

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 7 • 1997/1998



CÂMARA MUNICIPAL DE OEIRAS
1997/1998

Volume 7 • 1997/1998 ISSN: 0872-6086

Aceita-se permuta
On prie l'échange
Exchange wanted
Tauschverkehr erwünscht

DEPÓSITO LEGAL N.º 97312/96

Estudos Arqueológicos de Oeiras,
7, Oeiras, Câmara Municipal, 1997/1998, pp. 61-87

ANÁLISES QUÍMICAS NÃO DESTRUTIVAS DO ESPÓLIO METÁLICO DO POVOADO PRÉ-HISTÓRICO DE LECEIA, OEIRAS E SEU SIGNIFICADO NO QUADRO DA INTENSIFICAÇÃO ECONÓMICA CALCOLÍTICA DA ESTREMADURA PORTUGUESA

J. L. Cardoso⁽¹⁾ & M. F. Guerra⁽²⁾

1 - INTRODUÇÃO

O povoado fortificado pré-histórico de Leceia (Oeiras) é, até ao presente, o único, no território português onde se encontra conservado um registo contínuo (ou quase) de ocupações humanas sucessivas, desde o Neolítico final (2.^a metade do IV milénio A.C.) ao final do Calcolítico (cerca 2300/2200 A.C.).

Tal sequência, correspondente a três fases culturais distintas, além da fase campaniforme – a quarta, sem dúvida coexistente com a anterior (CARDOSO & SOARES, 1990/92) – faz deste povoado um elemento precioso para a compreensão da crescente complexificação social, de que irá resultar as primeiras comunidades proto-urbanas da Europa Ocidental e onde a hierarquização social terá sido consequência da especialização das actividades produtivas e transformadoras, nas quais a metalurgia, naturalmente, se inscreve.

Aquela, porém, apenas se encontra documentada no Calcolítico Pleno, correspondente à terceira fase cultural caracterizada no povoado, situável entre cerca de 2600 e 2300 anos A.C. (CARDOSO & SOARES, 1996); no decurso do Calcolítico Inicial, a que corresponde a edificação da imponente fortificação e aos sucessivos rearranjos nela observados entre cerca de 2800 A.C. e 2600 A.C. (SOARES & CARDOSO, 1995), o cobre não era conhecido ou, pelo menos, utilizado no local, facto que vem definitivamente provar a inexistência de qualquer relação causal entre a prática da sua metalurgia e a construção dos imponentes dispositivos defensivos calcolíticos tão bem conhecidos na Estremadura do III milénio A.C. Ao contrário, quando o seu uso se vulgarizou, no decurso do Calcolítico Pleno, já a

⁽¹⁾ *Da Academia Portuguesa da História. Professor da Universidade Aberta (Lisboa) e Coordenador do Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras – Câmara Municipal de Oeiras.*

⁽²⁾ *Chargé de Recherche do C.N.R.S. – Centre de Recherche Ernest-Babelon, Orléans, França.*

fortificação de Leceia se encontrava em grande parte arrasada e incapaz de oferecer qualquer protecção à comunidade que então ocupava o sítio, a qual, não obstante, detinha um razoável poder aquisitivo: assim se explicam os cerca de 130 objectos de cobre exumados na camada 2 no decurso das quinze campanhas de escavação ali efectuadas desde 1983.

A tardia adopção da metalurgia do cobre em Leceia, apenas por meados do 3.^o milénio A.C., integra-se no processo da chamada “Revolução dos Produtos Secundários”, vigente ao longo de todo aquele milénio; tal processo correspondente à adopção de novas tecnologias, no sentido da melhoria dos processos produtivos e da optimização do aproveitamento dos recursos: nela se inscreve, entre outras, a manufatura de produtos derivados do leite (queijo), como demonstram os “cinchos” que só então ocorrem, bem como a prática de fiação que só também nessa época se generaliza, a atendermos à distribuição das placas de barro quadrangulares, com furos nos cantos, utilizadas como pesos de tear (CARDOSO, 1994).

Sendo o cobre uma matéria-prima quase inexistente na Estremadura, ao menos em quantidade suficiente para suprir às necessidades quotidianas das numerosas comunidades aqui instaladas, impunha-se a sua importação de outras regiões onde se pudesse obter com os meios tecnológicos então disponíveis. Neste caso, assume particular importância a faixa piritosa que atravessa obliquamente o Alentejo, de Grândola a São Domingos, prolongando-se por território espanhol. A zona de concentração de certos elementos à superfície, ou próximo dela, (“chapéus de ferro”), era rica em cobre nativo, de fácil obtenção; poder-se-iam ainda explorar, entre outros, os carbonatos cupríferos, igualmente existente naquela área, justamente considerada como a principal fornecedora da Estremadura em cobre, no decurso do Calcolítico (CARDOSO, 1997).

Nesta óptica, impunha-se proceder, com carácter sistemático, à análise não destrutiva do espólio metálico, de modo a caracterizar a actividade metalúrgica do povoado. Através de diversos métodos, pretendia-se evidenciar a eventual presença de diversos lotes de fabrico, caso existissem, assim como verificar a existência de uma evolução composicional na metalurgia do cobre, por aqueles eventualmente configurada.

Apesar dos 130 objectos recolhidos, o cobre era um bem escasso e precioso na Estremadura. Daí que o seu uso se circunscrevia, em regra, a pequenos artefactos cujas funções os seus homólogos de pedra ou osso não desempenhavam de forma tão satisfatória: estão neste caso as pequenas serras de bordo denteado e, sobretudo, sovelas, furadores, escopros e anzóis. Os grandes e valiosos artefactos, como machados, são excepcionais: as suas funções seriam, sobretudo, de prestígio, podendo ainda nalguns casos corresponderem a verdadeiros lingotes de matéria-prima, de onde pequenas porções eram extraídas para o fabrico de artefactos de pequenas dimensões, como os referidos (CARDOSO & FERNANDES, 1995).

2 – ANÁLISES NÃO DESTRUTIVAS

2.1 – Trabalhos realizados: seus objectivos

A escolha das técnicas de análise está directamente ligada à necessidade de efectuar análises não destrutivas de um lote de amostras que pode atingir mais do que uma centena; uma discussão geral sobre este tema pode ser encontrado em GUERRA (1995). Estas técnicas de análise deverão permitir o desencadeamento dos elementos maioritários (neste caso o cobre e o arsénio) assim como os minoritários e, se possível, os que se encontram em estado vestigial (também ditos em estado de traço) visto serem aqueles que “traçam” ou caracterizam o metal utilizado, isto é, que podem permitir a diferenciação entre diversos minérios.

Numa primeira fase, os artefactos foram analisados por FRX (fluorescência de raios X), de modo a determinar os elementos maioritários que entram na sua composição. Sendo a FRX uma técnica não destrutiva que analisa apenas os primeiros μm ($\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$), quando aplicada sem abrasão mecânica ou química da superfície, os resultados obtidos refletem, sobretudo, a composição da pátina. Deste modo, para as várias regiões de análise de um mesmo objecto, podem observar-se grandes disparidades de composição, não sendo possível determinar uma composição média do objecto. Para objectos com uma pátina importante, os resultados obtidos por esta técnica não são representativos da sua composição.

Para verificar a validade das composições obtidas por intermédio da FRX, procedeu-se, numa segunda fase, a uma análise por activação nuclear com neutrões rápidos de ciclotrão (FNAA). Na técnica FNAA, fornecendo uma análise global e não destrutiva do objecto, o resultado obtido reflecte a sua composição média. Possuindo limites de detecção da ordem do ppm ($1\text{ppm} = 10^{-6} \text{ g/g}$), esta técnica permite determinar os elementos maioritários e minoritários, assim como alguns elementos vestigiais (BARRANDON & GUERRA, 1988).

Para uma das peças, foi utilizada neste trabalho a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivo ICP-MS, com amostragem efectuada por intermédio de um feixe laser (sendo então indicada como LA-ICP-MS). Esta técnica, virtualmente não destrutiva, permite observar, além dos elementos maioritários e minoritários, os elementos vestigiais mesmo em muito baixa concentração, visto os seus limites de detecção poderem, para certos elementos, atingir a fracção de ppb ($1\text{ppb} = 10^{-9} \text{ g/g}$). Ela é aqui utilizada apenas numa forma semi-quantitativa, explorando a possibilidade de realização de perfis de concentração.

A comparação das análises FRX e FNAA, sobre um primeiro lote do espólio do povoado de Leceia (22 artefactos), permitiu verificar a composição dos objectos, sobretudo a concentração de As, assim como avaliar o limite de utilização de cada uma das técnicas para a análise da matriz cobre. Estes resultados, que serão posteriormente alargados ao maior conjunto jamais estudado de um único sítio, são de evidente interesse para o conhecimento da paleometalurgia das primeiras comunidades do Ocidente peninsular.

2.2 – As técnicas de análise

São três as técnicas de análise utilizadas neste trabalho: FRX, FNAA e LA-ICP-MS. Esta última técnica é, no entanto, apenas utilizada para o estudo de uma das peças do conjunto: o denominado lingote, objecto de estudo metalográfico anterior (CARDOSO & FERNANDES, 1995).

Primeiramente, os artefactos foram analisados por fluorescência de raios X obtida por radiação γ proveniente de uma fonte anelar de ^{241}Am de 300 mCi (FERREIRA & GIL, 1980 e GIL *et al.*, 1989). Este método permite determinar os elementos maioritários e alguns dos minoritários que entram na composição da liga por intermédio de um programa de cálculo interactivo que toma em consideração os efeitos de matriz, sendo, no caso das matrizes em estudo, os efeitos cruzados de fluorescência corrigidos empiricamente (GUERRA, 1990). Para estas, e para a configuração do nosso sistema de análise, podemos dizer que os limites de detecção (para uma análise de rotina) dos elementos doseados são os seguintes, em %:

Sn = 0,00(3) Pb = 0,3 Fe = 0,3 Ni = 0,2 Ag = 0,00(6) Sb = 0,00(2) As = 0,2 Au = 0,6 Zn = 0,2.

A análise não destrutiva FRX é executada directamente sobre o objecto, sem realização de amostragem e sem que o seu estado de conservação seja alterado por qualquer tratamento de superfície antes da análise. No entanto, esta é uma técnica de superfície, pois os resultados obtidos correspondem apenas à composição, no caso da matriz cobre, dos primeiros 20 a 100 μm do objecto, conforme o elemento considerado.

Deste modo, quando a espessura da pátina do objecto é importante relativamente à espessura analisada por FRX e nenhuma limpeza química ou por abrasão mecânica na zona de análise é efectuada, como foi proposto por CARTER (1964 e 1965) para a eliminação dos óxidos formados à superfície, os resultados assim obtidos podem encontrar-se muito longe da realidade. Isto é, devido às alterações sofridas pela superfície do objecto durante o seu enterramento no solo e ao comportamento dos componentes da liga durante a fundição, uma análise por FRX pode indicar composições aleatórias. Sobre esta problemática veja-se CARDOSO *et al.* (1995).

Um problema analítico específico da matriz aqui estudada é a interferência entre a risca $K\alpha$ do As com a risca L_{α} do Pb, que possuem exactamente a mesma energia. Apesar da interferência poder ser levantada a partir das riscas K_{β} do As e L_{β} do Pb, o facto da concentração de As ser muito superior à concentração de Pb faz com que este último elemento seja sobrestimado e o seu valor apresente um erro bastante elevado. Assim, o resultado obtido para o chumbo por FRX deverá ser tomado apenas a título informativo.

O FNAA, de “Fast Neutron Activation Analysis”, é uma técnica de análise global não destrutiva que se baseia na produção de reacções nucleares no objecto por intermédio de um feixe de neutrões rápidos (BEAUCHESNE & BARRANDON, 1986). Este é produzido por reacção nuclear sobre um alvo de Be com um feixe de deuterões acelerados, num acelerador de tipo ciclotrão, até à energia de 17,5 MeV. O tipo de partículas iniciais, deuterões, assim como a sua energia, são escolhidos de modo a obter o

melhor compromisso entre um máximo de sensibilidade e um mínimo de interferência para os elementos que se pretendem dosear. O feixe de neutrões possui uma energia centrada entre 6 e 8 MeV e produz por reacção nuclear, os radio-isótopos que são medidos por espectrometria gama após irradiação, que permitem obter a composição do objecto em estudo (ver BEAUCHESNE *et al.*, 1988).

As condições de irradiação aqui utilizadas correspondem a 5 minutos por cada 5 gramas do objecto, com uma intensidade de corrente de 30 μ A. As irradiações são feitas utilizando um dos três porta-amostras rotativos, comandados a partir da sala de produção de feixe (GUERRA *et al.*, 1989). Um permite o posicionamento até 12 objectos de 5 cm de diâmetro máximo e os outros, utilizados para objectos de maior volume, permitem respectivamente, o posicionamento directo sobre o alvo com um movimento rotativo no eixo do feixe (X), e o outro, para objectos cuja forma o justifique, um movimento rotativo nos três eixos X, Y, Z, proporcionando uma irradiação homogénea de um objecto até 80 cm³ de volume (GUERRA *et al.*, 1990).

Particularmente adaptada à análise de ligas de cobre, a técnica FNAA permite determinar, com bons limites de detecção, a concentração de, pelo menos, oito dos elementos mais importantes constituintes das ligas de cobre. Desprovido de carga, o neutrão possui uma grande capacidade de penetração na matéria, o que permite afirmar que para objectos das dimensões dos aqui estudados, todo o objecto é analisado. Note-se que, como qualquer outra técnica de activação sem separação química após irradiação, isto é, não destrutiva, estamos condicionados a dosear apenas o número de elementos possíveis relativamente às condições de irradiação escolhidas.

Para uma amostra de cobre de 10 g irradiada nas condições referidas, os limites de detecção para o cobre puro são, em ppm:

Fe = 40 Ni = 0.5 Zn = 10 As = 0.5 Ag = 10 Sn = 0.5 Sb = 0.1 Au = 0.4 Pb = 30.

No caso particular da maioria dos objectos aqui estudados, isto é, no caso dos cobres arsenicais, a grande sensibilidade de detecção do arsénio leva-nos a limites de detecção que são de cerca de uma ordem de grandeza inferiores para o ouro, o chumbo e o antimónio.

A técnica de LA-ICP-MS baseia-se na pulverização da amostra obtida directamente sobre o objecto através de um feixe laser; a amostra é depois levada até à torcha de produção do plasma por um fluxo de argon. Este gás permite-nos ionizar cerca de 80 elementos da tabela periódica. Os vários elementos constituintes da amostra depois de ionizados são levados até ao espectrómetro de massa; este tem por finalidade separar os elementos por valor de massa (cada elemento possui uma ou mais massas específicas), de modo a serem detectados em fim de linha por um detector do tipo "channeltron" (multiplicador de electrões).

O laser que equipa o ICP-MS utilizado neste trabalho permite realizar crateras da ordem de 20 μ m, mas, conforme a matriz, a quantidade de matéria pulverizada é essencial para obter resultados reprodutíveis e assim representativos do objecto em estudo. É por este motivo que neste trabalho são realizadas crateras de cerca de 40 μ m. Os limites de detecção desta técnica dependem dos elementos considerados e da matriz. Eles não foram medidos para a matriz cobre, mas de uma forma geral os

limites de detecção da técnica ICP-MS são de 10 a 100 vezes inferiores aos das técnicas de activação nuclear para os elementos menores e vestigiais, como se pode ver na Fig. 1 (GRATUZE *et al.*, 1993) para as matrizes vidro, ouro e prata (para estas duas matrizes utiliza-se a técnica de activação nuclear com protões de 12 MeV (produzidos no ciclotrão).

Sendo as ligas de cobre pouco homogéneas devido aos precipitados de chumbo e estanho e à migração do arsénio à superfície, inhomogeneidades e outros fenómenos (BEAUCHESNE & BARRANDON, 1986; CONDAMIN & PICON, 1972), ainda pelo facto desta técnica ser pontual e de superfície, afigura-se pouco conveniente para a análise do cobre. No entanto, no caso do cobre puro, para a realização de perfis de certos elementos, assim como para a determinação da concentração de elementos vestigiais em muito baixa concentração, esta técnica é a que apresenta, actualmente, as maiores potencialidades de análise.

3 - RESULTADOS DAS ANÁLISES

3.1 - Análises por FRX

Neste trabalho analisaram-se 22 peças metálicas de Leceia: nas Fig. 2 a 4, representam-se esquematicamente tais peças, entre as quais um punhal, uma ponta de flecha, punções, machados, facas, anzóis, serras e um lingote de cobre, anteriormente estudado do ponto de vista metalográfico (CARDOSO & FERNANDES, 1995).

Numa primeira fase todos os objectos foram analisados por FRX directamente sobre a superfície. Estas foram apenas limpas da terra que se encontrava aderente. Para cada objecto foram realizadas, em geral, duas a quatro análises, de modo a minimizar as imprecisões e os valores aberrantes devidos aos fenómenos de enriquecimento à superfície, inhomogeneidades de composição, etc.. Apenas o anzol (peça 93) e o lingote (peça 94) foram analisados sobre uma superfície limpa mecanicamente, isto é, livres da pátina. No caso do lingote, foram feitas 3 análises (A, C e D) sobre a zona livre de pátina e uma quarta (B), sobre a pátina.

Os pontos de análise podem ser observados nas Figs. 2 a 4; no Quadro 1 apresenta-se a média da composição assim obtida para cada objecto. Em algumas peças, a grande variação de composição de ponto para ponto impediu o cálculo da composição média. Certos elementos presentes em baixa concentração são apenas observados para as aquisições longas (cerca de 10 horas); consequentemente, foram apenas medidos em um dos pontos de análise. O erro da média efectuada para cada objecto é indicado; note-se que pode atingir valores bastante elevados.

QUADRO 1 – Composição média em % de cada objecto de cobre analisado pelo método de FRX (n.d.: não detectado)

<i>Peça</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>As</i>	<i>Fe</i>	<i>Ag</i>	<i>Sb</i>	<i>Cu</i>
P7AB	0.04±0.005	1.1±0.3	0.5±0.02	1.7±0.8	0.03±0.002	0.01	96.7
P8AB	0.03±0.001	n.d.	1.2±0.1	0.4±0.1	0.01±0.001	0.00(4)	98.3
P9AB	0.02±0.002	0.3±0.1	0.7±0.1	0.6±0.2	0.02±0.003	0.01±0.002	98.4
P10AB	0.02±0.001	n.d.	4.2±0.8	0.8±0.2	n.d.	0.01±0.001	95.0
P11AB	0.03±0.003	0.1	2.4±0.5	0.7±0.2	n.d.	0.01±0.001	96.8
P12AB	0.03±0.005	0.4±0.07	11.1±1.2	1.3±0.5	0.02±0.002	0.03±0.004	87.2
P13ABC	0.04±0.002	0.4±0.05	9.4±0.9	1.2±0.5	n.d.	0.01±0.006	88.9
P15AB	0.01±0.002	n.d.	3.3±1.0	0.5±0.1	n.d.	0.00(2)	96.1
P16AB	0.04±0.005	0.2	3.1±0.6	0.6±0.2	0.01±0.003	0.01±0.001	96.0
P17AB	0.03±0.005	n.d.	0.6±0.1	0.6±0.2	n.d.	0.03	98.7
P18AB	0.01±0.003	n.d.	1.1±0.1	0.6±0.1	0.00(2)	0.01	98.2
P19A	0.03	N.D.	1.0	0.5	0.02	0.02	98.4
P19B	0.08	2.7	1.3	n.d.	n.d.	0.01	95.9
P23C	0.05±0.004	0.2	2.5±0.7	n.d.	n.d.	n.d.	97.5
P23B	0.13	n.d.	4.9	n.d.	n.d.	n.d.	94.9
P31B	0.10±0.01	n.d.	3.7±0.8	n.d.	n.d.	n.d.	96.2
P38A	0.18	n.d.	7.0	n.d.	n.d.	n.d.	92.8
P38B	0.16	1.6	7.3	n.d.	n.d.	n.d.	91.0
P76AB	0.02±0.002	n.d.	1.2±0.1	0.9±0.2	0.01±0.002	0.00(3)	97.9
P77ABC	0.02±0.005	0.7±0.2	1.7±0.7	1.4±0.5	0.02±0.002	0.01±0.003	96.7
P90ACD	0.01±0.04	n.d.	1.3±0.1	0.2±0.1	0.01	0.00(4)	98.5
P90B	0.05	1.1	1.5	n.d.	n.d.	0.01	97.3
P91A-F	0.01±0.003	n.d.	1.1±0.1	0.2±0.005	n.d.	0.00(2)	98.7
P92A-D	0.06±0.01	0.6±0.3	1.2±0.1	nd.	0.01	0.00(4)	98.4
D92E	0.12	0.8	2.2	n.d.	n.d.	0.01	96.9
P93ABD	0.10±0.02	1.2±0.3	1.7±0.1	0.5	n.d.	0.00(1)	96.9
P93C	0.04	0.8	1.2	0.1	0.01	0.00(3)	97.8
P94ACD	0.05±0.004	1.7±0.3	1.1±0.1	0.4±0.02	n.d.	0.00(2)	97.0
P94B	0.21	3.7	2.0	n.d.	0.01	n.d.	94.5

Pode observar-se no Quadro 1 que, como era esperado, o chumbo apresenta valores um pouco dispare (ver resultados diferentes para os vários pontos de análise das peças 19, 38, 90, 93 e 94). O ferro apresenta valores especialmente elevados para certas peças, sobretudo no caso das peças 7, 12, 13 e 77. Estas fortes concentrações devem-se ao facto das medidas serem efectuadas sobre a pátina do objecto (relembre-se que, durante o enterramento, a superfície pode enriquecer-se em óxidos de ferro). A prata, o antimónio e o estanho aparecem apenas como impurezas. Quanto ao arsénio, os valores medidos variam de 0,5% a 11%, apresentando, como o chumbo, variações de concentração de ponto para ponto de análise (como para as peças 92 e 93).

Se considerarmos os dois artefactos livres de pátina, podemos observar que, no caso do anzol, apenas um dos pontos de análise (ponto C) apresenta valores dispares dos outros: o chumbo afasta-se de 50% da média obtida para os pontos A, C e D, o arsénio de 30% e o estanho de 60%. Note-se, no entanto, que para os teores destes elementos esta diferença é pouco significativa, contrariamente ao que se passa, por exemplo, para os teores de chumbo da peça 19 ou de arsénio da peça 92.

Quanto ao lingote (peça 94), é evidente que o ponto B, cuja análise é efectuada sobre a pátina, apresenta valores muito mais elevados de estanho, chumbo e arsénio que os três pontos cuja análise é efectuada sobre o corte. Para estes últimos os resultados obtidos são mutuamente concordantes.

3.2 – Análises por FNAA

Os 22 objectos considerados neste estudo foram analisados por FNAA; os resultados obtidos apresentam-se no Quadro 2. Note-se que tais resultados estão afectados de um erro de cerca de 5% relativo para os elementos maioritários e minoritários e de cerca de 10% para os elementos vestigiais (isto é, para teores em ppm ou inferiores).

QUADRO 2 – Composição em % de cada objecto de cobre analisado pelo método de FNAA (n.d.: não detectado)

<i>Peça</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Ag</i>	<i>As</i>		<i>Cu</i>
P7	0.006	0.003	0.005	0.007	1.12	<i>Fe</i>	98.9
P8	0.003	n.d.	0.021	n.d.	.26	1.12	95.6
P9	0.007	n.d.	0.010	n.d.	1.48		98.5
P10	0.003	N.D.	N.D.	N.D.	0.34		99.7
P11	0.017	0.007	0.022	n.d.	3.93	<i>Fe</i>	96.0
P12	0.020	0.003	0.002	n.d.	1.54	0.01	98.4
P13	0.001	0.003	0.002	n.d.	3.36		96.6
P15	N.D.	N.D.	0.035	N.D.	5.22		94.7
P16	0.010	0.010	0.011	n.d.	1.44		98.5
P17	0.012	n.d.	0.010	0.101	0.85		99.0
P18	0.022	n.d.	0.022	n.d.	2.75		97.2
P19	0.004	N.D.	0.014	N.D.	3.05		96.9
P23	0.005	n.d.	n.d.	n.d.	0.17		99.8
P31	0.007	0.010	0.016	n.d.	1.86	<i>Pb</i>	98.1
P38	0.002	0.007	0.012	n.d.	5.31	0.22	94.4
P76	0.003	0.005	0.007	0.012	0.91		99.1
P77	0.003	0.007	0.007	0.011	0.87		99.1
P90	0.007	N.D.	0.020	N.D.	3.61		96.4
P91	0.007	n.d.	0.015	n.d.	3.55		96.4
P92	0.010	0.003	0.006	n.d.	2.19		97.8
P93	0.011	0.002	0.006	n.d.	1.55	<i>Au</i>	98.4
P94	0.007	0.001	0.005	0.007	1.19	0.0003	98.8

Relembre-se que esta é uma técnica global, logo todo o objecto é analisado, correspondendo os valores obtidos à composição média da peça. Ocorrem elementos não doseados por FRX (como o Ni e o Au) e um valor elevado de Fe na peça 8. Este teor deve-se à interferência com o Mn que não foi possível eliminar. Seria interessante analisar esta peça por outra técnica que permita medir o Mn com uma boa precisão, por exemplo a técnica TFNAA, que se baseia na moderação de um feixe de neutrões rápidos (ver GUERRA & BARRANDON, 1988 e GUERRA *et al.*, 1991), a qual permite, também, uma análise global não destrutiva dos objectos. Os resultados para o chumbo (apesar das restrições já acima citadas) são inferiores a 0,3%, mostrando bem que os valores obtidos por FRX são demasiado elevados.

A partir dos resultados obtidos pelas duas técnicas de análise, comparou-se a concentração de arsénio na superfície de cada objecto (FRX) com a respectiva concentração média (FNAA). A Fig. 5 mostra a discrepância dos resultados: com efeito, os teores reais de As (determinados por FNAA) são semelhantes aos obtidos à superfície (por FRX) para alguns dos objectos com uma pátina menos espessa e com concentrações até 2% (grupo I); podem ser superiores, como é o caso dos do grupo II; ou ainda inferiores aos teores obtidos à superfície, caso do grupo III (note-se que por FNAA apenas atingimos cerca de 5% de As, como teor máximo, enquanto por FRX atingimos 11% deste elemento).

Se considerarmos os resultados obtidos para o anzol e o lingote (peças 93 e 94), únicas peças que sofreram uma limpeza por abrasão mecânica, podemos observar, nos Quadros 3 e 4, que os teores de arsénio estão de acordo com os obtidos por FRX, o chumbo é inferior ao observado por FRX, o estanho é inferior de cerca de um factor 10 ao medido por FRX, o ferro é inexistente e, os outros elementos determinados, pelas duas técnicas, se encontram dentro da mesma ordem de grandeza. Estes resultados vêm confirmar o que foi dito anteriormente: para evitar os resultados aleatórios por FRX, é necessário efectuar uma abrasão mecânica na zona de análise ou utilizar uma técnica global como a FNAA.

A análise por FNAA do conjunto de artefactos permitiu obter uma composição que corresponde a um cobre puro com cerca de 1% de arsénio, mostrando mais uma vez que os valores de chumbo se devem à pátina assim como à grande interferência com as riscas X do arsénio. Note-se aqui o facto de terem sido detectados por aquela técnica 30 ppm de Au para a peça 94 (Quadro 2).

Efectuou-se o mesmo tipo de gráfico para as concentrações de estanho obtidas pelas duas técnicas de análise. A Fig. 6 mostra os teores obtidos para o Sn por FRX em função daqueles obtidos por FNAA. É daqui evidente que, mesmo para concentrações muito baixas, os valores diferem de uma ordem de grandeza, devido aos efeitos de superfície; sobre estes fenómenos vejam-se os artigos de CONDAMIN & PICON (1972), BEAUCHESNE *et al.* (1988) e GUERRA *et al.* (1989).

QUADRO 3 – Resultados percentuais das análises por FNAA e dos diferentes pontos do lingote considerados por FRX (n.d.: não detectado).

PEÇA 94

FRX								
	Sn	Pb	As	Ag	Sb	Fe		
Ponto A	0,04	1,7	1,2	n.d.	0,00(2)	0,38		
Ponto B	0,21	3,7	2,0	n.d.	n.d.	n.d.		
Ponto C	0,03	1,4	1,1	0,01	n.d.	0,23		
Ponto D	0,05	1,7	0,9	0,01	0,00(1)	0,37		
FNAA								
	Sn	Pb	As	Ag	Sb	Fe	Ni	Au
	0,001	n.d.	1,1	0,006	0,006	n.d.	0,006	0,0003

QUADRO 4 – Resultados percentuais das análises por FNAA e dos diferentes pontos do anzol considerados por FRX (n.d.: não detectado).

PEÇA 93

FRX						
	Sn	Pb	As	Ag	Sb	Fe
Ponto A	0,09	1,9	1,8	n.d.	n.d.	n.d.
Ponto B	0,08	1,3	1,5	n.d.	0,00(1)	n.d.
Ponto C	0,04	0,8	1,2	0,01	0,00(3)	0,1
Ponto D	0,13	1,9	1,7	n.d.	n.d.	0,5
FNAA						
	Sn	Pb	As	Ag	Sb	Fe
	0,001	n.d.	1,5	n.d.	0,006	n.d.
						Ni
						0,01

3.3 – Análise por LA-ICP-MS

O lingote (peça 94) foi analisado por três técnicas sobre uma pequena amostra que lhe foi retirada para proceder às análises metalográficas a que já tinha sido sujeito. Primeiramente, por FRX, foram executadas quatro análises (ver Fig. 7): três sobre as zonas de corte (análises com referências A e D numa face e C na outra), sem pátina, e uma sobre a pátina (análise com referência B). As diferenças dos resultados desta análise relativamente aos obtidos por FNAA e FRX, encontram-se bem evidenciadas no Quadro 5, quando confrontado com o Quadro 3.

Sobre o corte correspondente às análises A e D por FRX, foram efectuadas várias medidas por LA-ICP-MS, em função da distância entre o bordo e o centro do corte. As crateras efectuadas têm um diâmetro de cerca de 40 µm; aqui os resultados são apenas semi-quantitativos, pois foi utilizado um

padrão pouco representativo da matriz para os cálculos de composição. Estes valores têm, pois, um valor relativo. Con efeito, pretendeu-se apenas dar uma ideia comparativa dos teores obtidos para o perfil em profundidade dos elementos doseados (ou doseáveis) pelas outras técnicas.

QUADRO 5 – Resultados em ppm do perfil de concentração de 11 elementos do bordo ao centro do corte do lingote (o valor zero significa que o teor do elemento é inferior ao ppm).

<i>Posição</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>As</i>	<i>Ag</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Au</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>	<i>Zn</i>
bordo 1	846	162	2	10883	157	58	111	0	64	191	56
100 µm	444	132	3	5378	137	26	46	0	0	21	64
200 µm	425	142	0	3713	0	0	38	23	46	0	54
300 µm	339	169	0	6396	160	0	59	0	0	27	65
400 µm	331	101	0	6805	114	89	93	25	49	148	123
1 mm	202	596	2	9197	0	132	157	73	73	0	21
2 mm	101	276	0	6259	19	0	91	101	0	0	44
centro	7	207	0	2851	19	29	55	34	34	0	52
bordo 2	0	386	0	4653	0	91	101	0	38	0	77

No Quadro 5 pode observar-se os perfis de composição para os 10 elementos detectados, em ppm; concentrações inferiores ao ppm são indicadas neste Quadro como nulos. Esta técnica permite determinar outros elementos que não foram detectados pelas outras técnicas, como o zinco e o bismuto, e que se encontram neste artefacto em muito baixa concentração. A partir dos resultados do Quadro 5 realizou-se o gráfico para quatro deles: As, Fe, Sn e Pb (Fig. 8).

Note-se a diminuição da quantidade de ferro com a distância ao bordo. Este facto explica a diferença encontrada entre os teores de ferro medidos pela técnica de superfície FRX e a técnica global FNAA. O óxido de ferro que se deposita à superfície durante o enterramento, fazendo parte integrante da pátina, vai induzir à superfície teores muito elevados relativamente aos reais. Quanto ao chumbo e ao estanho, tomam valores aleatórios em função profundidade quando analisados com este tipo de “microfeixe”. É conhecida a fraca miscibilidade destes dois elementos no cobre. Finalmente, o perfil de arsénio mostra o seu valor mais elevado no bordo, isto é, a sua migração à superfície. O seu teor baixa rapidamente até cerca de 300 µm,, para voltar a atingir um valor elevadotornando a diminuir até atingir os valores anteriores, isto é, cerca de 3,5 vezes inferiores ao valor medido à superfície.

4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Se apenas pretendemos saber se, por exemplo, uma determinada peça em cobre possui ou não arsénio, ou se se trata de um bronze com ou sem chumbo, ou de um latão, possuindo ou não uma certa

quantidade de estanho, a FRX, sendo uma técnica rápida e pouco onerosa, é a mais adequada à resposta de tais questões. Isto é, esta técnica deve apenas ser utilizada de uma forma qualitativa ou, na melhor das hipóteses, semi-quantitativa; é possível saber se um determinado elemento entra na composição de um objecto mas o seu teor é de difícil quantificação sobretudo se nos restringirmos a uma análise totalmente não destrutiva, isto é, sem recurso a serragem ou à colheita de amostra.

Pelo contrário, a composição absoluta de um objecto pode ser determinada a partir de uma análise não destrutiva por activação nuclear. No caso das matrizes cujo elemento maioritário é o cobre, o feixe excitador deverá ser, para uma análise global, composto por neutrões rápidos. Para o efeito, importa recorrer a um acelerador de partículas do tipo ciclotrão de energia variável, não disponível em Portugal.

Neste trabalho, que compreende uma primeira análise do espólio metálico de Leceia, foram analisadas 22 peças de entre as 130 que constituem o espólio metálico de Leceia, por duas técnicas: a FRX e a FNAA.

A técnica FNAA, com limites de detecção da ordem do ppm, fornece uma composição média do objecto. A comparação dos valores obtidos pelos dois métodos para os elementos medidos nas 22 peças permite tirar várias conclusões. Uma refere-se ao arsénio. A Fig. 5 evidencia as discrepâncias dos teores máximos obtidos pelas duas técnicas: cerca de 5% por FNAA e 11% por FRX. A variação dos teores de arsénio devido à pátina foi bem demonstrada pelos estudos do anzol e do lingote sobre uma superfície limpa por abrasão mecânica (ver Quadros 3 e 4). Com efeito, os valores daquele elemento obtidos pelas duas técnicas estão em plena concordância. Se tomarmos a análise por FRX do lingote sobre a região da pátina, verifica-se que o valor obtido para o arsénio é o dobro do determinado por FNAA (também o chumbo e o estanho apresentam valores nesta região muitos díspares).

O facto dos teores de arsénio se distribuírem uniformemente até cerca de 5% vem mostrar que este elemento fazia parte integrante do minério, não tendo, desta forma, resultado de qualquer adição intencional; por outras palavras: a variação dos teores de arsénio é contínua, até ao já referido valor máximo de 5%, como se verifica na Fig. 9. Note-se que o arsénio é um metal muito volátil que sofre uma importante redução de concentração durante a fundição. Esta redução tem uma ligação directa com as condições metalúrgicas a que o metal está sujeito; daí, certamente, a variação contínua observada para os teores deste elemento no espólio metálico de Leceia.

Acima do referido limite de 5%, é admissível uma adição intencional de As, com o objectivo de endurecer as ligas de cobre, situação que se terá possivelmente observado ainda no final do Calcolítico, mas não em Leceia. A análise de um maior número de peças do espólio de Leceia permitir-nos-á confirmar esta afirmação. Esta é uma das conclusões mais interessantes deste estudo, confirmando plenamente as considerações que FERREIRA (1961, 1970) teceu sobre tal assunto, objecto de conhecida polémica. Com efeito, aquele autor publicou análises de cobres nativos e carbonatos de cobre portugueses em que o arsénio iguala e até ultrapassa aquele valor limite.

Outra questão refere-se aos teores de ferro, os quais crescem uniformemente para a superfície dos objectos, como se conclui das análises feitas a várias profundidades da secção do lingote de cobre

estudado (ver Fig. 8B). Conclui-se, portanto, que este elemento se encontra sobre-representado à superfície das peças, em consequência de enriquecimentos post-deposicionais.

Face à análise sistemática deste sub-conjunto do espólio metálico de Leceia, nada há que sugira a existência de ligas. Trata-se invariavelmente de cobres, de composição globalmente homogênea, resultantes, tudo o indica, da mineração e metalurgia de cobres nativos.

Uma das principais vantagens do numeroso conjunto de peças de cobre de Leceia é a de se poder atribuir rigorosamente a uma etapa bem definida, tanto culturalmente – o Calcolítico Pleno da Estremadura portuguesa – como do ponto de vista cronológico: entre cerca de 2600 e 2200/2300 anos cal A.C. Considerando a representatividade dos resultados obtidos sobre um tal conjunto, pode concluir-se que a matéria-prima metálica manufacturada num grande número de pequenos artefactos no decurso daquele lapso cronológico-cultural, nos povoados estremenhos, era o cobre nativo, certamente obtido nos chapéus de ferro da faixa piritosa do sul do país ou em veios quartzosos que a integram. A análise de um maior número de objectos de Leceia poderá confirmar estas afirmações com maior segurança.

5 – A METALURGIA DO COBRE NO QUADRO DA INTENSIFICAÇÃO ECONÓMICA CALCOLÍTICA DA ESTREMADURA

Na Estremadura, uma certeza avulta: a de que a metalurgia do cobre só se terá verdadeiramente iniciado ou, pelo menos, substancialmente desenvolvido, de forma comprovada, no Calcolítico Pleno, como é demonstrado em Leceia. A ênfase atribuída a este arqueossítio justifica-se. Dos três grandes povoados calcolíticos estremenhos – Zambujal e Vila Nova de S. Pedro são os restantes –, é o único para o qual se dispõe de uma estratigrafia de significado cultural bem caracterizada, alicerçada no respectivo conteúdo artefactual.

De facto, em Vila Nova de São Pedro as referências a peças de cobre na camada pré-campaniforme, vista como um todo, ou Vila Nova I (PAÇO & SANGMEISTER, 1956; PAÇO & ARTHUR, 1956, p. 536), além de raras, nada provam quanto à existência de metalurgia no Calcolítico Inicial, visto aquela camada englobar, para os autores, todo o período pré-campaniforme do povoado. Isto mesmo é explicitamente declarado por SAVORY (1970, p. 20 da tradução portuguesa): “... os cortes de 1959 têm uma importância especial na medida em que demonstraram que a fase consagrada na literatura da especialidade como “Vila Nova I” consistia de facto em duas culturas sucessivas e distintas que podem ser reconhecidas em várias outras estações portuguesas”. O mesmo autor, refere não ter encontrado nenhum artefacto de cobre na camada com “copos”, correspondente à primeira ocupação do arqueossítio do Calcolítico Inicial. Ulteriormente, o próprio PAÇO (1964, p. 144) é categórico quanto à total ausência de metal em tal camada, considerando-a “sem qualquer mescla de metalurgia”. O mesmo não se teria verificado no Zambujal. Na campanha de escavações de 1994, dedicada em parte à exploração do núcleo interno da fortificação, sob o casal moderno ali construído, foi identificada estrutura de carácter metalúrgico, onde

se recolheu fragmento de copo canelado (KUNST & UERPMANN, 1996), o que equivaleria a dizer que pertenceria ao Calcolítico Inicial, tendo presentes as estratigrafias obtidas em Leceia e em Vila Nova de São Pedro. Porém, considerando que, segundo os escavadores, a distribuição de tal tipo cerâmico teria abarcado quase a totalidade da vida útil da fortificação, mantém-se a indefinição da altura em que foi efectivamente introduzida, naquele povoado, a metalurgia do cobre.

Assim, pode concluir-se, face aos elementos disponíveis, que a actividade metalúrgica, por vezes importante, em diversos povoados da Baixa Estremadura, terá seguramente apenas sido introduzida em fase já avançada do Calcolítico. Em Vila Nova de S. Pedro, encontrou-se um acumulação de cerca de 13,5 Kg de mineral limonítico com incrustações de malaquite por tratar (PAÇO & JALHAY, 1945); no Zambujal, identificaram-se mesmo áreas destinadas à fundição, constituídas por lareiras agrupadas em círculo ao redor de uma superfície plana de barro cozido, com os bordos elevados, as quais continham centenas de gotas de cobre (SCHUBART & SANGMEISTER, 1987); e são inúmeros os testemunhos de tal actividade em outros povoados de estremenhos, representados por pingos e escórias, realidade que se encontra plenamente ilustrada em Leceia pelas escórias e restos de fundição encontrados. Aqui, produzir-se-ia, em áreas restritas do espaço habitado, um instrumental variado, com destaque para os pequenos artefactos, como sovelas, escopros e punções. A preferência dada a tais artefactos explica-se: por um lado, a escassez do então precioso metal, não favorecia o fabrico de objectos pesados; por outro lado, seriam os instrumentos destinados a funções específicas, que os seus equivalentes líticos desempenhavam menos eficazmente, aqueles que suscitariam maior procura. Em Leceia recolheram-se alguns desses lingotes, correspondendo a pequenas barras informes de cobre (Fig. 10); um deles, já amplamente mencionado no decurso deste trabalho, foi objecto de estudo metalográfico (CARDOSO & FERNANDES, 1995). Trata-se de um lingote de cobre que sofreu, tal como outros, perda da sua massa inicial, por corte a frio, destinado a obtenção de massas de cobre para o fabrico de pequenos artefactos (Fig. 7). Tal operação foi antecedida por martelagem a quente, em forja, destinada à melhoria da liga. Esta conclusão é corroborada pelo facto de a parte mais rica de escórias ocupar apenas uma das extremidades da peça. Estes lingotes documentam a existência de um comércio do cobre, por certo oriundo do Alentejo, visto não se conhecerem ocorrências cupríferas na Estremadura susceptíveis de bastarem às necessidades dos povoados calcolíticos ali existentes, realidade já admitida por outros, reportando-se ao Zambujal (SCHUBART & SANGMEISTER, 1987) e a Vila Nova de São Pedro (PAÇO, 1955).

Nas proximidades imediatas de Leceia, a escassos Km em linha recta, perto de Asfaml, Rio de Mouro estiveram no passado registadas diversas minas de cobre (BOLÉO, 1973). Desconhecem-se, porém, as características dos minérios e a importância das explorações, casos estas efectivamente tenham existido, pelo que, até prova em contrário, será preferível admitir a chegada do cobre a Leceia pelo aludido comércio trans-regional.

É, pois, mais do que admissível, a existência de um comércio organizado com a região da faixa piritosa do Baixo Alentejo, que se estende do Cercal até à região de Huelva e onde se poderia encontrar e obter o cobre, no estado nativo, quer na zona da oxidação superficial de corpos

filoneanos, quer nos “chapéus de ferro”. Embora a possibilidade de exploração das zonas de enriquecimento secundário dos chapéus de ferro tenha sido questionada por ROTHENBERG & BLANCO-FREIJEIRO (1981), a verdade poderá ser outra. BENSAÚDE (1899, p. 123) declarou, a tal propósito, que “on trouve, encore aujourd’hui, après une longue exploitation, du cuivre natif en quantités appréciables comme par exemple aux anciennes mines d’Aljustrel”, possuindo a então Comissão dos Trabalhos Geológicos exemplares de cobre nativo de Aljustrel, do Alandroal, de Silves e, sobretudo, da região da Barrancos. Estes factos levam a repensar o significado dos chamados cobres arsenicais calcolíticos, por oposição aos cobres quase puros de que são feitos a maioria dos artefactos daquela época. DOMERGUE (1990, p. 106) admite que os artefactos de cobre quase puro poderiam resultar da mineração de cobres nativos, enquanto que os de cobre arsenical derivariam da redução dos carbonatos de cobre. FERREIRA (1970, p. 100) tinha anteriormente admitido tal hipótese, declarando que “les cuivres des instruments dont le pourcentage en arsenic est grand, a été extrait des carbonates, oxydes on même des sulfures” sugerindo, no caso da Vila Nova de São Pedro, origem do minério na região de Óbidos, onde anteriormente Francisco Garcia (*In* PAÇO, 1955, p. 34, nota 14) o tinha assinalado.

É evidente que o cobre puro, não poderia competir, quanto à dureza e resistência, com o anfibolito, de obtenção muito menos dispendiosa. Desta forma, é lícito admitirmos carácter essencialmente não funcional para os referidos machados planos de cobre, talvez apenas reservados a certas utilizações especiais, além da de lingotes (SOARES *et al.*, 1994), podendo, nesta perspectiva e reforçando anteriores considerações a seu propósito, ser considerados como verdadeiros artefactos de prestígio. Com efeito, é interessante registar a existência em Leceia de dois gumes de machados cortados (CARDOSO, 1989, Fig. 108, n.º 13; CARDOSO, 1994, Fig. 136), um deles representado na Fig. 11, a que se somam outras peças – tanto da área estremenha, de que são exemplo as do Zambujal (SANGMEISTER, 1995, Tf. 6), como do Calcolítico do Sudoeste – Monte da Tumba (SILVA & SOARES, 1987, Fig. 4).

Qual o significado de tais peças? Cremos que se podem considerar como porções extraídas intencionalmente de machados-lingote, destinadas a ulterior transformação, que não se chegou a consumir. Com efeito, caso o objectivo fosse o reavivamento dos gumes, embotados pelo uso – situação que não se observa em qualquer das duas peças de Leceia – então tal desiderato seria facilmente atingido por nova martelagem (sabendo que tal operação conduz, por acréscimo, a um endurecimento do metal), sem que fosse necessária a eliminação do próprio gume. Ao produzir-se o seu corte, por serragem, como patenteia um dos exemplares, obtinham-se as porções de cobre requeridas para o fabrico de pequenos artefactos especializados, estes sim, de evidente carácter funcional e utilitário.

O aproveitamento do cobre poderá ser visto, deste modo, apenas como mais uma consequência da Revolução dos Produtos Secundários (RPS), visando a melhoria da eficiência de determinados instrumentos de produção ou de transformação, conducentes ao aumento e diversificação dos bens consumidos, designadamente alimentares. Neste contexto, não cremos que deva ser valorizada a sua acção como agente de mudança económica ou social, e, muito menos, como prova de diferenciação

social dos seus utilizadores. Na verdade, punções, sovelas, serras, jamais poderão ser considerados, dado o seu evidente fim utilitário, como “objectos de prestígio”.

Aliás, a importância do cobre, mesmo em regiões onde ele existe, como a bacia do baixo Guadiana, não deverá ser sobrevalorizada. Ali, foram os cursos de água, e os solos com maior aptidão agrícola, mais do que os recursos mineiros, que estruturaram o povoamento calcolítico (SOARES, 1992, Fig. 1 e 2; SOARES & SILVA, 1992). Apenas no Alto Algarve Oriental foi atribuída à procura do cobre papel condicionante na implantação dos povoados (GONÇALVES, 1989, 1991).

A tardia introdução do cobre na Estremadura, em pleno Calcolítico, acompanha, simplesmente, a de outras novidades tecnológicas, típicas da RPS, em pleno 3.^o milénio, como a fiação (os pesos de tear são quase desconhecidos da Camada 3, do Calcolítico Inicial) ou a transformação de produtos lácteos (os cinchos encontram-se mesmo dela ausentes). A este propósito é interessante observar, com todas as reservas decorrentes de métodos de escavação pouco rigorosos e de análise arqueográfica igualmente superficial, que PAÇO (1964, p. 146) já tenha referido, acerca de Vila Nova de S. Pedro, que “As condições económicas que sofreram alteração com a vinda dos metalúrgicos do cobre, apresentam agora mais indícios de indústrias de fiação e tecelagem, de fabrico de produtos lácteos...”, observações plenamente concordantes com a realidade detectada em Leceia.

Já na década de 1950 se relacionou a progressão dos construtores de *tholoi* – então identificados com populações de prospectores e de metalurgistas do cobre – com a difusão do uso deste metal, da Andaluzia, até à Estremadura, passando pelo Baixo Alentejo (FERREIRA & VIANA, 1956). As recentes datações de povoados calcolíticos do Grupo do Sudoeste – cerro do Castelo de Santa Justa, Alcoutim e Monte da Tumba, Alcácer do Sal – parecem confirmar tal proposta, ao darem como mais precoce o uso do cobre naquela região que na Estremadura (SOARES & CABRAL, 1993). Porém, tal como na Estremadura, também no Sudoeste, ao uso do cobre “não é possível conectá-lo globalmente com as fortificações ali conhecidas” (JORGE, 1994, p. 476).

Embora esteja provada a utilização da malaquite como minério de cobre, no Calcolítico do Sudeste peninsular – o povoado calcolítico de El Malagón (Granada) onde se encontram documentadas todas as fases de manufactura do cobre, situa-se, precisamente, sobre uma área de mineração daquele carbonato (ARRIBAS *et al.*, 1989, p. 72) – a demonstração de que o cobre nativo, com percentagens variáveis de arsénio, constituía a fonte essencial de matéria-prima em Leceia, reforça a hipótese de que a sua mineração se efectuasse em especial na zona dos chapéus de ferro dos jazigos de polissulfuretos metálicos da faixa piritosa, além de filões de quartzo com mineralizações de cobre nativo. Assim se explica a existência, atrás aludida, de vários lingotes de cobre em Leceia (CARDOSO & FERNANDES, 1995). Com efeito, segundo ROTHENBERG & BLANCO-FREIJEIRO (1981, p. 174), “a fusão redutora dos minérios era realizada junto às minas (...), sendo o metal transportado para os povoados onde seria transformado em artefactos”. As duas únicas ocorrências de lingotes calcolíticos até ao presente registadas – Santa Justa (GONÇALVES, 1989-1991, Est. 228, n.^o 7) e Porto Mourão (SOARES *et al.*, 1994) –, podem, sem dificuldade, relacionar-se com jazigos cupríferos existentes nas proximidades daqueles dois

povoados calcolíticos. O seu achado vem, pois, ilustrar o comércio do cobre, sob a forma de lingotes, desde a área de exploração, onde seriam produzidos, até aos povoados, onde seriam transformados em diversos artefactos, sem esquecer o tratamento metalúrgico de minérios em tais centros, como se comprova pelos achados sistemáticos de escórias cupríferas, igualmente bem documentados em Leceia.

BIBLIOGRAFIA

- ARRIBAS, A.; MOLINA, F.; SAEZ, L.; TORRE, F. de la; AGUAYO, A. B. & JUÁREZ, A. (1989) – Excavaciones en los Millares (Santa Fe de Modujar, Almería). Campañas de 1982 y 1983. *Cuadernos de Prehistoria de la Universidad de Granada*, 8, p. 123-147.
- BARRANDON, J.-N. & GUERRA, M. F. (1988) – Os métodos de análise nuclear utilizando um ciclotrão. Aplicação à numismática. *Numismática*, 50, p. 1-29.
- BEAUCHESNE, F. & BARRANDON, J.-N. (1986) – Analyse globale et non destructive des objets archéologiques cuivreux par activation avec des neutrons rapides de cyclotron. *Rev. d'Archéométrie*, 10, p. 75-85.
- BEAUCHESNE, F.; BARRANDON, J.-N.; ALVES, L.; GIL, F. B. & GUERRA, M. F. (1988) – Ion beam analysis of copper and copper alloy coins. *Archaeometry* 30, n.º 2, p. 187-197.
- BENSAÚDE, A. (1889) – Notice sur quelques objets préhistoriques du Portugal fabriqués en cuivre. *Communic. Trab. Geol. Portugal*, 2 (1), p. 119-124.
- BOLEÓ, J. de Oliveira (1973) – *Sintra e seu termo (estudo geográfico)*. 2.ª edição. Câmara Municipal de Sintra.
- CARDOSO, J. L. (1989) – *Leceia, resultados das escavações realizadas 1983-1988*. Oeiras, Câmara Municipal de Oeiras, 146 p.
- CARDOSO, J. L. (1994) – *Leceia 1983-1993. Escavações do povoado pré-histórico*. Estudos Arqueológicos de Oeiras, número especial, 164 p.
- CARDOSO, J. L. (1997) – *O povoado de Leceia sentinelado do Tejo no terceiro milénio antes de Cristo*. Instituto Português de Museus/Câmara Municipal de Oeiras.
- CARDOSO, J. L. & FERNANDES, J. M. B. (1995) – Estudo arqueometalúrgico de um lingote de cobre de Leceia. *Estudos Arqueológicos de Oeiras*, 5, p. 153-164.

- CARDOSO, J. L. & SOARES, A. M. Monge (1990/92) – Cronologia absoluta para o campaniforme da Estremadura e do Sudoeste de Portugal. *O Arqueólogo Português*, Série IV, 8/10, p. 203-228.
- CARDOSO, J. L. & SOARES, A. M. Monge (1996) – Chronologie absolue pour le Néolithique et le Chalcolithique de l'Estremadura portugaise – la contribution de Leceia. *Rev. Archéométrie*, supplément, p. 45-50.
- CARDOSO, J. L.; CARDOSO, G.; GUERRA, M. F. (1995) – A necrópole tardo-romana e medieval de Talaíde (Cascais). Caracterização e integração cultural. Análises não destrutivas do espólio metálico. *Estudos Arqueológicos de Oeiras*, 5, p. 315-339.
- CARTER, G. F. (1964) – Preparation of ancient coins for accurate X-ray fluorescence analysis. *Archaeometry*, 7, p. 106-113.
- CARTER, G. F. (1965) – Some problems in analysing museum material by nondestructive surface sensitive techniques. *Archaeometry*, 7, p. 106-113.
- CONDAMIN, J. & PICON, M. (1972) – Changes suffered by coins in the course of time and the influence of these on the results of different methods of analysis. In: *Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of ancient Coinage* (Royal Numismatic Society ed.) 8, p. 49-66.
- DOMERGUE, C. (1990) – *Les mines de la Péninsule Ibérique dans l'Antiquité Romaine*. Collection de l'École Française de Rome, 127. Roma.
- FERREIRA, O. da Veiga (1961) – Acerca da presença de arsénio e instrumentos encontrados em Portugal. *Boletim de Minas*, 12, p. 1-5.
- FERREIRA, O. da Veiga (1970) – La metallurgie primitive au Portugal pendant l'époque chalcolithique. *Actas do VI Congresso Internacional de Minería* (Leon, 1970), 1, p. 99-116.
- FERREIRA, G. & GIL, F. B. (1980) – A fluorescência de raios X e o método PIXE como técnicas não destrutivas em arqueologia. *Arqueologia*, 4, p. 12-26.
- FERREIRA, O. da Veiga & VIANA, A. (1956) – L'importance du cuivre péninsulaire dans l'Âge du Bronze. *Actas IV Congreso Internacional de Ciencias Prehistoricas y Protohistoricas* (Madrid, 1954), Zaragoza, p. 503-516.
- GIL, F. B.; BARREIRA, G.; GUERRA, M. F. & ALVES, L. C. (1989) – Quantitative elemental analysis of thick samples by XRF and PIXE. *X-Ray Spect.*, 18, p. 157-164.
- GONÇALVES, V. S. (1989, 1991) – *Megalitismo e metalurgia no Alto Algarve Oriental. Uma aproximação integrada*. Estudos e Memórias, Centro de Arqueologia e História da Universidade de Lisboa, INIC, Lisboa, 2 vol.
- GRATUZE, B.; GIOVAGNOLI, A.; BARRANDON, J.-N.; TELOUK, Ph. & IMBERT, J.-L. (1993) – Apport de la méthode ICP-MS couplée à l'ablation laser pour la caractérisation des archéomatériaux. *Rev. d'Archéométrie*, 17, p. 89-104.

- GUERRA, M. F. (1990) – A caracterização dos arqueometais. Análise quantitativa por métodos nucleares e perinucleares. *Tese de Doutoramento em Física Aplicada*, Universidade Nova de Lisboa, 425 p.
- GUERRA, M. F. (1995) – Elemental Analysis of Coins and Glasses. *Appl. Radiat. Isot.* 46, n.º 6/7, p. 583-588.
- GUERRA, M. F. & BARRANDON, J.-N. (1988) – Thermal neutron activation analysis of archaeological artifacts using a cyclotron. In: *Proceedings of the 26th International Archaeometry Symposium* (The Archaeometry Laboratory, Univ. of Toronto ed.), 262-268.
- GUERRA, M. F.; BARRANDON, J.-N.; MAGRO, F. & GIL, F. B. (1989) – Analyse de “dinheiros” de la Ière dynastie du Portugal: nouvelles approches. *Rev. Archéométrie*, 13, p. 31-41.
- GUERRA, M. F.; BEAUCHESNE, F.; FAUDUET, I. & BARRANDON, J.-N. (1990) – Caractérisation par activation neutronique des fibules d’Argentomagus. *Rev. Archéométrie*, 14, p. 99-107.
- GUERRA, M. F.; BARRANDON, J.-N.; LE ROY LADURIE, E.; MORRISON, C. & COLIN, B. (1991) – The diffusion of the silver from Potosi in the XVI century European coinage. *Archaeometry’90* (Birkhäuser Verlag Basel ed.), p. 11-18.
- JORGE, S. Oliveira (1994) – Colónias, fortificações, lugares monumentalizados. Trajectória das concepções sobre um tema do Calcolítico peninsular. *Revista da Faculdade de Letras* (Universidade do Porto), Série II, 11, p. 447-546.
- KUNST, M. & UERPMANN, H.-P. (1996) – Zambujal (Portugal). Vorbericht über die Grabungen, 1994. *Madrid Mitteilungen*, 37, p. 10-36.
- PAÇO, A. do (1955) – Castro de Vila Nova de S. Pedro VII – Considerações sobre o problema da metalurgia. *Zephyrus*, 6, p. 27-40.
- PAÇO, A. do (1964) – Castro de Vila Nova de S. Pedro XIV – Vida económica; XV – O problema campaniforme; XVI – Metalurgia e Análises espectrográficas. *Anais da Academia Portuguesa da História*, Série II, 16, p. 117-152.
- PAÇO, A. do & ARTHUR, M. L. C. (1956) – “Castro” de Vila Nova de S. Pedro. Le problème de la metallurgie. *Crónica del IV Congreso Internacional de Ciencias Prehistoricas y Protohistoricas* (Madrid, 1954), p. 535-540. Zaragoza.
- PAÇO, A. do & JALHAY, E. (1945) – El castro de Vila Nova de San Pedro. *Actas y Memorias de la Soc. Española de Antropologia, Etnologia y Prehistoria*, 20, p. 55-141.
- PAÇO, A. do & SANGMEISTER, E. (1956) – Castro de Vila Nova de S. Pedro. VIII – Campanha de escavações de 1955 (19.^a). *Arqueologia e História*, Série VIII, 7, p. 93-114.
- ROTHENBERG, B. & BLANCO-FREIJEIRO A. (1981) – *Studies in ancient mining and metallurgy in South-West Spain*. Institut for Archaeo-metallurgical Studies. Londres.

- SANGMEISTER, E. (1995) – Zambujal. Kupferfunde aus den Grabungen 1964 bis 1973. *Madrider Beiträge*, Band 5, Teil 3, p. 1-154.
- SAVORY, H. N. (1970) – A section through the innamost rampart at the chalcolithic castro of Vila Nova de S. Pedro, Santarém (1959). *Actas das I Jornadas Arqueológicas da Associação dos Arqueólogos Portugueses* (Lisboa, 1969), 1, p. 133-162. Tradução portuguesa em *CLIO/Arqueologica*, revista da UNIARCH/INIC (1983/84), 1, p. 19-29.
- SCHUBART, H. & SANGMEISTER, E. (1987) – *Zambujal – Torres Vedras. Portugal*. Câmara Municipal de Torres Vedras.
- SILVA, C. Tavares da & SOARES, J. (1987) – O povoado fortificado calcolítico do Monte da Tumba. Escavações arqueológicas de 1982-86 (resultados preliminares). *Setúbal Arqueológica*, 8, p. 29-79.
- SOARES, A. M. Monge (1992) – O povoado calcolítico dos Três Moinhos (Baleizão, concelho de Beja). Notícia preliminar. *Setúbal Arqueológica*, 9/10, p. 291-314.
- SOARES, A. M. Monge & CABRAL, J. M. Peixoto (1993) – Cronologia absoluta para o Calcolítico da Estremadura e do Sul de Portugal. *Actas do I Congresso de Arqueologia Peninsular* (Porto, 1993), 2, p. 217-235. Porto.
- SOARES, G. & SILVA, C. Tavares da (1992) – Para o conhecimento dos povoados do megalitismo de Reguengos. *Setúbal Arqueológica*, 9/10, p. 37-88.
- SOARES, A. M. Monge; ARAÚJO, M. F. & CABRAL, J. M. Peixoto (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, 1994), p. 165-200.

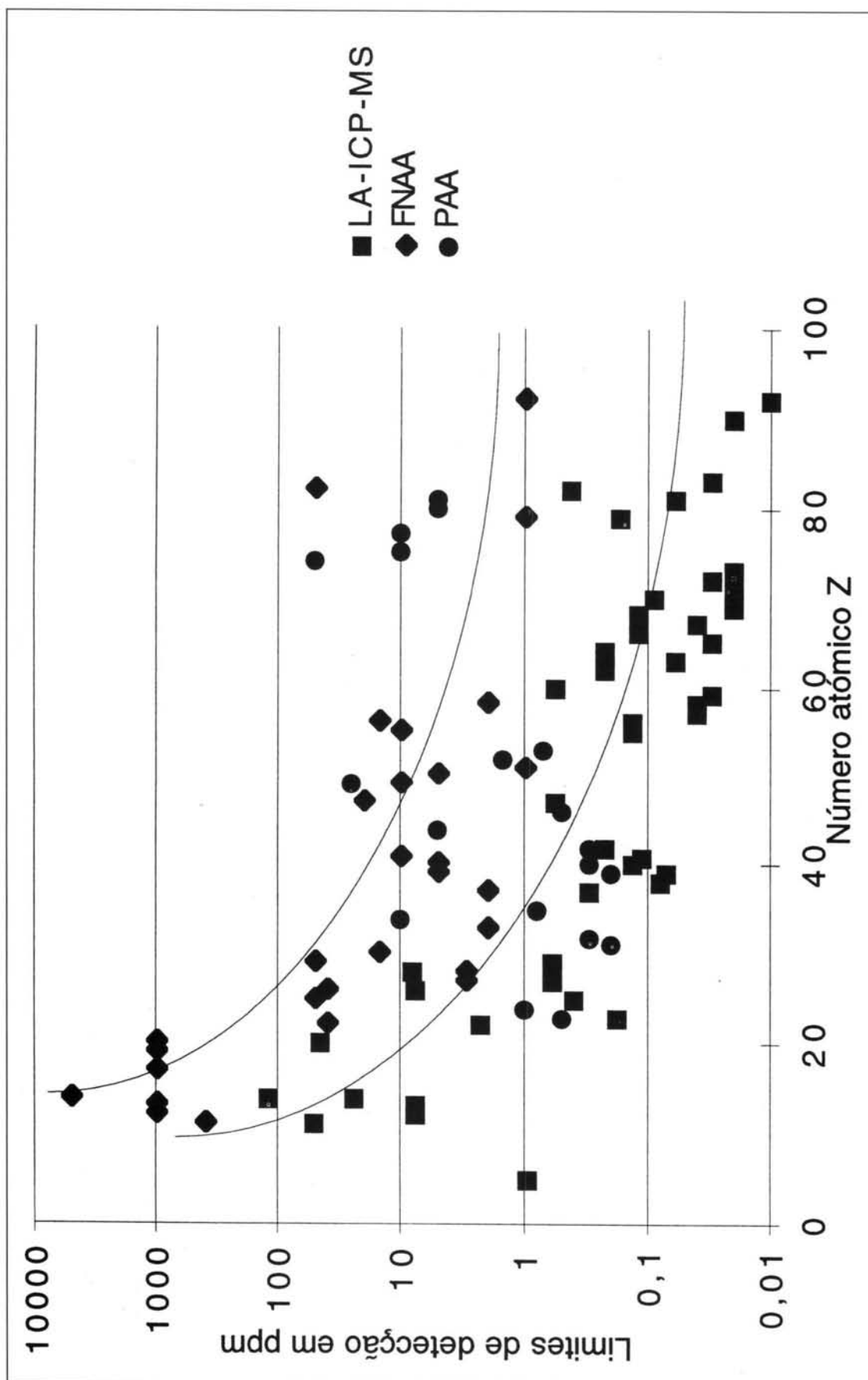


Fig. 1 - Comparação dos limites de detecção obtidos por FNAA (vidro), PAA (prata e ouro) e LA-ICP-MS.

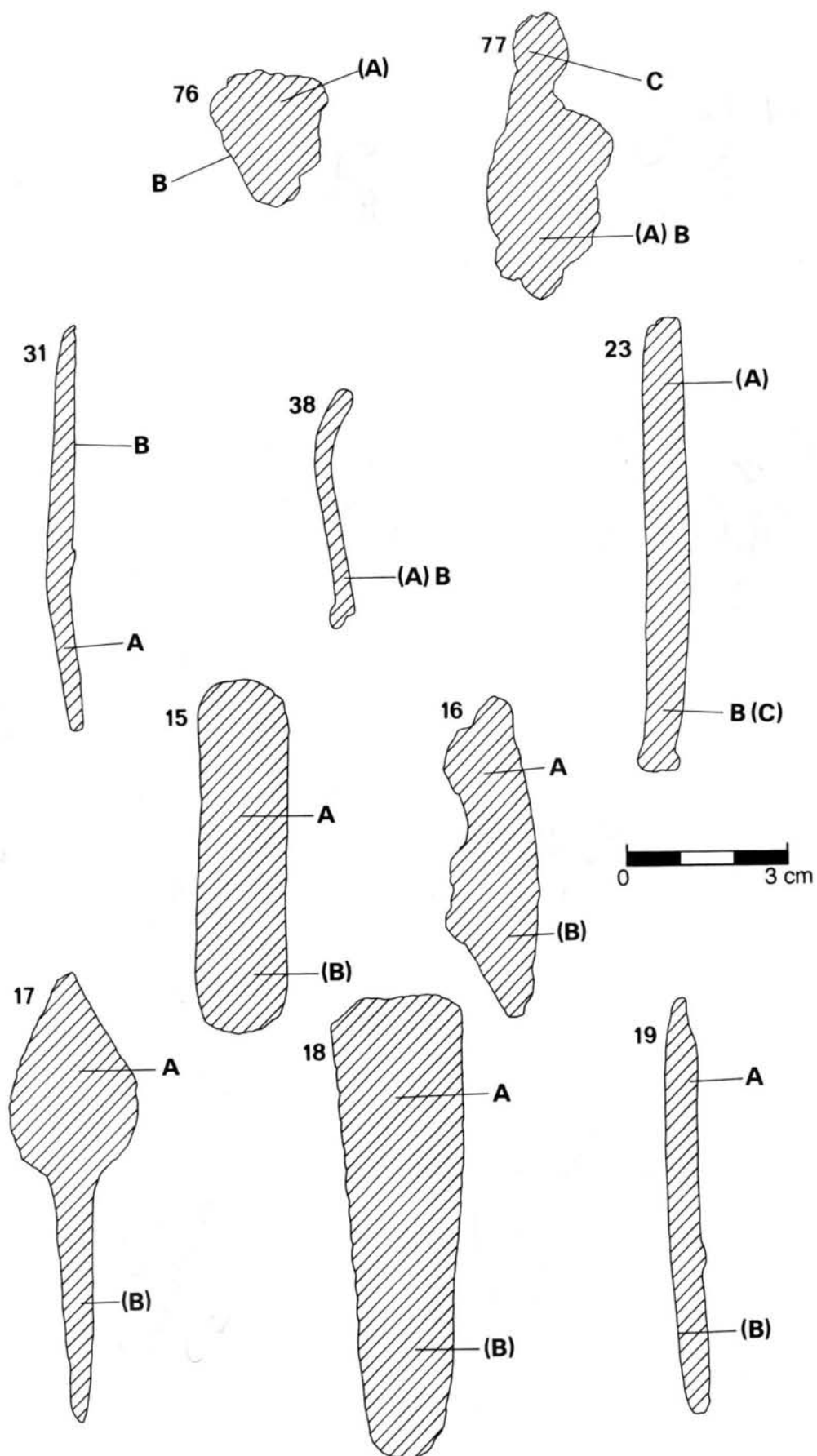


Fig. 2 - Artefactos de cobre de Leceia. Localização das análises realizadas.

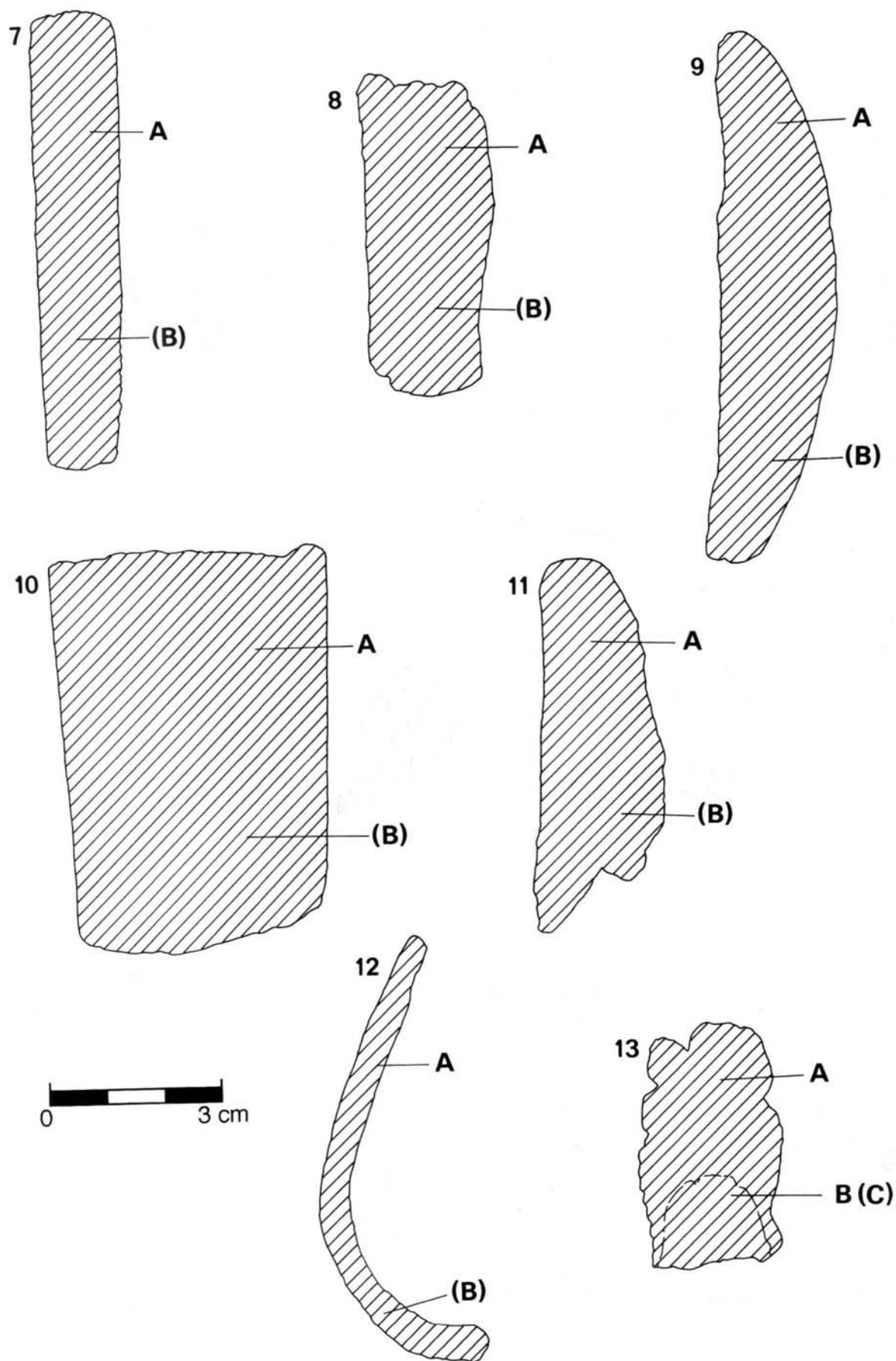


Fig. 3 – Artefactos de cobre de Leceia. Localização das análises realizadas.

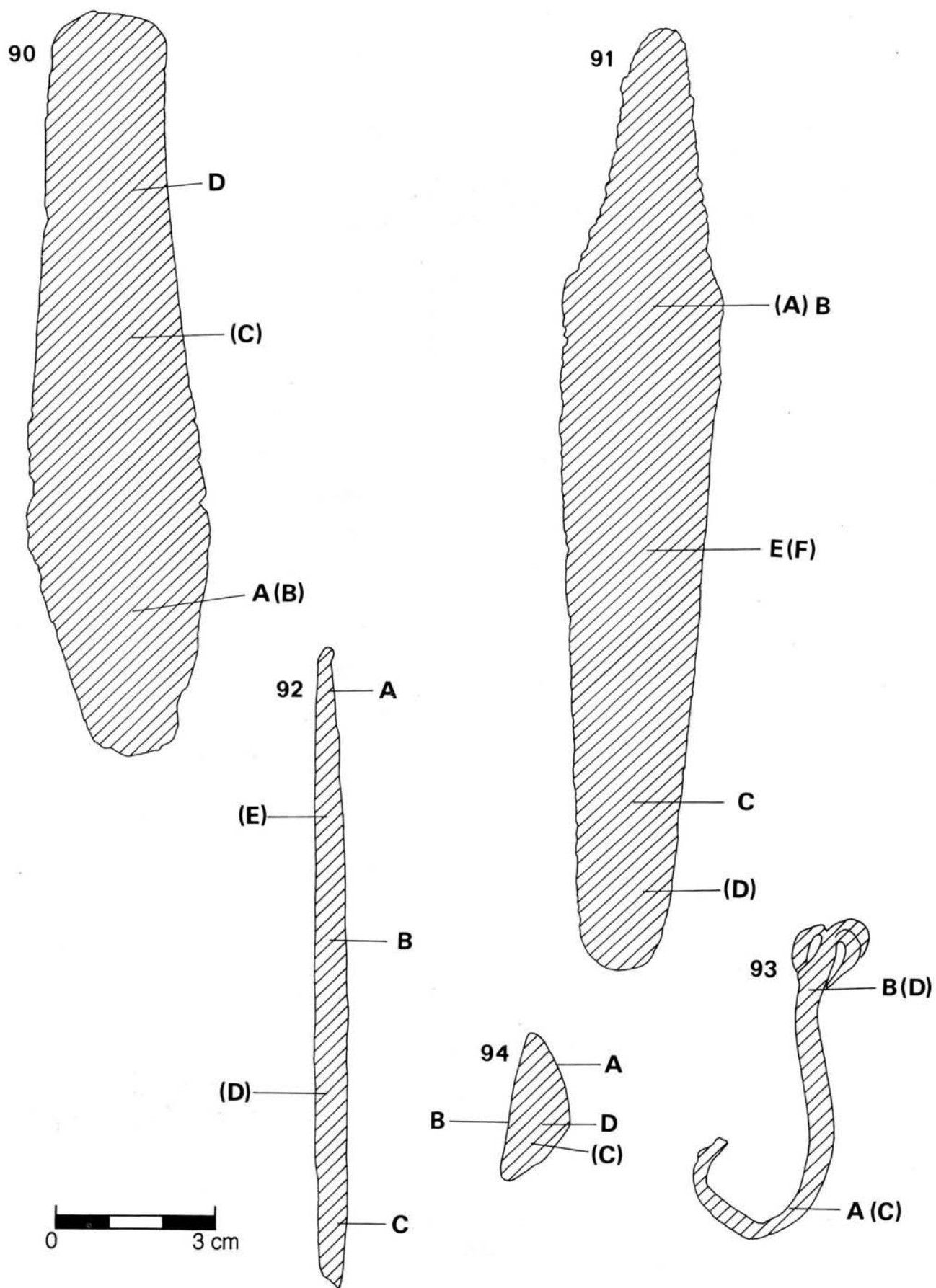


Fig. 4 - Artefactos de cobre de Leceia. Localização das análises realizadas.

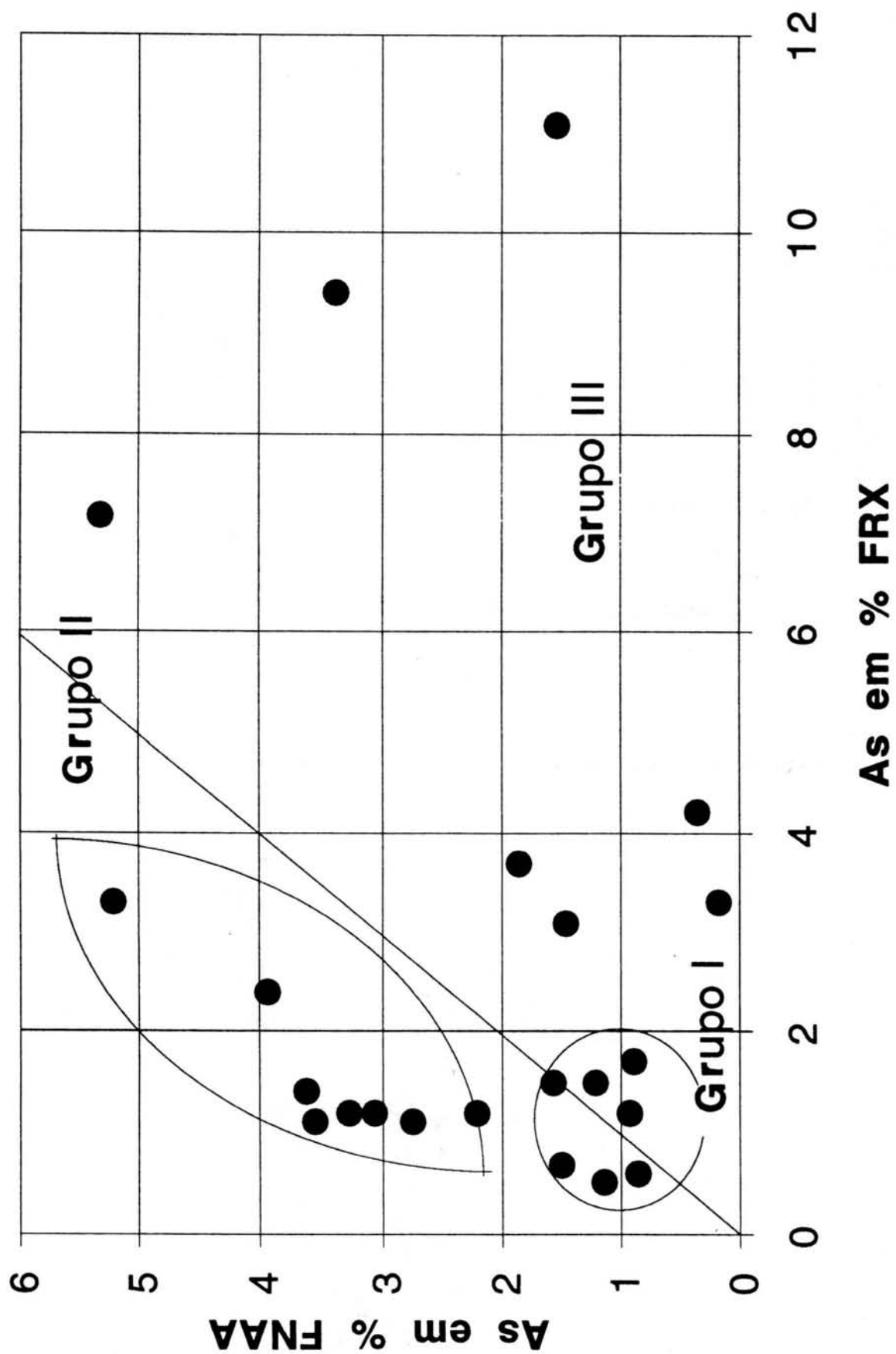


Fig. 5 - Concentrações do arsênio determinadas por FRX em função das determinadas por FNA.

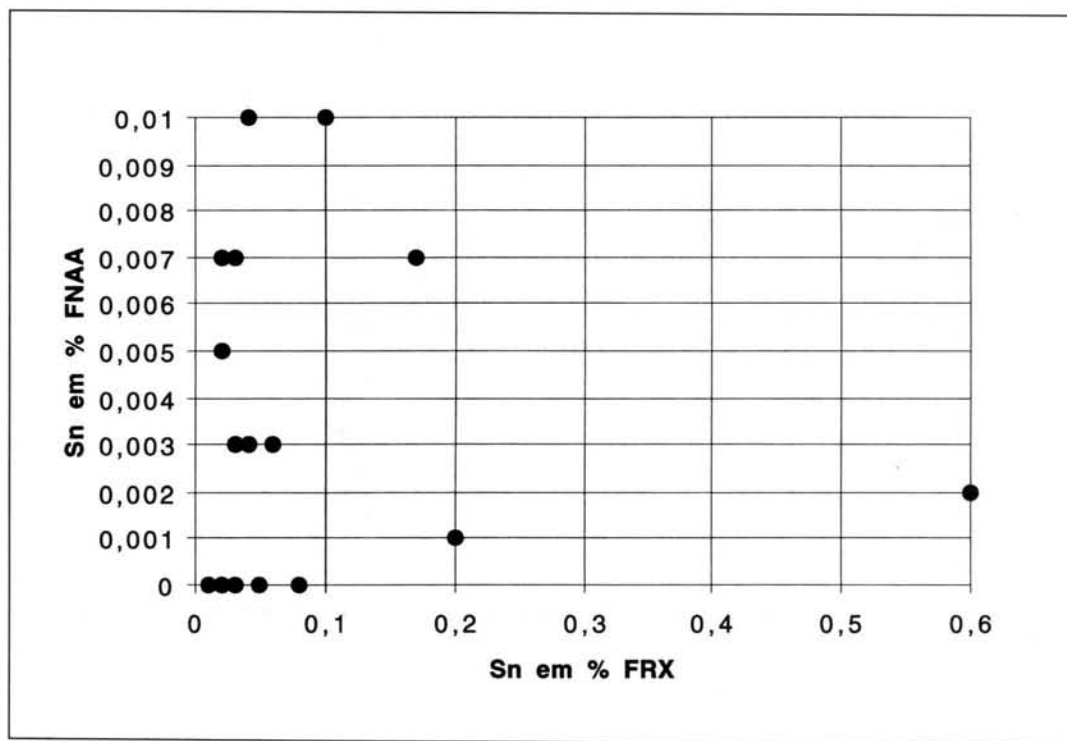


Fig. 6 - Concentrações do estanho determinadas por FRX em função das determinadas por FNAA.

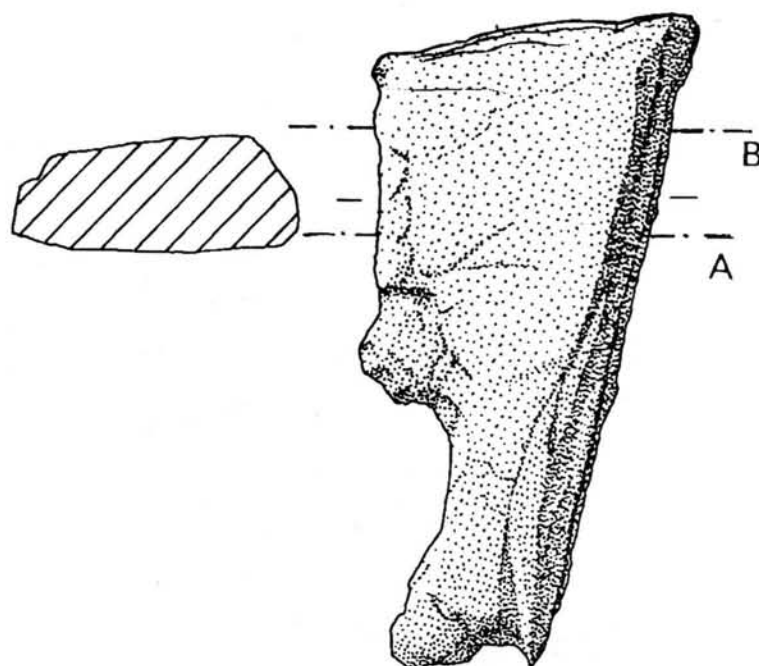


Fig. 7 - Lingote de cobre, com indicação das secções efectuadas e analisadas pelas diferentes técnicas. Comprimento - 5,2 cm.

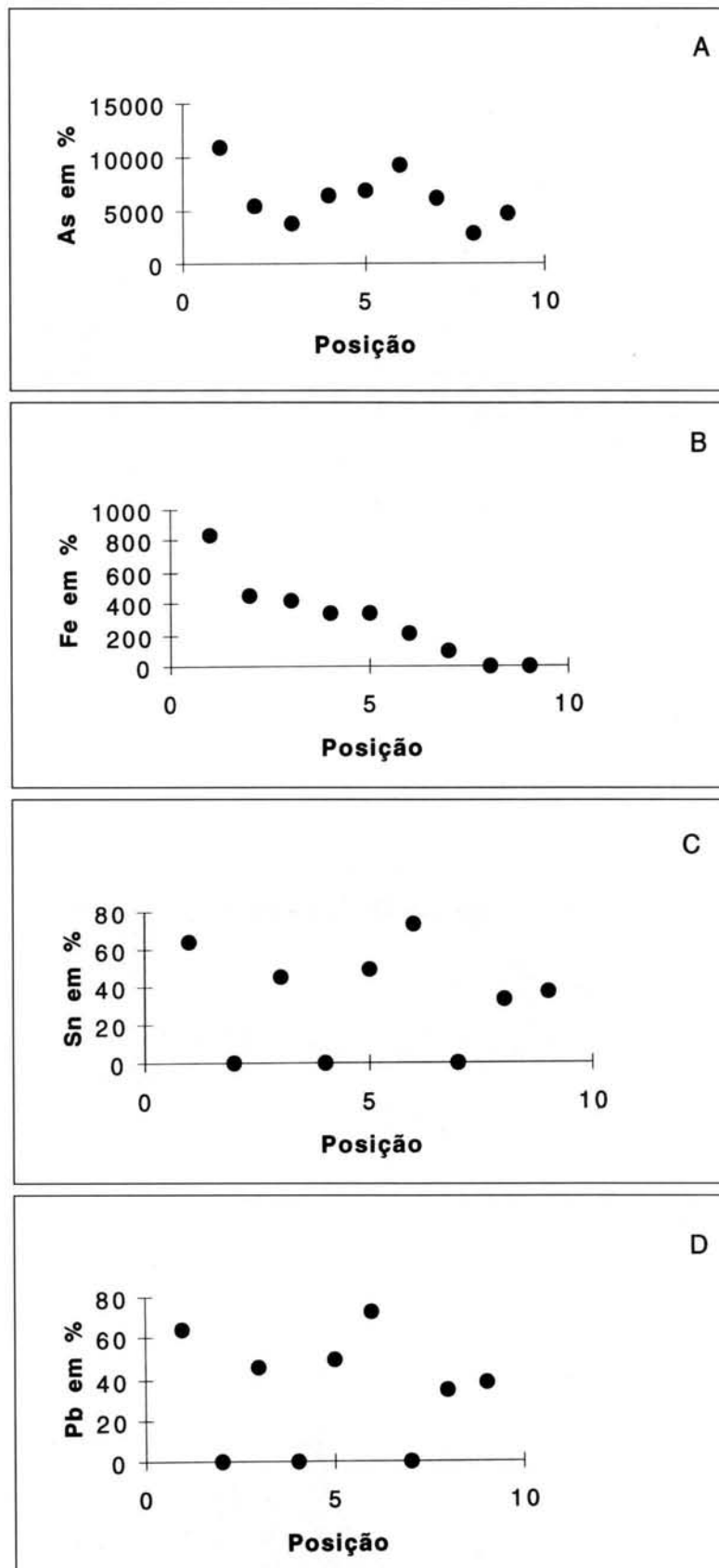


Fig. 8 – Variação dos teores de arsênio, ferro, estanho e chumbo do lingote de cobre em função da profundidade pela técnica LA-ICP-MS. O eixo das abcissas representa os nove pontos de análise do Quadro 5 (por exemplo, o ponto 5=400 μ m). A) Perfil de concentração do arsênio; B) perfil de concentração do ferro; C) perfil de concentração do estanho; D) perfil de concentração do chumbo.

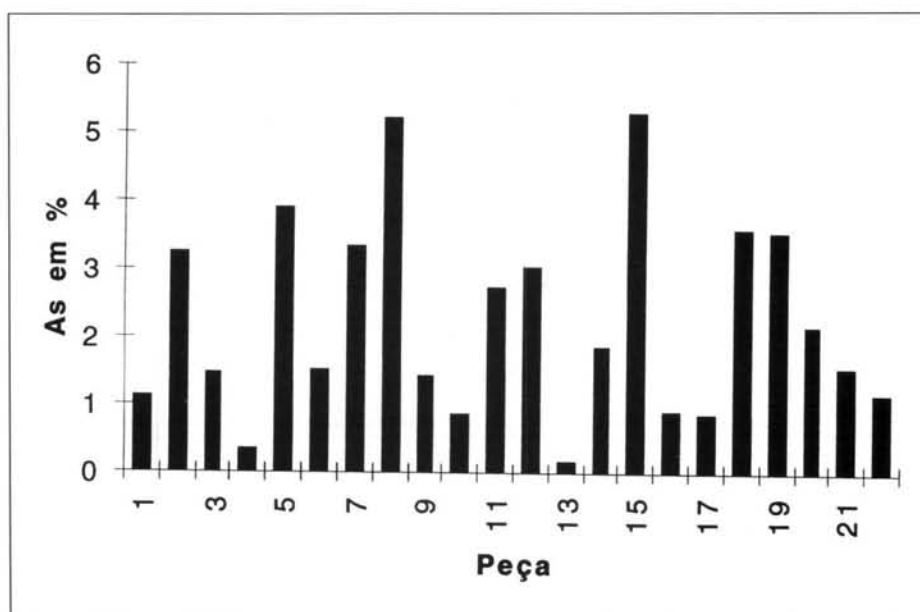


Fig. 9 – Variações dos teores de arsênio determinados pela técnica FNAA.



Fig. 10 – Lingote de cobre de Leceia observando-se profundas incisões feitas a escopro ou punção, destinadas à sua partição (comprimento – 4,5 cm). Calcolítico Pleno (foto de G. Cardoso).



Fig. 11 – Gume de grande machado de cobre, de Leceia, intencionalmente serrado (comprimento – 9,0 cm). Calcolítico Pleno (foto de G. Cardoso).