

SEPARATA DE «SETÚBAL ARQUEOLÓGICA»

Vol. V, 1979

**Análise por fluorescência de Raios X
de peças de cobre do Castro de Leceia**

*por F. BRAGANÇA GIL, GASPAR FERREIRA
e JOÃO CARDOSO*

MUSEU DE ARQUEOLOGIA E ETNOGRAFIA
DO DISTRITO DE SETÚBAL

1979

ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DE PEÇAS DE COBRE DO CASTRO DE LECEIA

F. Bragança GIL (*), Gaspar FERREIRA (*) e João CARDOSO (**)

1. INTRODUÇÃO

Os artefactos pré-históricos de cobre têm, desde há muito, despertado a atenção dos estudiosos. No que respeita à Península Ibérica, desde 1880 que José Vilanova procurou demonstrar a existência de uma Idade do Cobre precedendo a época do Bronze, no que foi vivamente combatido por diversas autoridades, como E. Chantre e Mortillet (Cf. A. do Paço, 1955).

Entre nós, as análises de Alfredo Bensaúde (1892) confirmaram, no que respeita ao território português, as afirmações de Vilanova e, quase simultaneamente, Estácio da Veiga (1889) admitia a existência de uma Idade do Cobre, situada entre o Neolítico e o Bronze. As suas conclusões baseavam-se nas análises dos instrumentos metálicos que encontrou sobretudo em Alcalar, tendo verificado que eles eram constituídos por cobre praticamente puro ou com impurezas diferentes do estanho. O bronze — liga intencional de cobre e estanho — só teria começado a ser utilizado na Península com a cultura de El Argar (O. da Veiga Ferreira et al., 1956).

Presentemente, como já o fez notar Afonso do Paço em 1955, (...) «a ninguém oferece dúvida a existência de um fáceis de cobre peninsular dentro do Bronze europeu». Mais recentemente (1970), O. da Veiga Ferreira discutiu largamente este problema e apresentou uma bibliografia dos trabalhos publicados até então, relacionados com este tema. Segundo este autor, o Castro de Vila Nova de S. Pedro, estudado por Eugénio Jalhay e Afonso do Paço, constitui a estação arqueológica basilar para o estudo da metalurgia pré-histórica do cobre no nosso País, apesar das numerosas

(*) Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa, Av. Prof. Gama Pinto n.º 2, 1699 Lisboa — Codex.

(**) Laboratório Nacional de Engenharia Civil — Lisboa.

peças de outras proveniências, como diversos monumentos funerários e estações da cultura do vaso campaniforme.

*
* *
*

Muito se tem discutido acerca da técnica utilizada pelos primeiros metalurgistas ibéricos do cobre, em particular se os traços de outros elementos revelados nas análises dos instrumentos que os evidenciam — em particular o arsénio — foram deliberadamente introduzidos, ou constituem impurezas da matéria prima que utilizaram. Assim, Monteagudo (1965) considera que as peças feitas com o impropriamente chamado «cobre arsenical» tiveram como matéria prima cobre com impurezas de arsénio que, em minérios portugueses, chega a atingir 4%. O mesmo autor admite, contudo, que as peças de cobre em que o arsénio se apresenta com percentagens de 5 - 6% teriam sido realizadas a partir de uma liga intencionalmente feita pelo homem. Também H. Savory (1969) considera que «a tecnologia do cobre arsenical perdurou na Ibéria por muitos séculos, e o carácter de certos instrumentos millarenses mostra que, nesta fase, a exploração dos minérios ibéricos se destinava principalmente a clientes locais e não para exportar, como acontecera, decerto, nos tempos das mais antigas **tholoi** e dos túmulos escavados na rocha».

Lembremos ainda a judiciosa observação de E. Sangmeister (1960) a este respeito: «Ningún mineral produce cobre puro sino que todo cobre está mezclado en diferentes proporciones com otros minerales, principalmente arsénico, antimonio, plata, níquel y bismuto».

2. ANÁLISE DOS OBJECTOS DE COBRE E DE BRONZE

Ainda está por fazer, de uma forma generalizada, a distinção clara entre os objectos de cobre e os de bronze, não só entre nós mas igualmente em relação a numerosas colecções dos museus de todo o mundo (J. D. Muhly, 1973). Uma tal distinção é, contudo, de crucial importância para uma definição e delimitação correctas das culturas que se sucederam — ou se sobrepuseram — ao longo da evolução da humanidade.

Diversas tentativas têm sido levadas a efeito no sentido de uma classificação das peças baseadas na análise dos elementos contidos nos minérios utilizados. Tem-se assim procurado relacionar as peças com os jazigos de onde proveio a matéria prima de que foram feitas (J. Briard, 1977). As variações locais de composição de um dado minério constitui, porém, uma grande dificuldade para que esse objectivo seja atingi-

do. Também a relação dos artefactos com a oficina de fundição de que eventualmente tenham saído se torna difícil, pelas fortes variações de composição que se observam entre objectos de igual proveniência e até numa mesma peça. Como exemplo disto, indiquemos um bronze romano do século I D. C., «Medusa di Nemi», cuja análise qualitativa revelou ser constituída por uma liga de cobre, estanho e chumbo. Contudo, uma colheita de amostras realizada em quatro pontos distintos da peça, revelou variações no cobre entre 76,7% e 85,3%, no estanho entre 12,7% e 19,5% e no chumbo entre 1,9% e 3,8% (S. J. Fleming, 1975). Isto mostra como poderão ser falaciosas as análises quantitativas — apresentadas, por vezes com grande rigor — realizadas sobre uma única amostra extraída de uma determinada peça. Como a extracção de amostras danifica, por pouco que seja, o objecto estudado, o problema é de difícil solução, atendendo à compreensível oposição de conservadores de museu e de coleccionadores a uma alteração das peças à sua guarda.

Até muito recentemente, a composição dos materiais arqueológicos era determinada a partir de análises químicas ou por espectrografia de emissão, usando-se também a difracção de raios X para identificação dos elementos constituintes. Presentemente, a par destes métodos, utiliza-se a fluorescência de raios X, através da qual se detectam e identificam as radiações X características daqueles elementos, excitados pela acção de uma radiação exterior (X, gama ou um feixe de partículas electricamente carregadas) de energia conveniente. Esta técnica, cujo fundamento é conhecido desde há muito, só se tornou de utilidade prática para o fim que estamos tratando, com os modernos detectores de semicondutores (silício-lítio e germânio hiperpuro) para radiações X e gama, cuja resolução permite separar as riscas características dos elementos que interessam (cf., por exemplo, R. Woldseth, 1973). Com a análise por fluorescência de raios X, consegue-se uma identificação dos elementos existentes sem qualquer extracção de amostra, podendo a análise ser realizada a partir da totalidade da peça, sem qualquer dano para esta. É, assim, possível efectuar determinações em diversos locais de um mesmo objecto, de modo a observar eventuais variações de composição. Uma análise quantitativa com rigor aceitável exige, contudo, em geral, uma limpeza da peça, sendo também ainda conveniente a utilização de padrões. Subsistem, contudo, diversas dificuldades no que respeita à interpretação das variações de composição presentes num mesmo objecto, bem como da sua possível evolução no decurso do tempo.

Entretanto, é ainda interessante, como acima se fez notar, estabelecer claramente a distinção entre os objectos de cobre e de bronze, bem como determinar as impurezas que, em quantidades muito pequenas, se encontram neles presentes. Isso pode ser realizado, com grande simplicidade, a partir de análises qualitativas por fluorescência de raios X. É o que temos procurado realizar, tarefa agora concretizada em peças do castro de Leceia (Estremadura, Portugal) a seguir descritas.

3. DESCRIÇÃO DAS PEÇAS

Os objectos analisados pertencem à colecção de Brée respeitante ao castro de Leceia. Agradecemos as facilidades concedidas por M.^{me} de Brée, para o seu estudo, assim como ao Dr. F. Barriga, as macrofotografias das Estampas I e II, realizadas na F. C. L.

3.1 — Machado (fig. 1)

Machado plano, de contorno levemente sub-trapezoidal e secção rectangular. O gume foi obtido por martelamento numa das faces. A extremidade oposta apresenta um apêndice martelado e revirado. Encontra-se fortemente oxidado e, em parte, coberto por uma camada terrosa. A análise realizou-se numa pequena zona do referido apêndice. O gume apresenta sinais de utilização (Estampa I).

Características físicas:

— comprimento total (sem a dobra)	:	108,4 mm
— largura do gume	:	33,1 mm
— largura da parte média	:	25,5 mm
— Largura no talão	:	21,2 mm
— espessura na parte média	:	4,6 mm
— espessura no talão	:	4,3 mm
— massa	:	103,3 g

3.2 — Faca espatulada (fig. 2)

Faca espatulada de gume rectilíneo e extremidade superior arredondada. Base incompleta, apresentando ambos os bordos recurvados, possivelmente de modo a realizarem um espigão destinado ao encabamento da peça, ou um alvado para o mesmo fim. Tem vestígios de dobramento na parte média. Tal como a peça anterior, encontrava-se fortemente oxidada e em parte coberta por materiais terrosos. Uma região limpa, na sua parte média — onde incidiu a análise — evidenciou, pela macrofotografia, nítidos sinais de uso, constituídos por estrias de fricção. (Estampa II)

Características físicas:

— Comprimento total	:	109,0 mm
— Largura máxima	:	33,9 mm
— Espessura máxima	:	1,3 mm

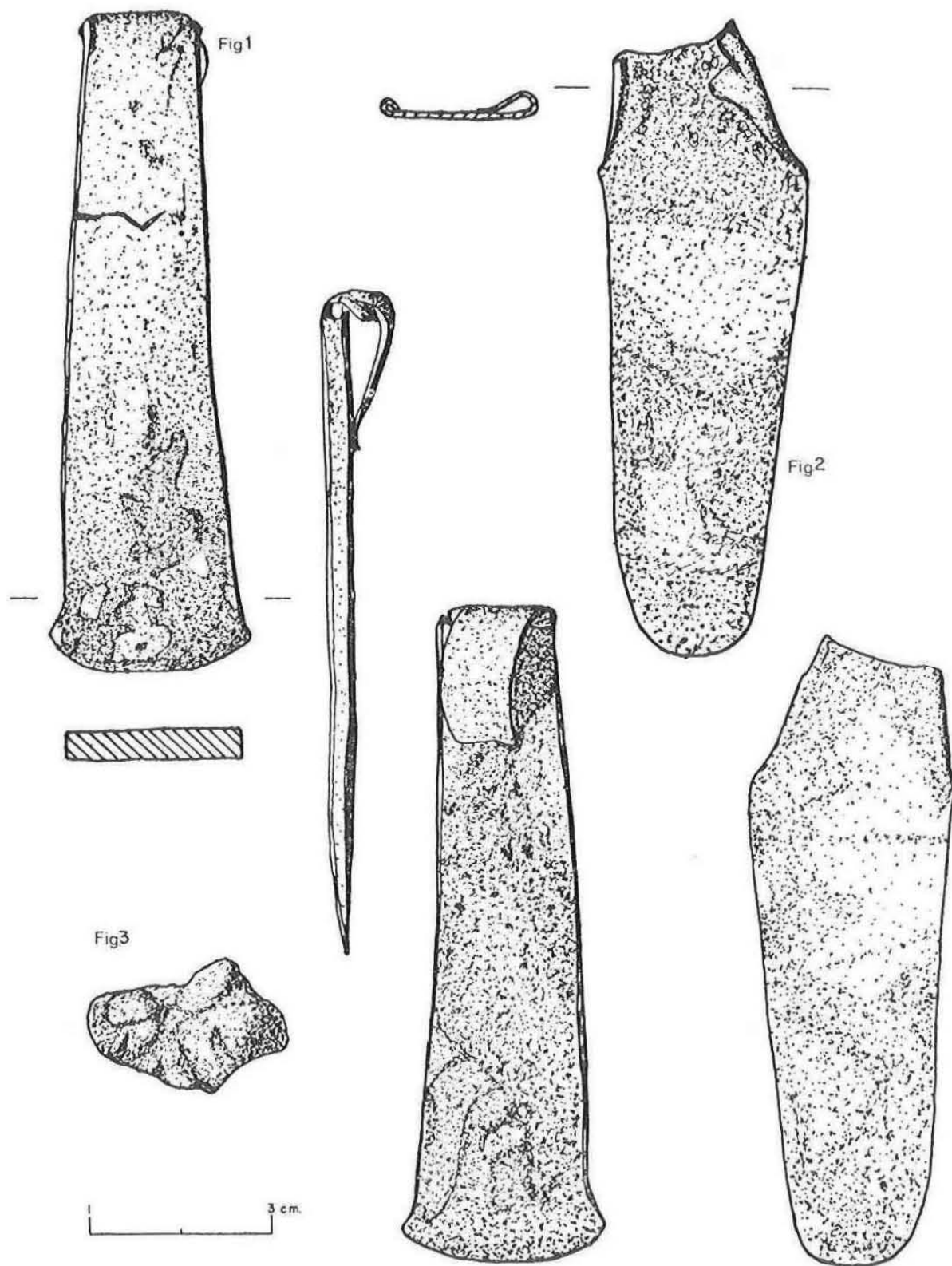


Fig. 1: Machado plano; fig. 2: faca espatulada; fig. 3: escória

— Diâmetro da extremidade arredondada	:	22,4 mm
— Massa	:	24,0 g

3.3 — Escória de fundição (fig. 3)

Escória de fundição com vários lóbulos elipsóides bastante oxidados.

Características físicas:

— Comprimento máximo	:	34 mm
— Largura máxima	:	22 mm
— Espessura máxima	:	13 mm

3.4 — Objecto indeterminado

Placa muito deteriorada e deformada.

Características físicas:

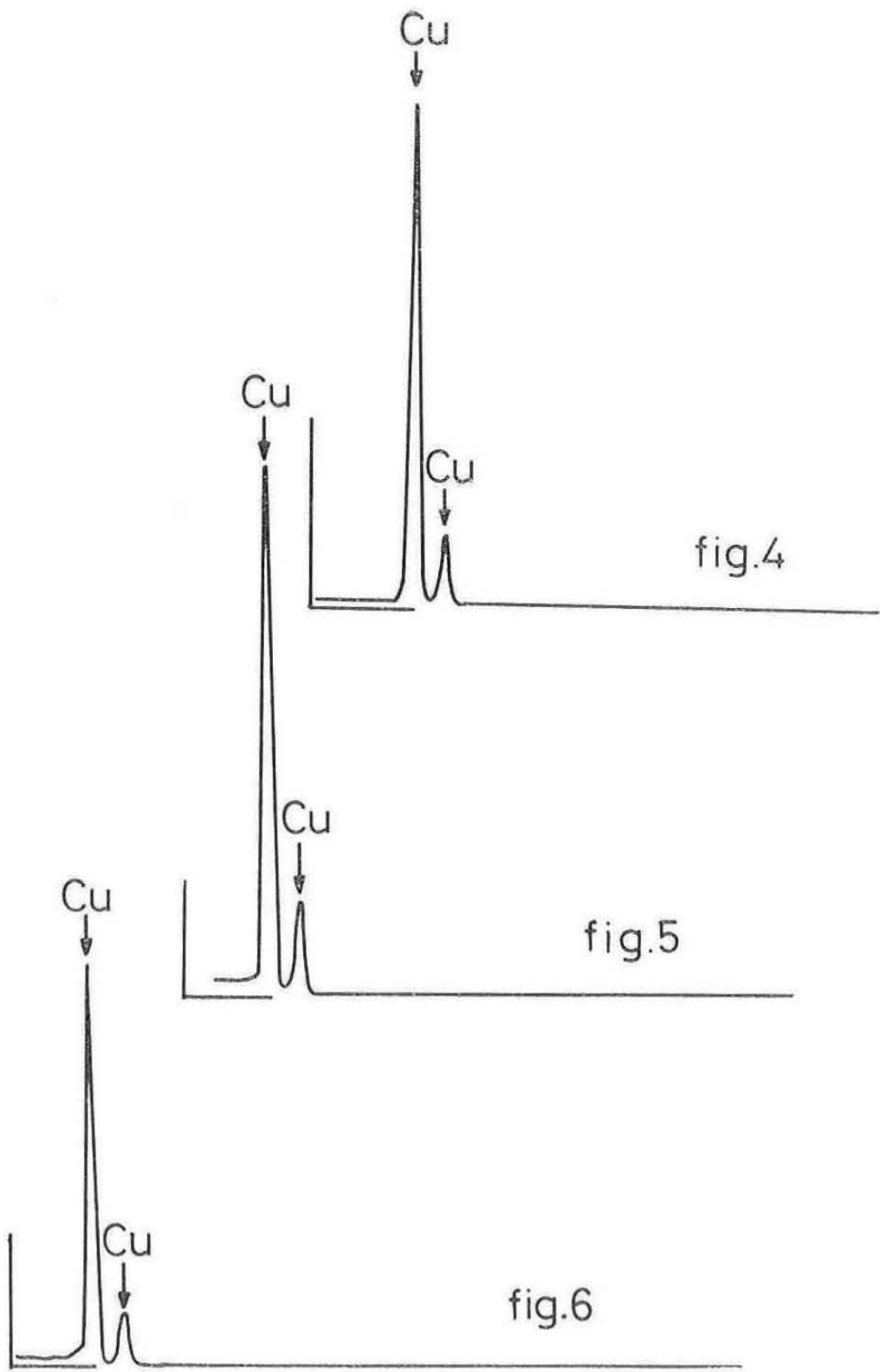
— Comprimento máximo	:	52 mm
— Largura máxima	:	40 mm
— Espessura máxima	:	2 mm

4. ENQUADRAMENTO CULTURAL DAS PEÇAS

Em Leceia, está comprovada a actividade metalúrgica pela presença da escória de fundição, assim como do machado plano, possivelmente fabricado no local, dado não ter sido provavelmente encabado, conforme indica o apêndice revirado da extremidade oposta ao gume. Note-se, contudo, que este apresenta sinais acentuados de uso, como foi revelado pela macrofotografia (Estampa II).

À faca espatulada falta-lhe a extremidade anterior; ela poderá ter sido denteada de ambos os lados — de modo a facilitar a fixação num cabo, como os exemplares de Vila Nova de S. Pedro (A. do Paço et al., 1945), ou apresentaria um espigão obtido por dobramento, como sucede na faca espatulada do castro da Rotura (V. Santos Gonçalves, 1971); como anteriormente se referiu, o dobramento de ambos os bordos, de que se conservam vestígios, poderia ainda ser destinado a um alvado.

Conforme foi mostrado pelo corte de 1959 em Vila Nova de S. Pedro (H. Savory, 1970), a metalurgia do cobre, da qual não encontrou vestígios no nível inferior (horizonte dos «copos canelados») — embora ela já existisse na época, como foi confirmado posteriormente no castro da Rotura (O. da Veiga Ferreira et al., 1970) —



Espectros de fluorescência de raios X:
Fig. 4: machado; fig. 5: faca espatulada; fig. 6: escória

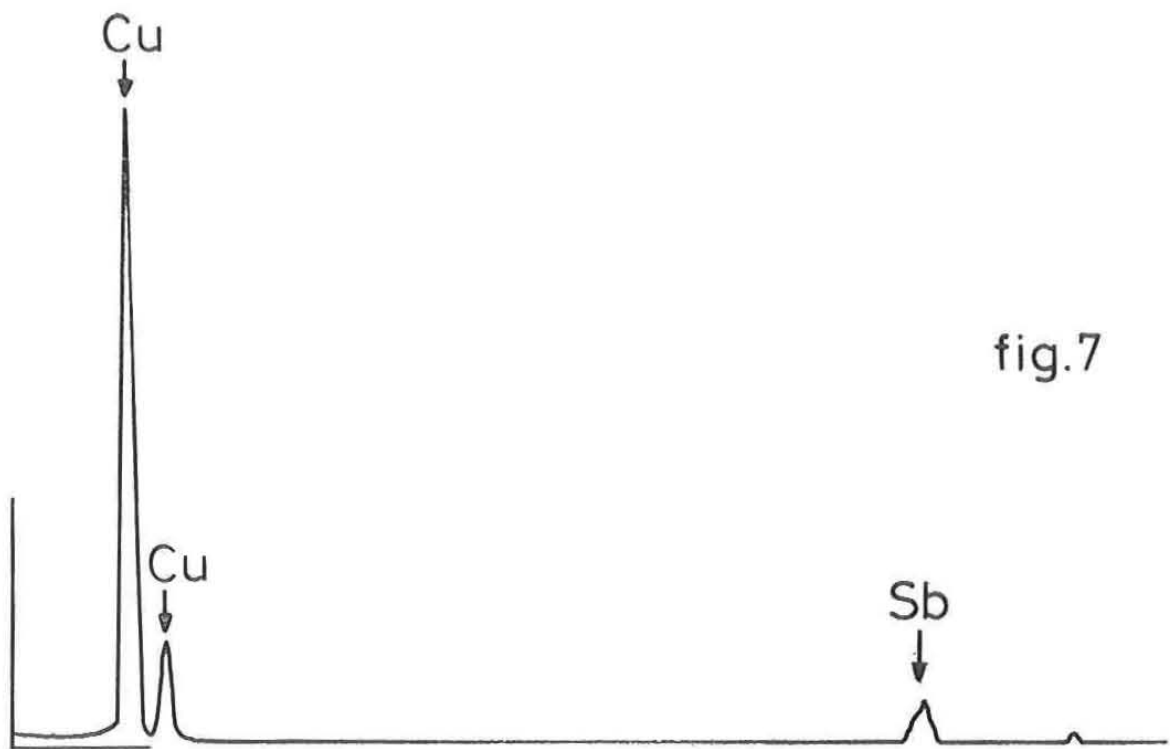


fig.7

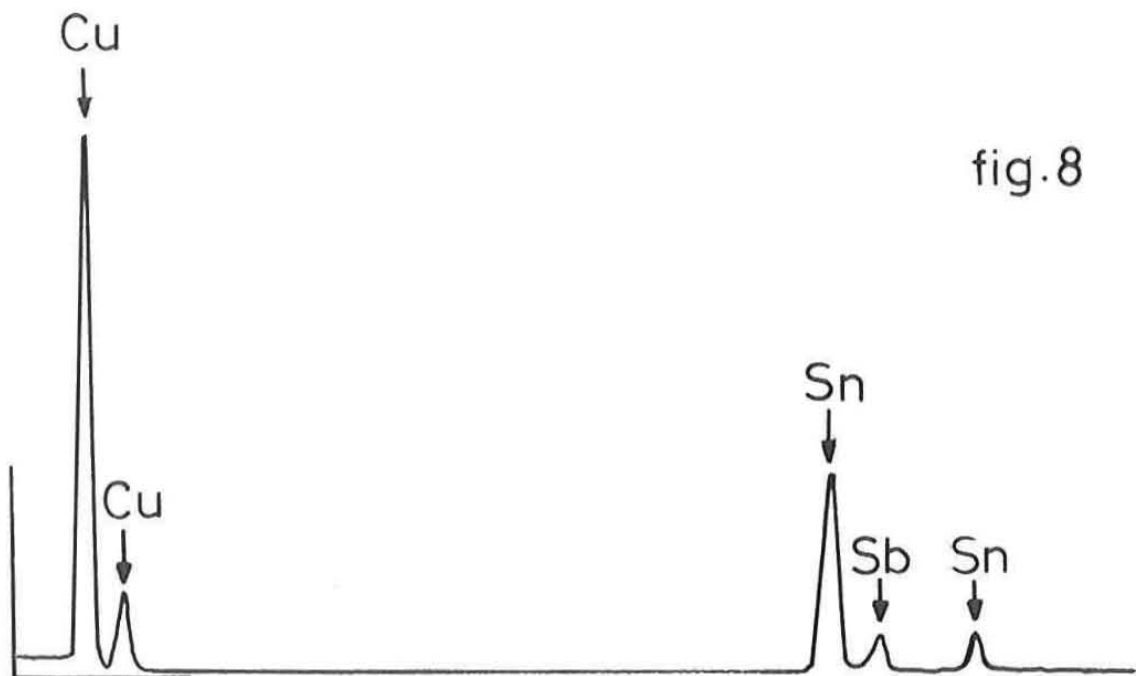
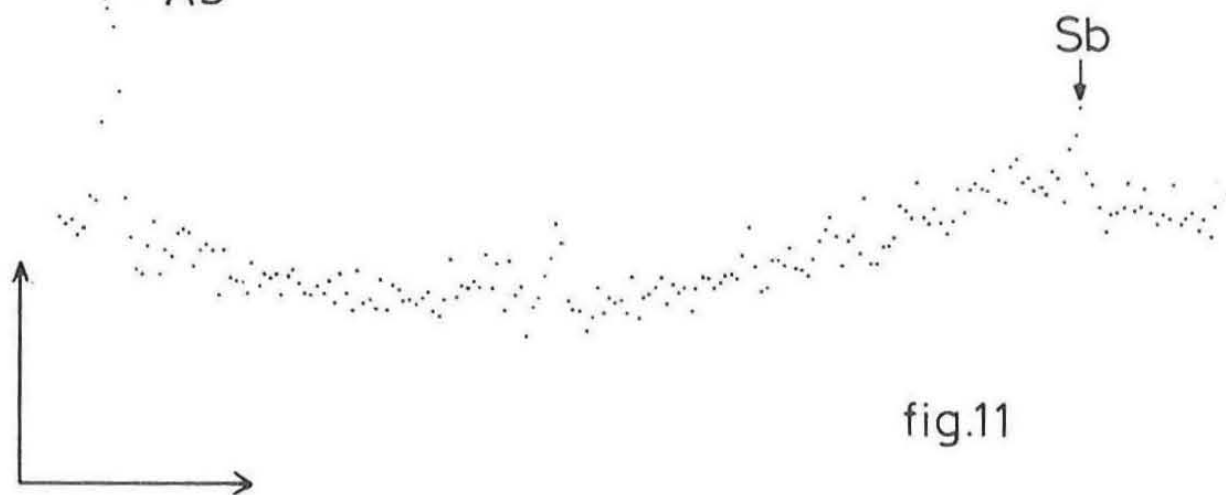
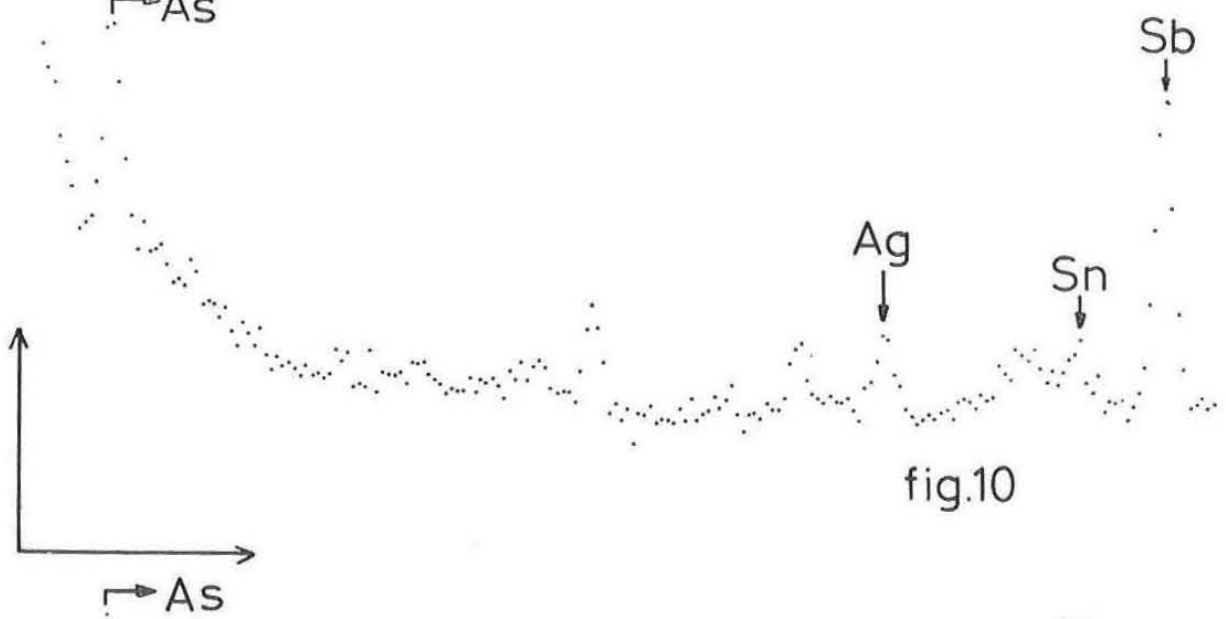
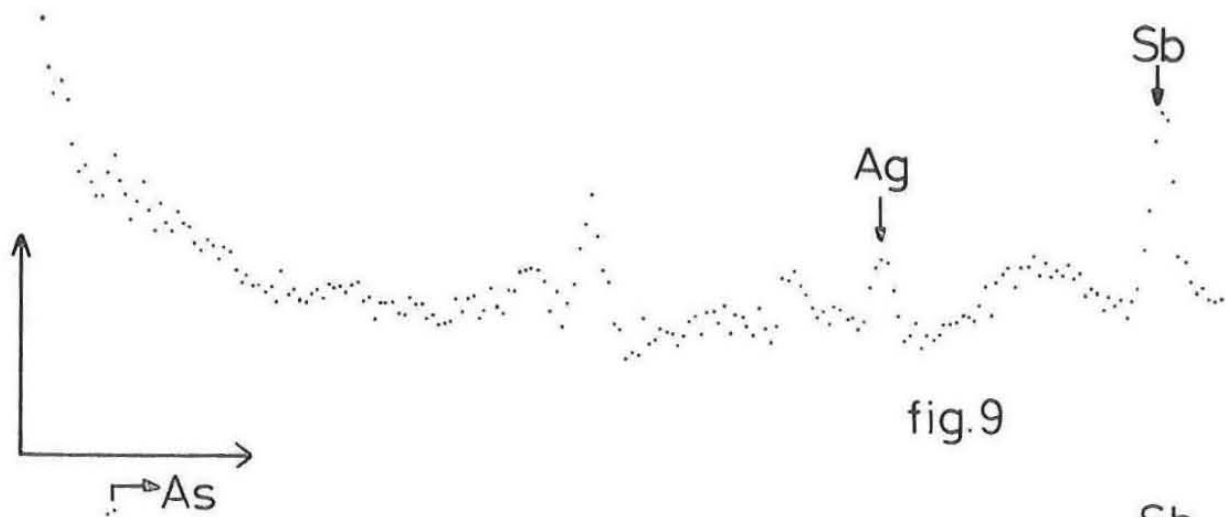


fig.8

Espectros de fluorescência de raios X do objecto indeterminado:

Fig. 7: cobre praticamente puro; fig. 8: presença de estanho em quantidade apreciável.



Espectros de raios X das impurezas presentes:
 Fig. 9: machado; fig. 10: faca espatulada; fig. 11: escória

desenvolveu-se rapidamente no horizonte médio da ocupação, o mesmo acontecendo neste último povoado. Tal prática, encontra-se, aliás, bem documentada, em diversos povoados do baixo Tejo e Sado, pela recolha de escórias de fundição, bem como de fragmentos de crisóis. Em Vila Nova de S. Pedro, sem dúvida um importante centro metalúrgico peninsular da época, chegou-se mesmo a encontrar 13,5 kg de minério (A. do Paço *et al.*, 1945).

Segundo Savory (1969), como atrás se referiu, os produtos metálicos produzidos no 2.º período calcolítico ante-campaniforme, destinaram-se sobretudo a consumo local e já não para exportação, como aconteceria anteriormente.

Os povoados, situados geralmente próximos do litoral ou em locais facilmente atingidos a partir deste (E. Sangmeister, 1975), funcionariam, pelo menos durante um período da sua história, como locais de «armazenagem e manufatura do precioso metal, cuidadosamente defendidos, e que simultaneamente eram o refúgio de um pequeno grupo de homens» (E. Sangmeister, 1975). Entre eles, encontravam-se os artesãos que confeccionavam os artefactos e que, juntamente com os prospectores e navegadores, seriam colonos do Mediterrâneo oriental — para onde os produtos seriam exportados — ou, pelo menos, seus intermediários (V. Leisner *et al.*, 1966). A sua presença manifestar-se-ia ainda pela arquitectura dos circuitos defensivos de certos povoados e ainda por alguns artefactos e matérias-primas, praticamente desconhecidas na Península. De salientar, todavia, que nunca se recolheu qualquer peça que indique ter sido realmente importada. Igualmente, como salientou V. Leisner *et al.* (1966), a designação de «colónia» não deve ser confundida com a noção fenícia ou grega do termo, onde as relações com a pátria-mãe eram directas e contínuas.

5. ANÁLISE DOS OBJECTOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os quatro artefactos anteriormente indicados — machado, faca espatulada, escória de fundição e objecto indeterminado — foram analisados por fluorescência de raios X, utilizando uma instalação de espectrometria gama e X provida de detectores de semicondutores, existente no Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa. Para obter a excitação atómica que dá origem às radiações X características dos elementos presentes nos objectos, utilizou-se uma fonte anelar de ^{241}Am , com a actividade de 100 millicurie, cuja radiação gama emitida se encontrava convenientemente protegida, filtrada e colimada.

Os espectros obtidos com cada peça apresentam os picos característicos dos elementos nela presentes. A área de cada um desses picos é proporcional ao número de fotões X com a energia expressa no eixo das abcissas do espectro, correspondente ao vértice do pico. Assim, debaixo de certas condições e considerando determinados fac-

tores correctivos — cuja discussão transcende o âmbito deste artigo — a área de um pico correspondente a um determinado elemento é proporcional à quantidade em que ele se encontra presente na amostra estudada. Nestas condições, embora não se tenha procurado, por agora, realizar uma análise quantitativa nem sequer semi-quantitativa, aquelas áreas dão uma ideia grosseira das quantidades presentes de cada elemento, sobretudo no que se refere à comparação entre zonas distintas de uma mesma peça ou entre peças diferentes de composição próxima.

Os espectros de raios X das quatro peças analisadas, obtidos pelo método descrito, fornecem as indicações seguintes:

— **Machado**

A figura 4 representa o espectro correspondente a esta peça: ele mostra que o objecto é constituído por cobre praticamente puro. As impurezas presentes, em quantidade mínima, são reveladas por fraquíssimos picos. Uma ampliação conveniente da escala vertical do espectro (fig. 9) — o que corresponde a uma maior sensibilidade da análise — permite identificar aquelas impurezas: trata-se de prata e antimónio.

— **Faca espatulada**

A figura 5 representa o espectro de raios X obtido com este objecto, e a figura 10, a parte correspondente às impurezas presentes, convenientemente ampliada. Também aqui se verifica que a peça é constituída por cobre quase puro, com as mesmas impurezas, além de arsénio e estanho. Note-se ainda que aqui a quantidade presente de antimónio é superior à existente no machado.

— **Escória**

Este objecto foi cortado e polido de modo a obter espectros de fluorescência de raios X, eliminando as alterações superficiais. A figura 6 revela, mais uma vez, tratar-se de cobre com impurezas em quantidades muito pequenas, cujo espectro consta da figura 11. Elas são constituídas, neste caso, apenas por arsénio e antimónio.

— **Objecto indeterminado**

O estudo desta peça, constitui um exemplo das profundas alterações de composição, anteriormente referidas, que podem existir entre locais diferentes de uma mesma peça. Na realidade, a figura 7 exhibe o espectro de fluorescência de raios X de uma das faces deste objecto, que indica ser ele também constituído por cobre praticamente puro. Contudo, o espectro correspondente à face oposta desta mesma peça (Estampa I, fig. 8) revela a presença nítida de estanho o que, a ser considerado por si só, levaria a classificar esta peça como um bronze.

6. CONCLUSÕES

Os ensaios realizados confirmam que a fluorescência de raios X de peças arqueológicas metálicas constitui um método fácil e rápido de identificação dos elementos constituintes, sem necessidade de qualquer colheita de amostra. Por outro lado, verifica-se quanto poderão ser falaciosas determinadas análises que têm sido realizadas — por vezes apresentadas com resultados quantitativos de grande rigor — utilizando apenas uma porção muito limitada da peça em estudo. Na realidade, profundas alterações de composição, por vezes existentes em zonas distintas de um mesmo objecto — como se verifica numa das peças agora estudadas — obriga a que o analista proceda a ensaios que permitam verificar esta eventualidade, bem como — no caso de se tratar de uma análise quantitativa — traduzam uma composição média da peça analisada. Só uma análise não destrutiva, como a fluorescência de raios X, permite uma operação deste tipo.

ABSTRACT

Four pieces of the chalcolithic village of Leceia (Estremadura-Portugal) have been analysed by the method of X-Ray fluorescence and revealed impurities; it is pointed out the fallibility of the conclusions based on this analysis, both in quality and quantity, of a restricted area, given the variation of the alloy composition in distinct zones of the same object.

The pieces were described and fitted in their archeological context.

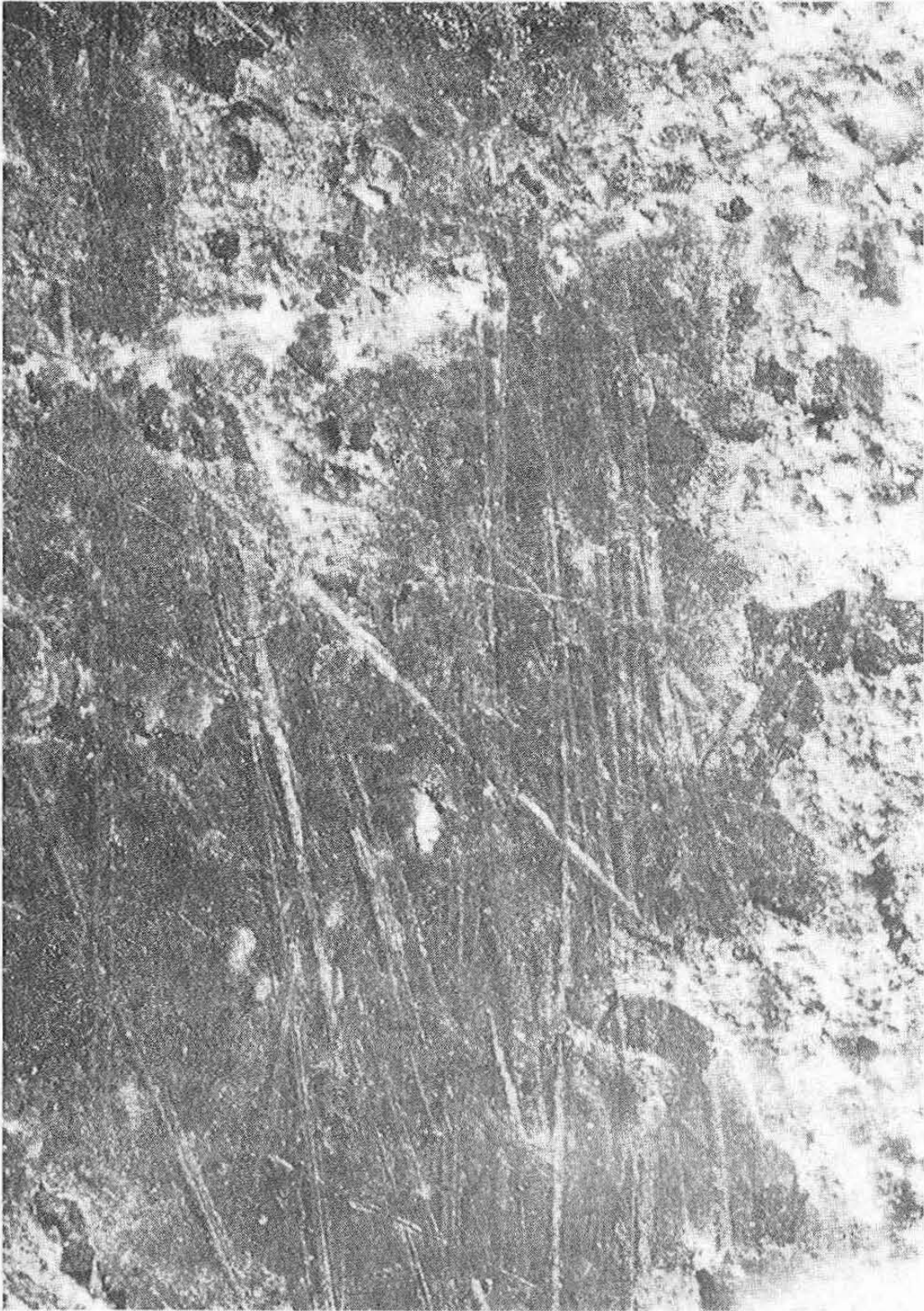
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BENSAÚDE, Alfredo (1892) — *Comun. Com. Trab. Geol. Portugal*, 2, 119.
- BRIARD, J. (1977) — *Recherche*, 8, 717.
- FERREIRA, O. da Veiga (1970) — La métallurgie primitive au Portugal pendant l'époque chalcolithique — *VI Congreso Internacional de Minería*, Léon, 1970, vol. I, pág. 100.
- FERREIRA O. da VEIGA e VIANA Abel (1956) — L'importance du cuivre pé-ninsuler dans les âges du bronze — *Crónica do IV Congresso Internacional de Ciencias Prehistóricas e Protohistóricas* (Madrid, 1954), Zaragoza, pág. 521.
- FERREIRA, O. da Veiga e SILVA, Carlos Tavares (1970) — A estratigrafia do povoado pré histórico da Rotura (Setúbal) nota preliminar — *Actas das I Jornadas Arqueológicas*, Lisboa, vol. II, pág. 203.
- FLEMING, S. (1975) — *Authenticity in Art: The scientific detection of forgery* — Londres, pág. 126.
- GONÇALVES V. Santos (1971) — O castro da Rotura e o Vaso Campaniforme — *Junta Distrital de Setúbal*.
- LEISNER, Vera e SCHUBART, Hermanfrid (1966) — *Madriider Mitteilungen*, 7, 9.
- MONTEAGUDO, Luis (1965) — *Conimbriga*, 4, 13.
- MUHLY, J. D. (1973) — *American Scientist*, 61, 404.
- PAÇO, Afonso do (1955) — *Zephyrus* (Salamanca), 6, 25.

- PAÇO, Afonso do e JALHAY, Eugénio (1945) — El Castro de Vilanova de San Pedro — *Actas y Memorias de la Sociedad Española de Antropología Etnografía y Prehistoria* — Madrid, tomo XX.
- SANGMEISTER, Edward (1960) — *Zephyrus* (Salamanca), **11**, 131.
- SANGMEISTER, Edward (1975) — Neolithikum und Kupferzeit der Iberischen Halbinsel — *Handbuch der Urgeschichte*, Berna, vol. II.
- SAVORY, H. (1969) — Espanha e Portugal, Lisboa, pág. 168.
- SAVORY, (H. 1970) — A section through the innermost rampart at the chalcolithic castro of Vila Nova de S. Pedro, Santarém (1959) — *Actas das I Jornadas Arqueológicas*, Lisboa, vol. II.
- VEIGA, Estácio da (1889) — *Antiguidades Monumentais do Algarve*, vol. III, Lisboa.
- WOLDSETH, R. (1973) — X - Ray energy spectrometry, Burlingame (Califórnia).



Macrofotografias do bordo do machado revelando que ele foi provavelmente utilizado.



Macrofotografia de uma zona da faca espatulada: presença de sulcos revelando utilização da peça.