de operações de conservação e restauro.

Como se sabe, a investigação científica tem tido um desenvolvimento excepcionalmente rápido neste último meio século. Não se podem fazer tratamentos de conservação e restauro dignos desse nome se não forem apoiados numa investigação séria e realizada em moldes modernos. Por outro lado, não existem ou são raras em Portugal, no que se refere a bens arqueológicos (e o mesmo será válido, com as necessárias adaptações, para outros bens culturais) bases de dados com a caracterização química e/ou estrutural desses materiais que permitam determinar a sua proveniência e/ou a sua tecnologia de fabrico. Ora a conservação e o restauro de materiais só podem ser feitos em moldes correctos se se conhecer previamente a sua composição e a dos produtos de alteração. Além disso, a utilização de métodos químicos no tratamento de conservação dos materiais poderá impedir, posteriormente, um conhecimento exacto da sua composição primitiva e, por conseguinte, de tirar as conclusões que seriam passíveis de obter antes do tratamento.

A existência recente de licenciaturas e de pós-graduações no ensino de conservação e restauro traduzem “a consciência simultânea da riqueza e da fragilidade destes bens” e constituem o caminho a trilhar para uma Conservação e Restauro em bases científicas e modernas.

A utilização dos metais e suas ligas constituem etapas significativas na inovação tecnológica da Humanidade e não é por acaso que, na divisão clássica da Pré-História, se fala em Idade da Pedra e Idade dos Metais e, dentro desta, em Idade do Cobre, Idade do Bronze e Idade do Ferro. Daí, também, a importância que a Arqueometalurgia adquiriu dentro dos diversos campos da Arqueometria.

Em Portugal, depois de análises episódicas de artefactos metálicos por químicos nos finais do século XIX e na primeira metade do século XX, os estudos de arqueometalurgia tiveram o seu

clímax com as análises efectuadas pelos investigadores de Stuttgart, as quais permitiram a construção de um *corpus* de composições químicas de artefactos pré e proto-históricos de cobre (Jung-hans et al., 1960, 1968, 1974) e ouro (Hartmann, 1970, 1982). Estes investigadores utilizaram a espectroscopia óptica de emissão para a análise dos metais, método destrutivo que requer, no entanto, pequenas quantidades de material retirado do artefacto por intermédio de uma broca. Posteriormente à construção desse *corpus*, já na década de oitenta, voltou-se às análises episódicas de artefactos, sem qualquer perspectiva de estudo global, e utilizando, desta vez, métodos não-destrutivos de análise, nomeadamente a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e a técnica PIXE (Particle Induce X-Ray Emission).

Tanto a abordagem aos problemas da metalurgia antiga efectuada pelos investigadores alemães, bem como as análises mais recentes, não estão isentas de criticismos (ver Soares, Araújo e Cabral, 1994). A argumentos de natureza metalúrgica adicionam-se alguns outros aspectos, como os ligados à corrosão dos metais, quando se faz uso daquelas duas últimas técnicas. Estas, embora possuam uma elevada sensibilidade e permitam fazer análise multi-elementar, limitam-se ao exame das camadas mais superficiais — a espessura analisada poderá variar entre alguns μm até cerca de 100 μm , dependendo da composição química do artefacto.

Note-se, além disso, que a espessura da superfície examinada por cada uma destas técnicas é diferente, sendo maior no caso da espectrometria de fluorescência de raios-X. Embora neste trabalho se vá tratar de análises de artefactos de ouro, onde os problemas de corrosão não se colocam com acuidade, será, contudo, de referir que num trabalho de comparação entre estas duas técnicas na análise de moedas de ouro, foi possível concluir que os resultados obtidos por PIXE, em moedas com teores em Au no intervalo 50-80%, apresentavam desvios relativos aos obtidos por EDXRF (fluorescência de raios-X, dispersiva de energias) até 15% superiores na concentração em Au. Concluiu-se, também, que para aqueles teores de Au, os resultados determinados por EDXRF eram mais rigorosos do que os determinados por PIXE (Araújo, Alves e Cabral, 1993).

Como se disse atrás, posteriormente à realização dos *corpora* de análises efectuadas pelos investigadores de Stuttgart, as análises dos artefactos metálicos pré e proto-históricos não tiveram mais do que um carácter esporádico, só modificado, especialmente no que se refere às ligas de cobre, com o Protocolo estabelecido entre o Instituto Português de Arqueologia (IPA) e o Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), em Março de 1999. A partir daí, a análise de artefactos metálicos, ou melhor, de conjuntos de artefactos metálicos tem-se inserido em Projectos de Investigação com objectivos precisos.

No que se refere a artefactos de ouro, o seu aparecimento em escavações arqueológicas é relativamente raro e, por outro lado, a maior parte dos artefactos deste metal nobre encontra-se em museus, designadamente no Museu Nacional de Arqueologia (MNA). Os exemplos de análises deste tipo de artefactos, que se irão apresentar a seguir, correspondem a diversas situações — de artefactos encontrados em trabalhos arqueológicos, cujas análises tiveram um objectivo puramente científico; de igual modo, com o mesmo objectivo, foi analisado um artefacto arqueológico de propriedade privada e, por fim, um torques, propriedade do MNA, cuja análise se poderá considerar como paradigmática do que deve ser feito antes de se proceder ao restauro. Todas estas análises foram realizadas no Instituto Tecnológico e Nuclear, nos Departamentos de Química (EDXRF) e de Física (PIXE).

2. Artefactos de ouro

2.1. Fragmentos de lâminas de ouro campaniformes

2.1.1. Lâmina de ouro proveniente do povoado calcolítico dos Três Moinhos

Este pequeno fragmento de lâmina de ouro (Fig. 1a) foi encontrado em prospecção superficial no povoado dos Três Moinhos, na margem direita do Rio Guadiana (freg. de Baleizão, conc. de Beja) (Soares, 1992).

Foi analisado fazendo uso da técnica PIXE (Alves, 1994). Numa primeira análise foram identificados os elementos Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ag e Au. No entanto, desde logo se colocou a hipótese da existência de alguns destes elementos se dever a materiais estranhos à lâmina e que ocupavam pequeníssimas “crateras” na estrutura plana das superfícies. Após uma limpeza cuidada num banho de ultra-sons, que permitiu retirar parte destes depósitos superficiais, foi efectuada nova análise, observando-se um decréscimo dos teores de Al, Si, K e Ca, o que leva a supor que estes elementos não serão parte integrante da matriz, mas antes contaminação do meio onde o artefacto esteve enterrado. Obteve-se, então, a seguinte composição para a placa de ouro:

Au (%)	94,3±0,7	Mn (µg/g)	61±4
Ag (%)	5,5±0,2	Cr (µg/g)	24±6
Fe (%)	0,19±0,01	Ti (µg/g)	338±4
Cu (µg/g)	189±15		



Fig. 1 Lâminas de ouro provenientes dos povoados calcolíticos dos Três Moinhos (a) e de Porto Torrão (b).

2.1.2. Lâmina de ouro proveniente do povoado calcolítico de Porto Torrão

Este artefacto (Fig. 1b) foi encontrado em escavações arqueológicas no povoado pré-histórico de Porto Torrão, próximo de Ferreira do Alentejo (Arnaud, 1993). Na sua análise foi utilizada a mesma técnica da alínea anterior. Os resultados obtidos foram os seguintes (Soares et al., 1996):

Au (%)	88,45±0,26	Ti (µg/g)	645±26
Ag (%)	8,26±0,28	Ca (%)	0,597±0,012
Fe (%)	0,229±0,006	K (%)	0,201±0,004
Cu (µg/g)	869±39	Si (%)	2,23±0,05

Os elementos Ca, K e Si são, muito possivelmente, resultantes de materiais estranhos ao artefacto e provenientes do solo onde a lâmina esteve enterrada, uma vez que, dada a fragilidade aparente do fragmento, não foi efectuada qualquer limpeza previamente à análise.

2.1.3 Discussão

As duas lâminas de ouro atrás referidas são atribuídas aos contextos campaniformes dos dois povoados calcolíticos sul-alentejanos, o que está de acordo com o que é conhecido sobre as primeiras manifestações da metalurgia daquele metal nobre. Como é sabido, os primeiros objectos manufacturados nesse metal foram-no fazendo uso de ouro nativo que, através de martelamento, era reduzido a folhas, por vezes bastante finas. Os artefactos assim produzidos surgem associados ao denominado complexo campaniforme.

As análises de artefactos de ouro, com essa atribuição cultural e provenientes do sul do país (a sul do Tejo), efectuadas pelos investigadores de Stuttgart, apresentam (ver Quadro I) baixas concentrações em prata e concentrações vestigiais em cobre.

Quadro I. Análise de artefactos de ouro calcolíticos por espectroscopia óptica de emissão (Hartmann, 1982).

Proveniência	Artefacto	N.º de análise (Au -)	Ag (%)	Cu (%)	Sn (%)
Quinta do Anjo (Palmela)	Conta	2648	ca. 8	ca. 0,04	0,11
	Conta	2649	ca. 7	ca. 0,04	0,12
Gruta artif. 1	Conta	2650	ca. 8	ca. 0,04	0,18
	Espiral	2647	13	ca. 0,03	0,29
Gruta artif. 3	Plaqueta	2651	ca. 10	0,05	0,32
	Plaqueta	2673	ca. 11	0,06	0,020
Alcalar	Banda para aplicação	2654	1	0,13	n.d.
Monumento 4	Lâmina para revestimento	2653	3-5	0,34	n.d.

Quadro II. Análise de artefactos de ouro do Bronze Inicial por espectroscopia óptica de emissão (Hartmann, 1982).

Proveniência	Artefacto	N.º de análise (Au -)	Ag (%)	Cu (%)	Sn (%)
Évora (região)	Diadema	2590	21	0,05	0,013
	Espiral	2588	16	0,14	0,041
	Espiral	2589	16	0,15	0,030
Estremoz (região)	Diadema	2635	ca. 9	0,15	n.d.
		2636	ca. 15	0,14	n.d.
		2637	ca. 17	0,16	n.d.
	Pendente	2638	13	0,01	0,068

Já para o Bronze Inicial, os artefactos que têm sido atribuídos a esta época apresentam uma maior concentração em prata, entre 15 a 20%, continuando o cobre a aparecer em concentrações vestigiais (ver Quadro II).

As duas lâminas de ouro analisadas apresentam, por conseguinte, composições químicas que se integram no grupo das atribuíveis ao Calcolítico campaniforme, muito similares às constantes do Quadro I.

2.2. Rebites em ouro de uma faca de bronze da sepultura de Belmeque

Entre o variado e rico espólio desta sepultura do Bronze do Sudoeste (Fig. 2), encontrada na serra de Belmeque (freg. de Val de Vargo, conc. de Serpa), existe uma faca em bronze (Fig. 2, n.º 4), que apresenta ainda dois rebites em ouro (Schubart, 1975; Soares, 1994). A análise desses rebites por PIXE (Araújo e Alves, 1994) permitiu obter os seguintes resultados:

	<i>Au (%)</i>	<i>Ag (%)</i>	<i>Cu (%)</i>	<i>Fe (µg/g)</i>	<i>Mn (µg/g)</i>
Rebite 1	70,4±0,2	29,1±0,4	0,34±0,01	261±20	65±10
Rebite 2	75,3±0,1	24,3±0,2	0,37±0,01	202±8	91±5

A datação por radiocarbono de um dos dois esqueletos desta sepultura deu o resultado de 3230±60 BP (ICEN-142), o qual convertido em anos de calendário solar, fazendo uso da curva de Stuiver et al. (1998), corresponde aos seguintes intervalos: 1600 – 1430 cal BC (1σ) e 1680 – 1400 cal BC (2σ). Pode, assim, atribuir-se à sepultura de Belmeque uma cronologia dentro do Bronze Pleno.

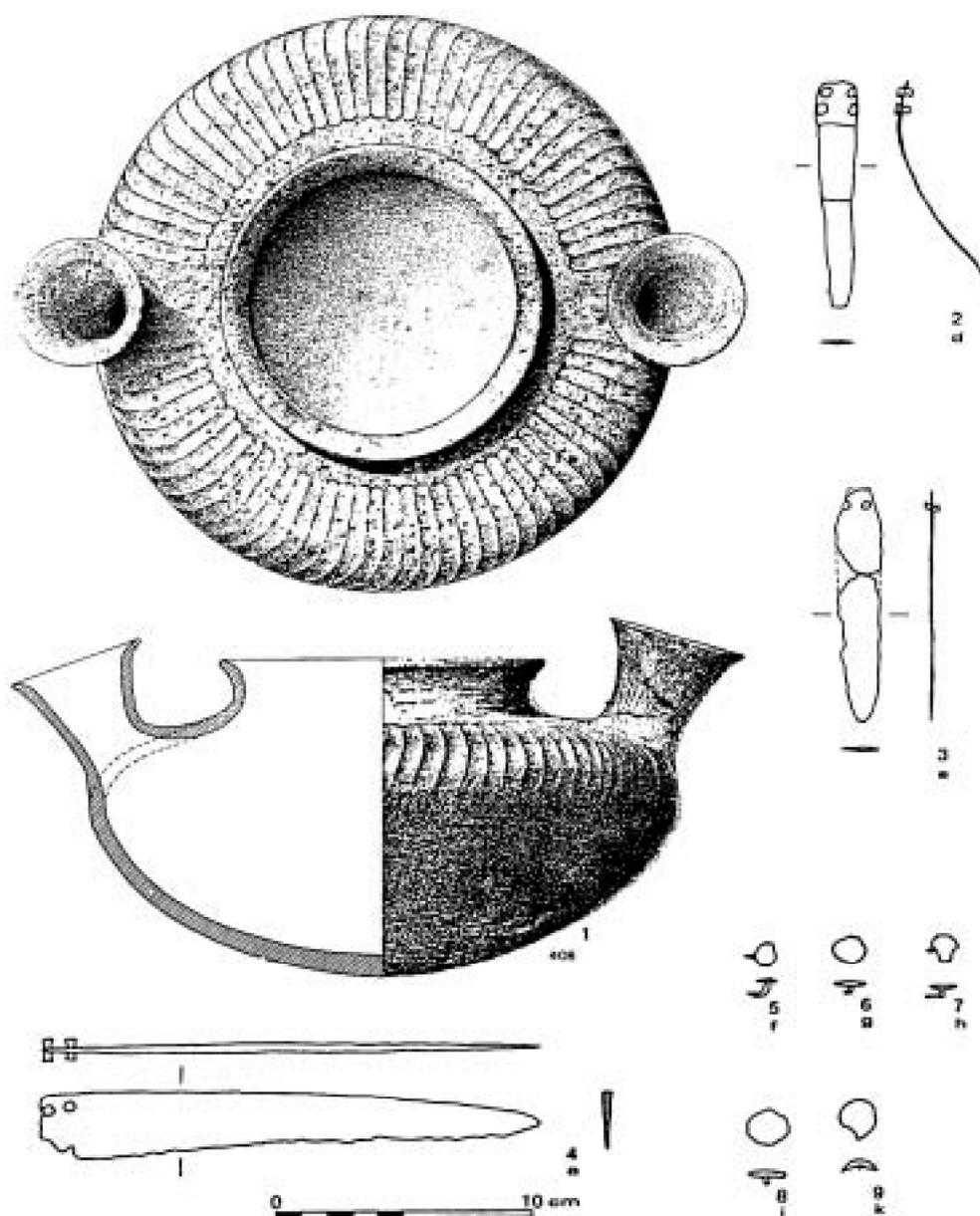


Fig. 2 Dádivas funerárias da sepultura do Bronze do Sudoeste da Herdade de Belmeque (o desenho do vaso de cerâmica é uma reprodução de Schubart, 1975, Tafel 59). O n.º 4 reproduz a faca de bronze com os dois rebites em ouro que foram objecto de análise química.

Os paralelos mais próximos para este tipo de sepultura encontram-se, não no Sudoeste peninsular, mas no Sudeste, na região de Almeria, em estações arqueológicas da Cultura de El Argar, nomeadamente em Fuente Álamo (Schubart et al., 1989), onde a sepultura 95, embora inserida no povoado, se assemelha muito à de Belmeque. Também a composição dos rebites em ouro encontra paralelos na mesma região, no mesmo horizonte cultural. Um objecto de ouro atribuído à Cultura de El Argar, proveniente de Antas (Almeria), tem uma composição de cerca de 25% de Ag e 0,32-0,35% de Cu, não tendo sido detectado Sn (Hartmann, 1982, Au-1795 e Au-1796). Estas composições são típicas de ligas nativas de ouro (de *electrum*).

Ligas com este teor em prata surgem, por vezes, no Bronze Final e na Idade do Ferro, mas como ligas artificiais, em que o aspecto amarelo pálido do *electrum* é eliminado pela adição de alguns por cento de cobre.

Objectos de ouro nativo ou de ligas de ouro e prata do Bronze Pleno, encontrados no sul de Portugal, designadamente no concelho de Serpa como, por exemplo, os artefactos de Vale Viegas e de Vila Nova de S. Bento (Quadro III), têm percentagens de prata menores que 20%, enquanto que o cobre aparece como elemento vestigial (< 1%).

Ligas ternárias de Au, Ag e Cu surgem, como se afirmou atrás, no Bronze Final (Quadro IV), constituindo bons exemplos as jóias da Herdade do Álamo (Moura) e da Herdade das Cortes (Alvito).

Quadro III. Análise de artefactos de ouro do Bronze Pleno por espectroscopia óptica de emissão (Hartmann, 1982).

Proveniência	Artefacto	N.º de análise (Au -)	Ag (%)	Cu (%)	Sn (%)	
V. Nova de S. Bento	Torques	2733	18	0,10	0,36	
Herdade do Castelo Santo António (Avis)	Cadeia de espirais	2705	13	0,31	0,094	
		2706	12	0,04	0,003	
		2707	13	0,05	0,059	
Vale de Viegas (Serpa)	Cadeia de espirais	2626	ca. 14	0,17	0,007	
		2628	ca. 6	0,12	0,061	
		2629	ca. 20	0,11	0,034	
		2630	10-15	0,29	0,010	
		2632	ca. 9	0,09	0,023	
		Cadeia de espirais	2716	ca. 11	0,31	0,067
	2717		ca. 10	0,33	0,070	
	2718		ca. 12	0,10	0,13	
	2719		ca. 8	0,11	0,13	
	2720		ca. 11	0,31	0,063	
	2721		10-15	0,14	0,088	
	2722		ca. 10	0,12	0,077	
	2723		10-15	0,33	0,075	
	2724		ca. 10	0,11	0,12	
	2725		12	0,40	0,086	
	Cadeia de espirais		2697	11	0,35	0,086
			2698	ca. 11	0,17	0,22
		2700	ca. 10	0,13	0,11	
2701		ca. 11	0,15	0,082		
2702		ca. 9	0,12	0,092		
2703		ca. 10	0,15	0,084		
2704		ca. 20	0,25	0,032		
Cadeia de espirais		2594	12	0,25	0,053	
	2595	13	0,26	0,080		

Quadro IV. Análise de jóias de ouro do Bronze Final por espectroscopia óptica de emissão (Hartmann, 1982).

<i>Proveniência</i>	<i>Artefacto</i>	<i>N.º de análise (Au -)</i>	<i>Ag (%)</i>	<i>Cu (%)</i>	<i>Sn (%)</i>
Herdade do Álamo (Sobral da Adiça, Moura)	Colar	2731	ca. 25	4,3	0,21
	Colar	2729	ca. 19	4,4	0,11
	Bracelete	2715	ca. 13	5,0	0,23
	Bracelete	2730	ca. 20	3,1	0,17
Alentejo (região)	Colar	2726	14	2,6	0,27
	Colar	2728	21	0,30	0,22
	Colar	2727	15	2,1	0,47
Colos (Odemira)	Bracelete	2759	11	ca. 0,01	0,11
	Bracelete	2798	15	0,26	0,24
	Bracelete	2760	14	ca. 0,02	0,75
	Bracelete	2797	9	ca. 0,04	0,060
	Bracelete	2736	11	ca. 0,04	0,13
Redondo (Évora)	Bracelete	2672	14	3,5	0,36
Urro (Portalegre)	Bracelete	2741	13	1,2	0,20
Santo António (Arraiolos)	Bracelete	2658	13	1,2	0,17
Herdade das Cortes (Alvito)	Bracelete	2659	36	3,6	0,11
	Bracelete	2660	25	3,2	0,23
	Bracelete	2661	30	3,6	0,11
Aljustrel	Bracelete	2739	14	0,33	0,20
Torre Vã (Ourique)	Bracelete	2765	ca. 20	1,2	0,011
	Bracelete	2766	ca. 20	1,5	0,007

A composição química dos rebites da faca da sepultura de Belmeque é, pois, estranha às composições habituais dos artefactos de ouro do Sudoeste com aquela cronologia, constituindo mais um elemento a acentuar o carácter exógeno, quer da arquitectura, quer do espólio, daquela sepultura.

2.3. Torques da região de Chaves

O torques (Fig. 3), manufacturado numa liga de ouro, é constituído por um aro maciço, cujos extremos estariam soldados a dois terminais ocos, em dupla escócia (Alves, Araújo e Soares, 2002). O torques, quando foi examinado, encontrava-se decomposto nos seus três elementos básicos (aro e terminais), devido às uniões aro-terminal estarem dessoldadas. O MNA desejava saber a composição da liga ou ligas metálicas constituintes dos diversos elementos do torques, bem como o tipo de solda utilizado na união dos terminais ao aro e se teria sido realizada recentemente alguma soldadura na jóia (o torque havia sido comprado recentemente pelo MNA a uma herdeira de um ourives de Chaves, em cuja posse tinha permanecido por algumas dezenas de anos).

Na análise química do torques foram utilizados os dois métodos de análise não-destrutiva, multielementar, já referidos: a espectrometria de fluorescência de raios-X, dispersiva de energias (EDXRF), e a emissão de raios-X induzida por partículas carregadas (PIXE).

Através da utilização da EDXRF obtiveram-se os resultados do Quadro V, tendo-se detectado ainda a presença de Sn como elemento vestigial.

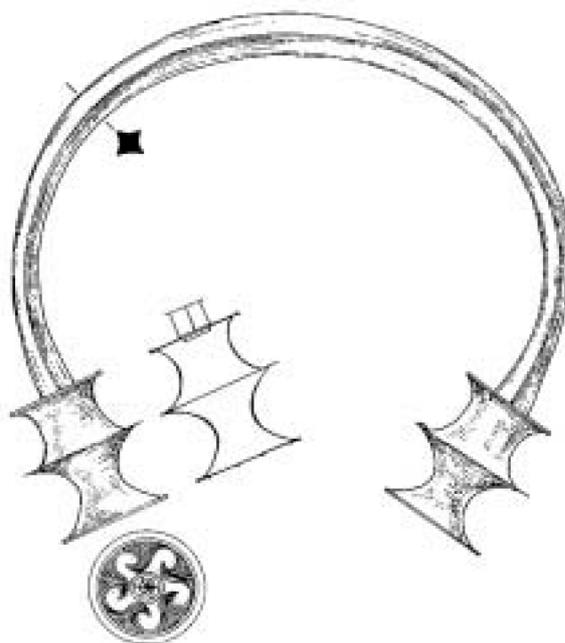


Fig. 3 Desenho do torques da região de Chaves, com pormenores da decoração e do sistema de encaixe do terminal (des. de Maria Helena Figueiredo).

Quadro V. Composição química das ligas metálicas correspondentes aos diversos elementos do torques (determinada por EDXRF).			
	<i>Au (%)</i>	<i>Ag (%)</i>	<i>Cu (%)</i>
Terminal 1	73,4	25,6	1,0
Terminal 2	73,2	25,7	1,0
Aro (zona 1)	72,0	26,3	1,8
Aro (zona 2)	71,6	26,7	1,7

Quadro VI. Valores de concentração obtidos por PIXE nos vários pontos de análise e em cada um dos terminais do torques.										
<i>TERMINAL 1</i>					<i>TERMINAL 2</i>					
<i>Posição (cm)</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Posição (cm)</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	
4,90	0,05	0,3	24,8	74,9	4,50	0,06	0,4	22,0	77,5	
4,95	0,06	0,6	25,9	73,4	4,90	0,15	0,5	21,7	77,7	
5,00	0,06	0,2	26,1	73,6	5,00	0,12	0,5	21,3	78,0	
5,05	0,07	0,4	26,5	73,0	5,10	0,14	0,6	22,4	76,8	
5,10	0,05	0,5	27,2	72,3	5,20	0,38	0,8	22,9	76,0	
5,15	0,11	0,4	36,4	63,2	5,30	0,88	1,2	27,0	71,0	
5,20	0,18	2,7	40,4	56,7	5,40		12,7	35,0	52,3	
5,25	0,06	11,9	22,5	65,5	5,45	0,03	13,8	28,8	57,3	
5,30	0,11	12,8	26,7	60,4	6,10	0,03	13,7	39,0	47,3	
6,10	0,05	17,9	22,5	59,5	6,15	0,04	10,9	40,0	49,1	
6,15	0,02	15,6	24,6	59,7	6,20	0,08	6,7	35,0	58,3	
6,20	0,04	8,6	40,9	50,5	6,25	0,06	5,8	38,8	55,4	
6,25	0,11	0,7	30,7	68,6	6,30	0,34	0,3	22,8	76,6	
6,30	0,07	0,8	21,4	77,8	6,40	0,09	0,4	22,1	77,4	
6,35	0,05	0,5	22,4	77,1	6,60	0,14	0,4	20,3	79,1	
6,40	0,06	0,4	22,2	77,3						
6,45	0,09	0,5	21,4	78,0						
6,80	0,06	0,9	26,2	72,8						

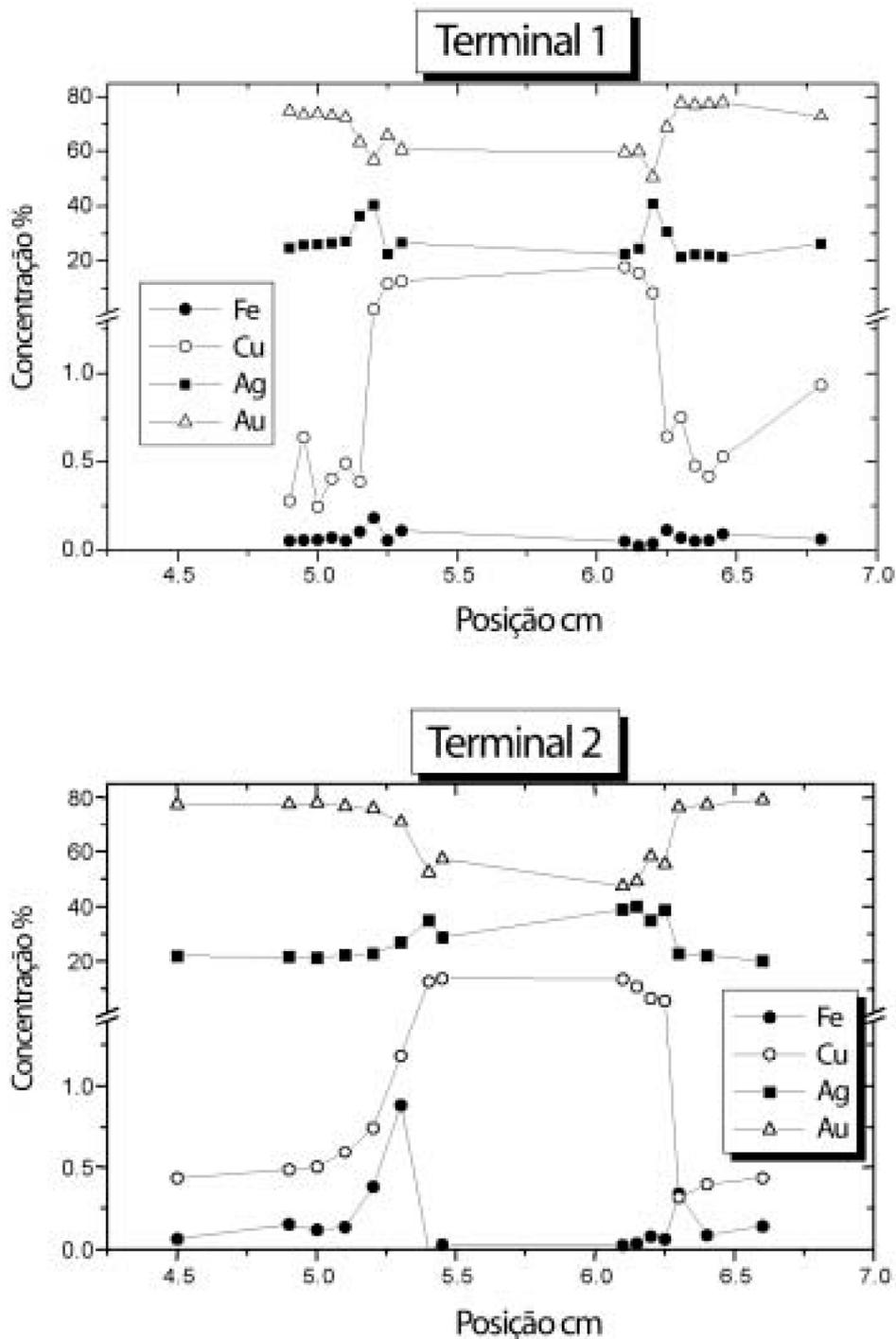


Fig. 4 Representação dos valores de concentração obtidos por PIXE nos vários pontos de análise da superfície proximal de cada um dos terminais. A região central de cada gráfico, com cerca de 10 mm de extensão, corresponde à zona sem material (orifício de encaixe do aro). Os valores absolutos de posição foram definidos arbitrariamente.

Com a técnica PIXE pretendeu-se analisar as zonas de soldadura, as quais eram aparentes nas áreas proximais (planas e com o orifício de encaixe do aro) dos dois terminais do torques. Para isso, sem se proceder previamente a qualquer tratamento ou limpeza das superfícies e utilizando um feixe de prótons de 0,5 mm de diâmetro, foram analisados vários pontos em cada uma das bases dos terminais, procedendo-se ao varrimento dessas áreas proximais ao longo de um diâmetro, em passos de 0,5 mm a 1,0 mm. Os valores de concentrações obtidos estão indicados no Quadro VI e nos gráficos da Fig. 4.

Verifica-se, nas zonas de soldadura, um acréscimo do teor em cobre, que atinge um valor máximo de 18%. O acréscimo em cobre é acompanhado por um acréscimo no teor em prata e diminuição do teor em ouro. O ferro aparece sempre como elemento vestigial, provavelmente devido a contaminação (do solo?). Além destes elementos pesquisou-se igualmente o cádmio, elemento químico cuja presença poderia ser indicadora de uma falsificação da peça ou de uma soldadura moderna (Meeks e Craddock, 1991). No entanto, em nenhum ensaio foi identificado este elemento.

Os resultados obtidos por EDXRF permitem afirmar que os diversos componentes do torques — aro e terminais — foram manufacturados provavelmente numa mesma liga de ouro ternária (Au Ag Cu) de elevada qualidade (ouro de, aproximadamente, 18 quilates). Os desvios observados na composição da liga dos terminais com a medida para o aro podem ser devidos às distintas geometrias de medição para estes componentes do torques.

Poder-se-ia, também, ter calculado a composição da liga com que foram feitos os terminais fazendo uso dos resultados obtidos por PIXE. Ter-se-ia, neste caso, em atenção as composições determinadas para os pontos mais afastados do orifício de encaixe do aro e, por conseguinte, mais afastados da zona de soldadura. É fácil de verificar que os resultados que se obtiveram indicam uma liga com um teor em ouro um pouco mais elevado do que o determinado por EDXRF, enquanto que os teores em Ag e Cu se apresentam mais baixos. Por outro lado, as ligas metálicas dos terminais seriam ligeiramente diferentes entre si. As explicações para estes factos residem em duas ordens de razões. Por um lado, a espessura da superfície examinada por cada uma das técnicas, EDXRF e PIXE, é diferente conforme já referido. Por outro, o torques esteve enterrado durante mais de dois mil anos, além de que as bases dos terminais, onde se procedeu à soldadura, terão sofrido tratamentos térmicos mais severos que outras partes dos terminais. Estes factos, conducentes a fenómenos de oxidação superficial, produzem um enriquecimento, também superficial, no elemento mais nobre (Au) e daí a variabilidade dos resultados obtidos por PIXE, bem como os valores mais elevados para os teores em Au obtidos por esta técnica.

Como se referiu atrás, as ligas identificadas na constituição do torques são de elevada qualidade, isto é, são facilmente trabalháveis, suportando bem quaisquer esforços de punção, laminação, etc. A composição das ligas pode ser, em princípio, indicadora do grau de domínio e desenvolvimento tecnológico da comunidade que as produziu. No entanto, uma primeira questão se coloca — saber se se está perante uma liga natural ou artificial. O ouro nativo apresenta, além da prata, pequenas quantidades de cobre, que não ultrapassam, normalmente, concentrações de 1,5% (Hartmann, 1979). As excepções conhecidas são constituídas por ouros nativos provenientes do Norte de Itália, da Checoslováquia e da Alemanha, onde a concentração do Cu pode atingir os 3,5% (Monteiro e Rovira, 1991). Para a Península Ibérica, embora existam muito poucas análises de ouro nativo, poderá afirmar-se que, neste, o teor em Cu não ultrapassará o 1%, enquanto o da prata não ultrapassará os 25% (Monteiro e Rovira, 1991). Ora, as composições determinadas para o torques colocam as ligas metálicas, de que é constituído, nesse limiar do que ainda poderemos considerar como ouro nativo. É de referir, também, que a iden-

tificação de vestígios de estanho no torques poderá ser indicativo de uma origem aluvionar para o ouro utilizado na manufactura deste artefacto. Mais análises e um melhor e maior conhecimento das composições das jóias de ouro pré e proto-históricas peninsulares poderão esclarecer, no futuro, estas questões.

Por outro lado, do que já se conhece da ourivesaria proto-histórica peninsular ressalta uma diferente concepção da mesma entre o noroeste, por um lado, e o centro e o sul, com elevada influência mediterrânica, por outro. Esta diferente concepção revela-se, entre outros factores de ordem tipológica e estilística, pela própria composição química das ligas de ouro. Enquanto que no noroeste peninsular predominam ligas de ouro com teores de prata superiores a 20% (mais de 70% dos objectos analisados), na área mediterrânica o panorama é completamente diferente – apenas cerca de 10% das ligas têm um teor de prata superior a 20%, enquanto que 70% delas têm uma percentagem de prata inferior a 10% (Monteiro e Rovira, 1991). Pode, pois, afirmar-se que as composições das ligas de ouro constituintes do torques em estudo se integram plenamente naquilo que é o mais vulgar para o Noroeste peninsular.

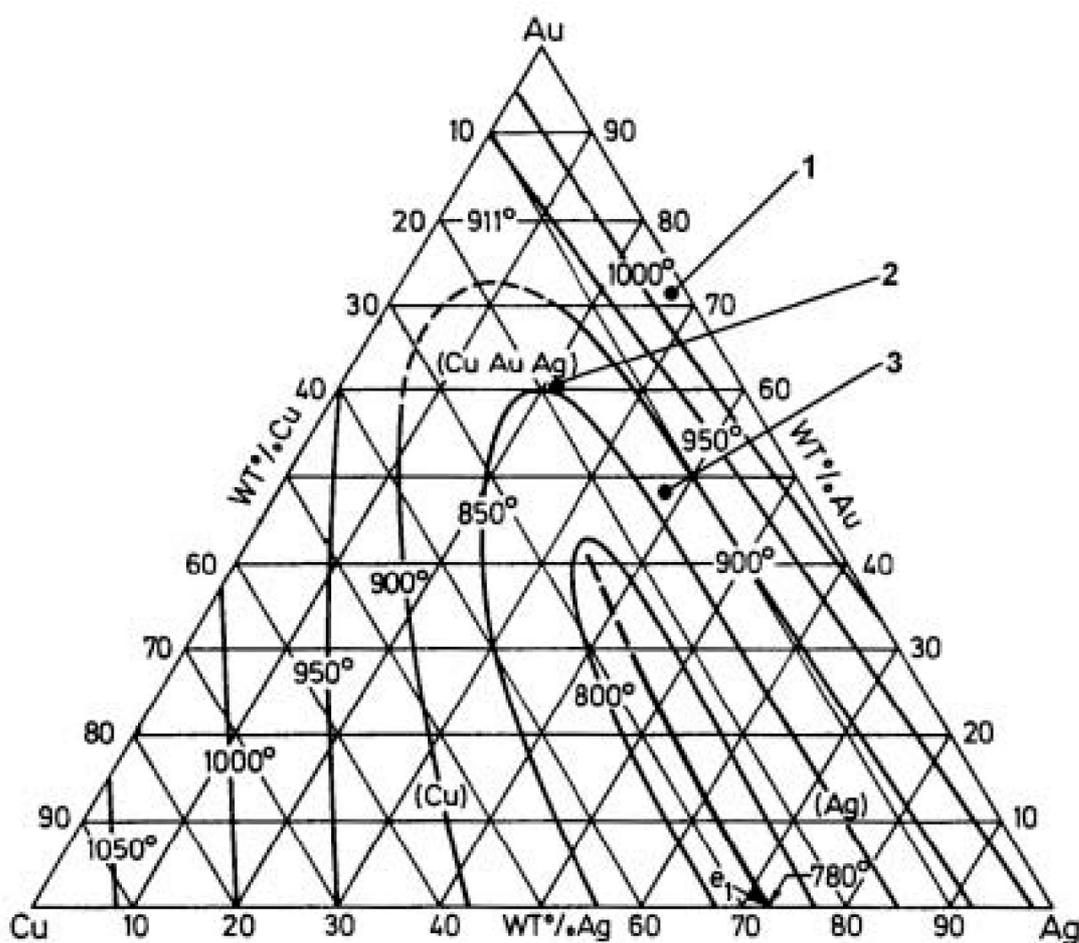


Fig. 5 Diagrama de fases ternário da liga Au Ag Cu. Indica-se a composição do torques (ponto 1), bem como a da liga (solda) nas posições 6.10 (ver Quadro VI) dos Terminais 1 e 2 (pontos 2 e 3, respectivamente).

Do Quadro VI (e da Fig. 4) ressalta o facto de que, junto ao orifício de encaixe do aro, se dá uma diminuição do teor em Au, com o correspondente aumento dos teores em Ag e Cu. Para se interpretar o conjunto de resultados obtidos por PIXE, deverá ter-se em conta o diagrama de fases ternário (Au/Ag/Cu) representado na Fig. 5. O ponto 1, nesse diagrama, corresponde à composição química da liga de que são constituídos os terminais; poderá concluir-se que o ponto de fusão dessa liga será de cerca de 1020°C. O ponto 2, correspondente à composição da liga na posição 6.10 no Terminal 1 (ver Quadro VI), leva a concluir que o ponto de fusão dessa liga será de cerca de 850°C. Por sua vez, o ponto 3, correspondente à composição da liga na posição 6.10 no Terminal 2 (ver Quadro VI) indica um ponto de fusão também próximo de 850°C (ligeiramente superior).

Algumas conclusões se poderão desde já retirar. A primeira é a de que foi utilizada como solda uma liga ternária de Au/Ag/Cu. A segunda, tendo em atenção o diagrama de fases e os valores determinados por PIXE para o Cu nos diversos pontos dos terminais, é de que é de admitir que a solda, que logicamente deveria ser idêntica para os dois terminais, tivesse um ponto de fusão de 850°C. A heterogeneidade observada entre a composição química dos vestígios de soldadura no Terminal 1 e no 2 deverá ser explicável pelos ciclos térmicos que aquelas áreas dos terminais sofreram e que foram acompanhados de processos de difusão e oxidação, tal como Perea (1990) observou nas soldaduras das jóias do sul peninsular. Poderemos admitir que a composição determinada na posição 6.10 do Terminal 1 (60% Au / 22% Ag / 18% Cu) é representativa da liga metálica utilizada como solda, composição essa que se aproxima muito da referida na literatura como vulgar na Antiguidade (60% Au / 20% Ag / 20% Cu). Note-se, no entanto, que no Terminal 2 não foi determinada nenhuma composição igual àquela. A explicação poderá ser a referida atrás para as heterogeneidades de composição observadas. Haverá que ter em atenção, também, que o arrefecimento da soldadura até à temperatura ambiente poderá não ter sido suficientemente lento, de tal modo que permitisse a existência de um equilíbrio entre as composições do sólido e do líquido, originando, pelo contrário, precipitados que não estavam em equilíbrio com a fase líquida. Uma análise metalográfica seria importante para resolver estas questões que se colocam na interpretação dos resultados obtidos por PIXE. Mas o excelente estado de conservação do torques torna eticamente desaconselhável a realização dessa análise.

3. Conclusões

Os exemplos atrás apresentados de aplicação da espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e de PIXE a artefactos de ouro pré e proto-históricos demonstram as potencialidades destas técnicas de análise química não-destrutiva e multi-elementar na determinação das composições das ligas de ouro. Conhecendo-se as evoluções regionais ao longo do tempo dessas composições, torna-se possível uma atribuição espacial e temporal a um determinado artefacto que tenha sido analisado com qualquer dessas técnicas. De igual modo é, em muitos casos, possível discriminar falsificações de artefactos verdadeiros. Por fim, a análise de soldas, cuja composição e tecnologia de aplicação também evoluiu com o tempo, pode contribuir quer para fortalecer a atribuição de uma cronologia quer para reforçar ou não o carácter genuíno de um determinado artefacto. Note-se, além disso, que o carácter absolutamente não-destrutivo destas técnicas tornam-nas ideais na análise de objectos museológicos, designadamente para o conhecimento de composições de artefactos previamente a quaisquer operações de conservação e restauro.

NOTAS

- * Instituto Tecnológico e Nuclear
2686-953 Sacavém

BIBLIOGRAFIA

- ALVES, L. C. (1994) - Determinação da composição elementar de um fragmento de placa de ouro encontrado no povoado dos Três Moinhos. In SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F.; CABRAL, J. M. P. - Vestígios da prática de metalurgia em povoados calcolíticos da Bacia do Guadiana, entre o Ardila e o Chança, Apêndice IV. *Arqueologia en el entorno del Bajo Guadiana*. Huelva: Universidad, p. 199-200.
- ALVES, L. C.; ARAÚJO, M. F.; SOARES, A. M. M. (2002) - Estudo de um torques proveniente do noroeste peninsular – aplicação de métodos instrumentais de análise química não destrutivos. *O Arqueólogo Português*. Série IV. Lisboa. 20, p. 115-134.
- ARAÚJO, M. F.; ALVES, L. C. (1994) - Análise por PIXE e XRF de alguns artefactos metálicos do Bronze do Sudoeste. In SOARES, A. M. M. - O Bronze do Sudoeste na Margem Esquerda do Guadiana. As Necrópoles do Concelho de Serpa, Apêndice II. In *Actas das V Jornadas Arqueológicas*. Lisboa: Associação dos Arqueólogos Portugueses. 2º Volume, p. 186-189.
- ARAÚJO, M. F.; ALVES, L. C.; CABRAL, J. M. P. (1993) - Comparison of EDXRF and PIXE in the analysis of ancient gold coins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B 75. North-Holland. p. 450-453.
- ARNAUD, J. M. (1993) - O povoado calcolítico de Porto Torrão (Ferreira do Alentejo): síntese das investigações realizadas. *Vipasca*. Aljustrel. 2, p. 41-60.
- HARTMANN, A. (1970) - *Prähistorische Goldfunde aus Europa*. Studien zu den Anfängen der Metallurgie. 3:1. Berlin: Mann.
- HARTMANN, A. (1982) - *Prähistorische Goldfunde aus Europa*. Studien zu den Anfängen der Metallurgie. 3:2. Berlin: Mann.
- HARTMANN, A. (1979) - Irish and British gold types and their West European counterparts. In RYAN, M., ed. - *The origins of metallurgy in Atlantic Europe: Proceedings of the Fifth Atlantic Colloquium, Dublin, 30th March to 4th April 1978*. Dublin: Stationery Office, p. 215-228.
- JUNGHANS, S.; SANGMEISTER, E.; SCHRÖDER, M. (1960) - *Metallanalysen Kupferzeitlicher und frühbronzezeitlicher Bodenfunden aus Europa*. 1. Berlin: Mann.
- JUNGHANS, S.; SANGMEISTER, E.; SCHRÖDER, M. (1968) - *Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europa*. 2:1-3. Berlin: Mann.
- JUNGHANS, S.; SANGMEISTER, E.; SCHRÖDER, M. (1974) - *Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europa*. 2:4. Berlin: Mann.
- MEEKS, N. D.; CRADDOCK, P. T. (1991) - The detection of cadmium in gold/silver alloys and its alleged occurrence in ancient gold solders. *Archaeometry*. Oxford. 33:1, p. 95-107.
- MONTEIRO, I.; ROVIRA, S. (1991) - El oro y sus aleaciones en el orfebrería prerromana. *Archivo Español de Arqueología*. Madrid. 64, p. 7-21.
- PEREA, A. (1990) - Estudio microscópico y microanalítico de las soldaduras y otros procesos técnicos en la orfebrería prehistórica del Sur de la Península Ibérica. *Trabajos de Prehistoria*. Madrid. 47, p. 103-160.
- SCHUBART, H. (1975) - *Die Kultur der Bronzezeit im Südwesten der Iberischen Halbinsel*. Berlin: De Gruyter (Madrider Forschungen; 9).
- SCHUBART, H.; ARTEAGA, O.; PINGEL, V. (1989) - Fuente Álamo. Vorbericht über die Grabung 1988 in der bronzezeitlichen Höhensiedlung. *Madrider Mitteilungen*. Heidelberg. 30, p. 76-91.
- SOARES, A. M. M. (1992) - O povoado calcolítico dos Três Moinhos (Baleizão, conc. de Beja). Notícia preliminar. *Setúbal Arqueológica*. Setúbal. 9-10, p. 291-314.
- SOARES, A. M. M. (1994) - O Bronze do Sudoeste na Margem Esquerda do Guadiana. As Necrópoles do Concelho de Serpa. In *Actas das V Jornadas Arqueológicas*. Lisboa: Associação dos Arqueólogos Portugueses. 2º Volume, p. 179-197.
- SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F.; ALVES, L.; FERRAZ, M. T. (1996) - Vestígios metalúrgicos em contextos do Calcolítico e da Idade do Bronze no sul de Portugal. In *Miscellanea em Homenagem ao Professor Bairrão Oleiro*. Lisboa: Colibri, p. 553-579.
- SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F.; CABRAL, J. M. P. (1994) - Vestígios da prática de metalurgia em povoados calcolíticos da Bacia do Guadiana, entre o Ardila e o Chança. In *Arqueologia en el entorno del Bajo Guadiana*. Huelva: Universidad, p. 165-200.
- STUIVER, M.; REIMER, P. J.; BARD, E.; BECK, J. W.; BURR, G. S.; HUGHEN, K. A.; KROMER, B.; McCORMAC, G.; van der PLICHT, J.; SPURK, M. (1998) - INTCALB98 radiocarbon age calibration 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon*. Tucson. 40:3, p. 1041-1083.