



# O DEPÓSITO VOTIVO DE GARVÃO

UM NOVO OLHAR SOBRE OS MATERIAIS CERÂMICOS E  
AS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO

*Lúcia Cristina Lourinho Rosado*

Tese apresentada à Universidade de Évora  
para obtenção do Grau de Doutor em Ciências da Terra e do Espaço  
Especialidade: Processos Geológicos

ORIENTADORES: *Professor Doutor José António Paulo Mirão*  
*Professor Doutor António Estevão Candeias*  
*Professora Doutora Maria da Conceição Lopes*

ÉVORA, Junho 2019







UNIVERSIDADE DE ÉVORA

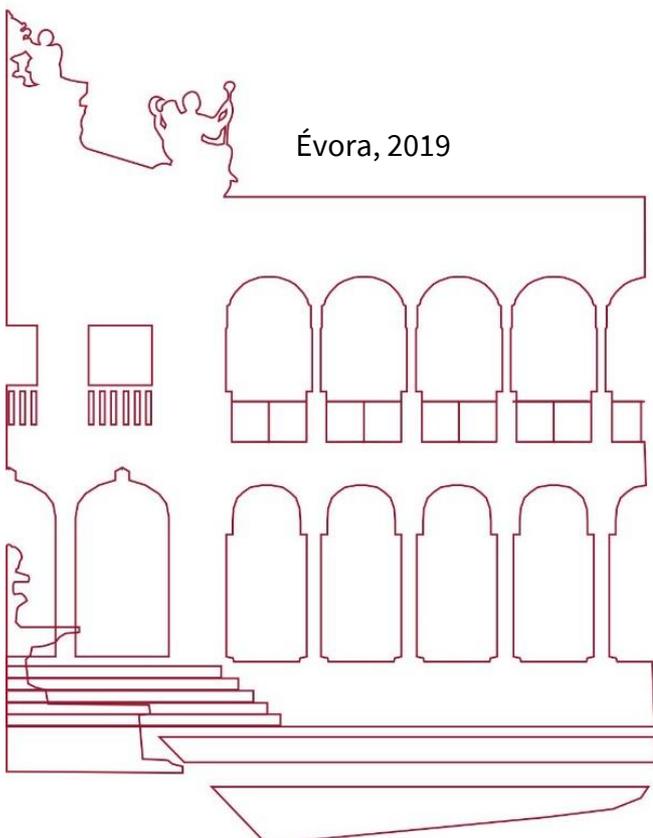
## O DEPÓSITO VOTIVO DE GARVÃO

**Um novo olhar sobre os materiais cerâmicos e as tecnologias de produção**

Lúcia Cristina Lourinho Rosado

Orientadores: Professor Doutor José António Paulo Mirão  
Professor Doutor António Estevão Candeias  
Professora Doutora Maria da Conceição Lopes

Tese apresentada à Universidade de Évora para obtenção do  
Grau de Doutor em Ciências da Terra e do Espaço  
Especialidade: Processos Geológicos







UNIVERSIDADE DE ÉVORA

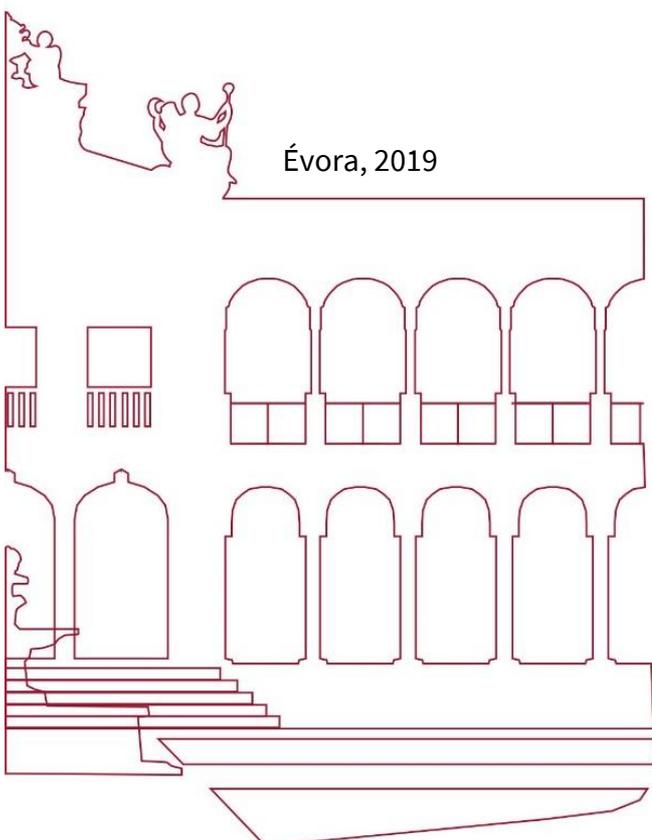
## **O DEPÓSITO VOTIVO DE GARVÃO**

**Um novo olhar sobre os materiais cerâmicos e as  
tecnologias de produção**

Lúcia Cristina Lourinho Rosado

Orientadores: Professor Doutor José António Paulo Mirão  
Professor Doutor António Estevão Candeias  
Professora Doutora Maria da Conceição Lopes

Tese apresentada à Universidade de Évora para obtenção do  
Grau de Doutor em Ciências da Terra e do Espaço  
Especialidade: Processos Geológicos







UNIVERSIDADE DE ÉVORA  
INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO  
E FORMAÇÃO AVANÇADA

## Composição do Júri:

**Presidente:** Doutor Mourad Bezzenghoud, Professor Associado c/Agregação da Universidade de Évora, por delegação de competências do diretor do Instituto de Investigação e Formação Avançada

### **Vogais:**

Doutor **José António Paulo Mirão**, Professor Auxiliar c/Agregação, da Universidade de Évora, orientador;

Doutor **Carlos Alexandre da Silva Ribeiro**, Professor Auxiliar, da Universidade de Évora;

Doutor **João Pedro Botelho Veiga**, Professor Auxiliar da Universidade Nova de Lisboa;

Doutora **Maria da Conceição Lopes**, Professor Auxiliar, da Universidade de Coimbra, orientadora;

Doutor **António Manuel dos Santos Silva**, Investigador Auxiliar, Laboratório Nacional de Engenharia Civil;

Doutor **Sérgio Alexandre da Rocha Gomes**, Investigador Doutorado, CEAACP-Universidade de Coimbra.



Este trabalho de Doutoramento recebeu financiamento da Fundação para a Ciência e Tecnologia (Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/67093/2009 e projeto GODESS PTDC/HIS-ARQ/108758/2008) no âmbito do Programa Operacional Potencial Humano do Quadro de Referência Estratégico Nacional (POPH-QREN), participado pelo Fundo Social Europeu e por Fundos Nacionais do Ministério da Educação e Ciência.





# Agradecimentos

Uma tese de doutoramento é o resultado de vários anos de trabalho. Neste processo foi essencial a ajuda de diversas instituições, pessoas, colegas, amigos e familiares, que contribuíram não só com o seu precioso conhecimento de forma a atingir os objetivos propostos, mas também com o seu apoio e amizade, às quais expresso os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar, ao meu orientador Professor José Mirão, por me ter proposto este desafio e por ter contribuído para que ele se tornasse mais ambicioso. Reconheço e demonstro a minha sincera gratidão por todo o apoio, incentivo e disponibilidade com que sempre acolheu as minhas dúvidas. O seu empenho e dedicação neste trabalho são de enaltecer, não só pelos ensinamentos e pela partilha do seu conhecimento e experiência, mas também pelo companheirismo próprio de um trabalho com esta dimensão.

Ao meu coorientador, Professor António Candeias, o meu maior agradecimento pelos ensinamentos transmitidos ao longo do meu percurso enquanto estudante da Universidade de Évora, e pelo apoio e acompanhamento ao longo deste trabalho.

À minha coorientadora, Professora Maria da Conceição Lopes, pelas ideias propostas, apoio e perspicácia com que me indicou o melhor caminho a seguir.

À professora Cristina Dias agradeço o carinho com que sempre esclareceu as minhas dúvidas e pela imprescindível ajuda na avaliação dos conteúdos orgânicos presentes nas cerâmicas estudadas.

À professora Patrícia Moita a disponibilidade e o apoio prestado na análise petrográfica de algumas lâminas delgadas.

À Dr.<sup>a</sup> Françoise Mayet a sabedoria transmitida, dedicação e amizade. A sua colaboração na execução do inventário das peças de cerâmica do Depósito Votivo de Garvão foi imprescindível.

Ao professor Peter Vandenaabeele e à Jolien Pevenage, da Universidade de Ghent, a colaboração científica no estudo das cerâmicas pintadas.

À professora Antónia Conde por ter estabelecido o contacto que me permitiu desenvolver ensaios experimentais de fabrico de cerâmica. Ao Sr. Egídio, oleiro de S. Pedro do Corval, a colaboração e os ensinamentos na formulação das pastas e no processo de fabrico de cerâmicas.

Ao Laboratório HERCULES a disponibilização de todos os meios possíveis para a elaboração de investigação de elevada qualidade científica.

De uma forma geral, agradeço a todos os colegas do laboratório HERCULES, durante todo o percurso realizado, pela disponibilidade, colaboração e companheirismo. Agradeço especialmente aos meus colegas Ana Manhita, Sérgio Martins, Luis Dias e Pedro Barrulas, pelo incansável apoio prestado em algumas análises laboratoriais, pelos conhecimentos que me transmitiram e pela sua amizade. Ao Massimo Beltrame a ajuda prestada na elaboração de lâminas delgadas. À Mafalda Costa pela sua colaboração, incentivo e amizade, ao Nuno Carriço a ajuda na elaboração e otimização de algumas imagens, à Alexandra Ferreira e à Inês Cardoso pelo apoio e amizade.

Ao Departamento de Geociências da Universidade de Évora, a disponibilidade e acolhimento do laboratório de Geociências durante a execução de algumas tarefas. Um agradecimento especial à Sandra Velez, técnica de laboratório, pelo apoio, carinho, amizade e o imenso ensinamento cedido ao longo de toda esta investigação.

À Câmara Municipal de Ourique a ajuda e disponibilidade durante a execução de trabalho de campo e de amostragem no Centro de Arqueologia Caetano de Mello Beirão (CACMB).

Ao CACMB e à sua fantástica equipa, muito obrigada pelo acolhimento, colaboração e cedência das amostras. Em especial à Dr.<sup>a</sup> Deolinda Tavares e à Madalena pelo interesse demonstrado e pelo apoio durante este percurso, possibilitando o desenvolvimento desta investigação.

À Direção Regional de Cultura do Alentejo e ao Museu de Arqueologia e Etnografia do Distrito de Setúbal, nomeadamente à Diretora do MAEDS, Dr.<sup>a</sup> Joaquina Soares, pela cedência de autorização do uso de alguns desenhos e fotografias. Um agradecimento especial à Dr.<sup>a</sup> Fátima Dias Pereira pelo interesse demonstrado e pela ajuda prestada no aperfeiçoamento de algumas imagens. Ao Dr. Rafael Alfenim pela sua pronta disponibilidade e ajuda nas questões apresentadas.

Porque os últimos serão sempre os primeiros e os essenciais, dedico este trabalho à **minha família**, sobretudo à minha mãe, tio João, Pedro, João Miguel, Luis e Miguel Luis.

Agradeço do fundo do coração à minha mãe, Alzinda, pela educação que me proporcionou e que me transformou no que sou hoje, pela paciência e pela oportunidade de tornar esta realidade possível. Agradeço imenso o seu apoio e incentivo em todos os momentos, dando-me força para enfrentar a importante fase final deste percurso e principalmente...não permitir que eu desistisse. Ao meu irmão Pedro agradeço a disponibilidade imediata e a ajuda que me concedeu sempre que precisei.

Quero ainda agradecer aos meus amores, Luis e Miguel Luis, pelo companheirismo, paciência, apoio, incentivo e pelo amor que me dedicam. Ao meu marido por me conhecer tão bem e estar sempre ao meu lado, ajudando nas decisões mais importantes. Ao meu filho, o carinho e o amor onde muitas vezes fui buscar forças e coragem para que este trabalho pudesse ser uma realidade, nunca me esquecerei das suas palavras:

“Mãe, respira...eu sei que tu vais conseguir!” 😊

E também às pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a evolução e realização deste trabalho que por ventura eu não tenha citado.

A todos, muito obrigada.



# **O Depósito Votivo de Garvão: um novo olhar sobre os materiais cerâmicos e as tecnologias de produção**

## **Resumo**

Este estudo centra-se no estudo arqueométrico das cerâmicas arqueológicas do Depósito Votivo de Garvão. O estudo material envolveu diversas técnicas analíticas complementares, nomeadamente: microscopia ótica (MO), difração e microdifração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X portátil, espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS), espectroscopia microRaman, microscopia eletrónica de varrimento acoplada com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

Os resultados mostram que as cerâmicas a torno exigiram um maior tratamento das matérias-primas, por parte dos oleiros. Nestas cerâmicas foram também identificadas fases de alta temperatura, cuja presença é explicada por um cozimento diferenciado relativamente às cerâmicas manuais.

A produção dos materiais cerâmicos aparenta ser uma atividade regional. As matérias-primas usadas no fabrico do corpo cerâmico e os pigmentos usados na decoração apresentam uma composição mineralógica e química compatível com formações geológicas da Faixa Piritosa Ibérica que afloram na proximidade de Garvão.

A presença de resíduos orgânicos num conjunto de cerâmicas manuais, avaliada por GC-MS, confirma que os recipientes foram usados e que alguns deles poderão ter tido mais do que uma aplicação. Os mesmos contiveram e/ou estiveram em contacto com produtos de origem vegetal e animal, mais especificamente óleo vegetal e resina; e cera de abelha. Os resultados mostram ainda o uso de fogo, com indícios de combustão de uma substância orgânica no interior dos recipientes.

Este estudo introduz novos conhecimentos sobre os materiais cerâmicos e as sociedades que as conceberam e utilizaram, fornecendo detalhes que poderão contribuir para uma melhor perceção do contexto de culto ritual e práticas sociais do Depósito Votivo de Garvão, e conseqüentemente promover a valorização do espólio como testemunho da II Idade do Ferro no Sudoeste Peninsular.



# **The Votive Site of Garvão: a new insight into the ceramic material and technologies of production**

## **Abstract**

This study focuses on the archaeometric characterization of the archeological ceramics of the Votive Deposit of Garvão. The material study involved several complementary analytical techniques, namely: optical microscopy (OM), micro and power X-ray diffraction (XRD), portable X-ray fluorescence spectrometry (XRF), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), micro-Raman spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS).

The results show that the ceramics manufactured using a potter's wheel demanded a greater treatment of the raw materials. High temperature phases were also identified in these ceramics which is consistent with a different firing treatment when compared to the manual ceramics.

The manufacture of ceramics seems to be a regional activity. The raw materials used to produce the ceramic body and the pigments used in the decoration have a mineralogical and chemical composition compatible with the geological formations of the Iberian Pyrite Belt that appear in the vicinity of Garvão.

The presence of organic residues in a set of manual ceramics, analyzed by GC-MS, confirms that the containers were used, in some cases, to store more than one material. They contained and/or were in contact with products of plant and animal origin, more specifically vegetable oil and resin and beeswax. The results also indicate the use of fire, showing evidences of combustion of an organic substance inside the containers.

This study presents new insights regarding the ceramic materials and the societies that manufactured and used them, providing details that could contribute to a better understanding of the context of ritual worship and social practices of the Votive Deposit of Garvão, and consequently to promote the valorization of the collection as testimony of the Iron Age II in the Southwest of the Iberian Peninsula.



# Índice Geral

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
<b>Índice Geral.....</b>	<b>ix</b>
Lista de abreviaturas e siglas.....	xv
Índice de Figuras.....	xvii
Índice de Tabelas.....	xxxi
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1. ENQUADRAMENTO HISTÓRICO.....</b>	<b>9</b>
1.1. O Sul de Portugal na Idade do Ferro.....	11
1.2. Garvão no contexto da II Idade do Ferro no Sudoeste da Península Ibérica.....	14
1.3. O sítio arqueológico de Garvão.....	18
1.4. Bibliografia.....	25
<b>2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E MATÉRIAS-PRIMAS.....</b>	<b>29</b>
2.1. As populações antigas e as matérias-primas.....	31
2.2. Geologia e recursos na área de Garvão.....	36
2.3. Processo de fabrico de cerâmicas.....	38
2.3.1. Estilo e ornamentação de peças cerâmicas.....	46
2.4. Bibliografia.....	48
<b>3. COMPONENTE ARTEFACTUAL.....</b>	<b>53</b>
3.1. A cerâmica no Depósito Votivo de Garvão.....	55
3.1.1. Cerâmica “comum” manual.....	56
3.1.2. Cerâmica “comum” a torno.....	63
3.1.3. Cerâmica pintada.....	68
3.1.4. Cerâmica com decoração estampilhada.....	70

3.1.5. Peças coroplásticas.....	71
3.2. Breve estudo comparativo dos materiais cerâmicos em outros sítios arqueológicos.....	76
3.2.1. Cerâmica manual.....	77
3.2.2. Cerâmica a torno.....	79
3.2.3. Cerâmica pintada.....	80
3.2.4. Cerâmica estampilhada.....	81
3.2.5. Peças coroplásticas.....	81
3.3. Materiais não cerâmicos no Depósito Votivo de Garvão.....	83
3.3.1. Espólio metálico.....	83
3.3.2. Espólio lítico.....	87
3.3.3. Espólio de vidro ou pasta vítrea.....	88
3.3.4. Outro espólio.....	89
3.4. Bibliografia.....	90
<b>4. MÉTODOS.....</b>	<b>95</b>
4.1. O uso das técnicas físico-químicas no estudo de materiais arqueológicos.....	97
4.2. Observação em microscópio estereoscópico.....	99
4.3. Análise Petrográfica.....	99
4.4. Identificação das fases por difração de raios-X (DRX).....	101
4.5. Identificação das fases por espectroscopia Raman.....	104
4.6. Análise química <i>in-situ</i> por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).....	105
4.7. Análise química por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS).....	108
4.8. Microscopia eletrônica de varrimento e microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS).....	112
4.9. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).....	115
4.10. Métodos estatísticos.....	117
4.11. Bibliografia.....	118

<b>5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	121
5.1. Triagem, inventário e amostragem.....	124
5.2. Preparação das amostras.....	126
5.2.1. Preparação de lâminas delgadas.....	126
5.2.2. Preparação de superfícies polidas.....	128
5.2.3. Pulverização de amostras.....	128
5.3. Observação em microscópio estereoscópico.....	129
5.4. Análise petrográfica.....	129
5.5. Identificação das fases por difração de raios-X (DRX) .....	130
5.5.1. Método dos pós.....	130
5.5.2. Preparação de lâminas de argilas orientadas.....	130
5.5.2.1. Tratamento orgânico de argilas orientadas.....	131
5.5.2.2. Tratamento térmico de argilas orientadas.....	131
5.5.3. $\mu$ DRX diretamente nos fragmentos sobre fragmentos cerâmicos.....	131
5.6. Identificação das fases por espectroscopia Raman.....	133
5.7. Análise química <i>in-situ</i> por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) .....	135
5.8. Análise química por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP- MS) .....	136
5.9. Microscopia eletrônica de varrimento e microanálise por espectrometria por energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS) .....	139
5.10. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) .....	141
5.11. Bibliografia.....	145
 <b>6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS</b> .....	 147
6.1. Caracterização da pasta cerâmica no Depósito Votivo de Garvão.....	151
6.1.1. Análise mineralógica por difração de raios-X (DRX), da pasta da cerâmica.....	152
6.1.1.1. Composição mineralógica da cerâmica manual.....	153
6.1.1.2. Composição mineralógica da cerâmica a torno.....	160
6.1.2. Microscopia ótica e análise petrográfica.....	168
6.1.2.1. Petrografia da cerâmica manual.....	168
6.1.2.2. Petrografia da cerâmica a torno.....	175

6.1.3.	Análise química semiquantitativa <i>in-situ</i> por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) .....	184
6.1.3.1.	Representações gráficas de dispersão de elementos.....	185
6.1.3.2.	Peças únicas.....	195
6.1.3.3.	Análise Multivariada.....	196
6.1.4.	Análise química quantitativa de elementos maiores, menores e traço por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS) .....	199
6.1.4.1	Representações gráficas da abundância de elementos.....	200
6.1.4.2.	Representações gráficas da dispersão de elementos.....	204
6.1.4.3.	Avaliação dos elementos de terras raras (ETRs) .....	207
6.1.4.4.	Análise Multivariada.....	212
6.1.5.	Microscopia eletrônica de varrimento e análise química por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS) .....	215
6.1.5.1.	Caracterização morfológica, estrutural e textural.....	216
6.1.5.2.	Análise química pontual e mapeamento químico.....	222
6.1.5.3.	Composição dos elementos não plásticos na cerâmica manual.....	223
6.1.5.4.	Composição dos elementos não plásticos na cerâmica a torno.....	236
6.1.5.5.	Tratamento de superfície em amostra de queimador.....	248
6.1.6.	Discussão.....	249
6.1.7.	Bibliografia.....	256
6.2.	Análise multianalítica e pouco invasiva dos pigmentos usados na decoração da cerâmica .....	261
6.2.1.	Avaliação do pigmento vermelho.....	264
6.2.2.	Avaliação do pigmento preto.....	270
6.2.3.	Avaliação do pigmento branco.....	275
6.2.4.	Discussão.....	280
6.2.5.	Bibliografia.....	282
6.3.	Caracterização dos resíduos orgânicos nas cerâmicas do Depósito Votivo de Garvão.....	287
6.3.1.	Cera de abelha.....	291
6.3.1.1.	Presença de cera de abelha nas amostras analisadas.....	292
6.3.2.	Resinas.....	295

6.3.2.1. Presença de resina nas amostras analisadas.....	297
6.3.3. Gorduras e óleos.....	300
6.3.3.1. Presença de gorduras e óleos nas amostras analisadas.....	304
6.3.4. Relação entre o conteúdo e a forma tipológica dos recipientes estudados.....	307
6.3.5. Discussão.....	311
6.3.6. Bibliografia.....	313
<b>7. CONCLUSÕES FINAIS.....</b>	<b>319</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>A.1</b>
Anexo A – Peças estudadas com a finalidade de avaliar a pasta cerâmica e os pigmentos usados.....	A.3
Anexo B – Resultados da difração de raios-X (DRX) em lâminas de argilas orientadas.....	A.24
Anexo C – Petrografia de materiais geológicos na zona envolvente a Garvão.....	A.28
Anexo D – Resultados de fluorescência de raios-X portátil (FRX).....	A.33
Anexo E – Resultados de espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).....	A.61
Anexo F – Resultados de microscopia eletrônica de varrimento e análise química por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS).....	A.67
Anexo G – Resíduos orgânicos preservados nas cerâmicas.....	A.75
Anexo H – Publicações científicas (Revistas indexadas na base de dados ISI).....	A.89



## Lista de Abreviaturas e Siglas

ADHA: ácido dehidroabiético

BSE: electrões retrodifundidos (backscattered electrons)

CACMB: Centro de Arqueologia Caetano de Melo Beirão

©: Crédito, direito autorial

d: distância interplanar

DAGs: diacilgliceróis

DGA: sigla do inventário do Depósito Votivo de Garvão

DRCA Alentejo: Direção Regional de Cultura do Alentejo

DRX: difração de raios-X

$\mu$ DRX: microdifração de raios-X

ENP: elementos não plásticos

ETRs: elementos terras raras

ETRL: elementos terras raras leves

ETRP: elementos terras raras pesados

FPI: Faixa Piritosa Ibérica

FRX: espectrometria de fluorescência de raios-X

GC-MS: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

HERCULES - Herança Cultural, Estudos e Salvaguarda

ICDD: *International Centre for Diffraction Data*

MO: microscopia ótica

ICP-MS: espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente

MAEDS: Museu de Arqueologia e Etnografia do Distrito de Setúbal

MAGs: monoacilgliceróis

m/z: razão massa/carga

PCA: análise de componentes principais

$\mu$ Raman: espectroscopia de microRaman

SE: electrões secundários

SEM-EDS: microscopia eletrónica de varrimento acoplada com espectrometria de energia dispersiva de raios-X

TAGs: triacilgliceróis

VS: Vulcano-sedimentar



# Índice de Figuras

<b>Figura 1. 1</b> - Imagem ilustrativa do comércio fenício no mediterrâneo. ....	12
<b>Figura 1. 2</b> - Mapa etnográfico, linguístico e geopolítico da Península Ibérica Pré-Romana (Ibéria), cerca de 200 a. C.. ....	14
<b>Figura 1. 3</b> - Cerro do Castelo, Garvão. ....	19
<b>Figura 1. 4</b> - Aspeto da escavação nos setores 4 e 5, 1982.....	20
<b>Figura 1. 5</b> - Trabalhos arqueológicos desenvolvidos em 1982 no depósito votivo. ....	20
<b>Figura 1. 6</b> - Desenho de parte do plano C.3c/5c (a) da campanha arqueológica dirigida por C.M. Beirão e desenho de pormenor do conjunto de peças <i>in-situ</i> (b). ....	21
<b>Figura 1. 7</b> - Desenho de parte do plano C.3b/5b (a) da campanha arqueológica dirigida por C.M. Beirão e pormenor do conjunto de peças <i>in-situ</i> (b). ....	22
<b>Figura 1. 8</b> - Aspeto dos materiais arqueológicos <i>in-situ</i> , visualizando-se o empilhamento das peças, nomeadamente dos pratos. ....	22
<b>Figura 1. 9</b> - Vista parcial do depósito votivo na atualidade. ....	23
<b>Figura 1. 10</b> - Área do depósito votivo que se encontra atualmente por escavar. ....	23
<b>Figura 1. 11</b> - Aspeto do conjunto de cerâmicas que ainda permanecem no depósito votivo. ....	24
<b>Figura 2. 1</b> - Representação esquemática da estrutura de algumas argilas.....	32
<b>Figura 2. 2</b> - Mapa geológico da região de Garvão. ....	36
<b>Figura 2. 3</b> - Reações decorrentes da cozedura de um corpo cerâmico.....	40
<b>Figura 2. 4</b> - Diagrama composicional dos feldspatos. ....	44
<b>Figura 3. 1</b> - Desenhos de Cerâmica manual tipo I.....	57
<b>Figura 3. 2</b> - Desenhos de Cerâmica manual tipo II. ....	58
<b>Figura 3. 3</b> - Desenho de Cerâmica manual tipo III. ....	58
<b>Figura 3. 4</b> - Desenhos de Cerâmica manual tipo IV. ....	59
<b>Figura 3. 5</b> - Desenho de cerâmica manual tipo V. ....	60
<b>Figura 3. 6</b> - Desenhos de Cerâmica manual tipo VI. ....	61
<b>Figura 3. 7</b> - Cerâmica manual tipo VI.....	61
<b>Figura 3. 8</b> – Fotografia de algumas tampas.....	62
<b>Figura 3. 9</b> - Fotografia de algumas fusaiolas. ....	62

<b>Figura 3. 10</b> - Desenhos de cerâmica montada a torno, tipo I.....	63
<b>Figura 3. 11</b> - Desenho e fotos de pormenores de uma peça a torno, tipo I (DGA 239). .....	64
<b>Figura 3. 12</b> - Desenhos de peças de cerâmica montada a torno, tipo II.....	64
<b>Figura 3. 13</b> - Desenho de peça de cerâmica montada a torno, tipo III.....	65
<b>Figura 3. 14</b> - Desenho de peça montada a torno, tipo IV.....	65
<b>Figura 3. 15</b> - Desenhos de peças de cerâmica montada a torno, tipo V.....	66
<b>Figura 3. 16</b> - Desenhos de contentores montados a torno.....	66
<b>Figura 3. 17</b> - Fotos de grandes contentores montados a torno, DGA 348 e DGA 349. .....	67
<b>Figura 3. 18</b> - Desenhos de oinochoes (jarros de vinho) montados a torno. ....	67
<b>Figura 3. 19</b> - Desenho de almofariz montado a torno.....	68
<b>Figura 3. 20</b> - Desenhos de cerâmica pintada.....	69
<b>Figura 3. 21</b> - Desenho de cerâmica pintada, forma aberta.....	69
<b>Figura 3. 22</b> - Desenhos de fragmentos de cerâmica com decoração estampilhada.....	70
<b>Figura 3. 23</b> - Desenhos de alguns motivos das estampilhas aplicadas na decoração da cerâmica do Depósito Votivo de Garvão reportadas na notícia preliminar sobre o mesmo, datada de 1985.....	71
<b>Figura 3. 24</b> – “Aspergillus”, acervo do Museu Nacional de Arqueologia.....	72
<b>Figura 3. 25</b> - Equídio.....	72
<b>Figura 3. 26</b> - Foto de caixa modelada. ....	73
<b>Figura 3. 27</b> - Desenho de figura feminina modelada, provavelmente representando a Deusa Tanit.....	73
<b>Figura 3. 28</b> - Desenho de queimador com adornos coroplásticos.....	74
<b>Figura 3. 29</b> - Grande contentor com figuras masculinas modeladas (DGA 516), que apresenta pintura e ainda decoração incisa e em estampilha.....	75
<b>Figura 3. 30</b> - Urna de orelhetas, acervo do Museu Nacional de Arqueologia. ....	76
<b>Figura 3. 31</b> – Placas oculadas em ouro, 42mmx13mmx0.2mm, acervo do Museu Nacional de Arqueologia.....	83
<b>Figura 3. 32</b> – Placas oculadas de prata.....	84
<b>Figura 3. 33</b> - Desenhos de placas de prata com representação antropomórfica.....	84
<b>Figura 3. 34</b> - Anéis em prata. ....	85
<b>Figura 3. 35</b> - Desenhos de bracelete e argolas de prata. ....	86
<b>Figura 3. 36</b> - Desenho de fíbula anular. ....	86

<b>Figura 3. 37</b> - Desenhos de fragmentos de fíbulas de bronze.....	87
<b>Figura 3. 38</b> - Desenhos de contas de cornalina. ....	87
<b>Figura 3. 39</b> – Desenho e foto da representação do maxilar humano, de pasta vítrea, acervo do Museu Nacional de Arqueologia. ....	88
<b>Figura 3. 40</b> - Desenhos de fragmentos de oinochoes.....	88
<b>Figura 3. 41</b> - Desenho da moeda encontrada no Depósito Votivo de Garvão. ....	89
<b>Figura 3. 42</b> – Desenho da peça e representação do grafito encontrado no fundo da mesma.....	90
<b>Figura 4. 1</b> - Exemplo de caracterização petrográfica da pasta cerâmica por análise de lâmina delgada.....	101
<b>Figura 4. 2</b> - Esquema da difração na condição de Bragg. A lei de Bragg estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característica para cada fase cristalina). ....	102
<b>Figura 4. 3</b> - Diagrama esquemático a ilustrar o processo de incidência de um feixe de raios-X na amostra, excitação do átomo e emissão de raios-X característicos. ....	106
<b>Figura 4. 4</b> - Diagrama esquemático da configuração do equipamento ICP-MS.....	110
<b>Figura 4. 5</b> - Desenho esquemático da coluna do microscópio eletrônico de varrimento. ....	113
<b>Figura 4. 6</b> - Imagem BSE e mapa SEM-EDS com a distribuição espacial dos elementos, amostra (3) de cerâmica de paredes finas de <i>Emerita Augusta</i> (Mérida).....	114
<b>Figura 4. 7</b> - Diagrama esquemático de um sistema GC-MS.....	116
<b>Figura 5. 1</b> - Pormenor da sala de reservas do CACMB. ....	125
<b>Figura 5. 2</b> - Máquina de corte de precisão DiscoPlan TS e polidora automática Planopol-V, ambos os equipamentos da Struers. ....	128
<b>Figura 5. 3</b> - Microscópio estereoscópico. ....	129
<b>Figura 5. 4</b> - Microscópio petrográfico (Leica DM2500M e DM2500 P).....	130
<b>Figura 5. 5</b> - Equipamento de DRX Bruker AXS D8 Discover. ....	133
<b>Figura 5. 6</b> - MicroRaman confocal XploRA da Horiba. ....	134
<b>Figura 5. 7</b> - Equipamento portátil de fluorescência de raios-X da Amptek no decurso da análise de uma cerâmica decorada com pintura. ....	136
<b>Figura 5. 8</b> - Equipamento de ICP-MS Agilent 8800 Triple Quadrupole. ....	137

<b>Figura 5. 9</b> - Microscópio eletrônico de varrimento de pressão variável (HITACHI S-3700N) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (Bruker XFlash 5010 com detetor SDD acoplado), equipado com o <i>software</i> Esprit1.9.....	140
<b>Figura 5. 10</b> - Sistema GC-MS QP2010-Ultra, Shimadzu. ....	144
<b>Figura 6. 1</b> - Difractogramas representativos de cerâmica manual.....	155
<b>Figura 6. 2</b> - Difractogramas representativos de cerâmica manual.....	156
<b>Figura 6. 3</b> - Difractogramas de duas amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico A (ao natural), após tratamento com etilenoglicol e após tratamento térmico.....	158
<b>Figura 6. 4</b> - Difractogramas de duas amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico B (ao natural), após tratamento com etilenoglicol e após tratamento térmico. ....	159
<b>Figura 6. 5</b> - Difractogramas representativos de cerâmica a torno.....	163
<b>Figura 6. 6</b> - Difractogramas de algumas amostras de cerâmica a torno, decorada com pintura.....	165
<b>Figura 6. 7</b> - Difractogramas da amostra DGA 307, prato a torno tipo I, respeitantes à pasta fina e à pasta grosseira.....	167
<b>Figura 6. 8</b> - Difractogramas da amostra DGA 617, prato a torno tipo I, respeitantes à pasta fina e à pasta grosseira.....	167
<b>Figura 6. 9</b> - Grão de rocha gabroica com plagioclase e piroxenas, identificado na amostra DGA 1359 do tipo estilístico I de cerâmica manual (copo). ....	169
<b>Figura 6. 10</b> - Grão poliminerálico apenas com plagioclases, identificado na amostra DGA 1359, tipo I de cerâmica manual (copo).....	169
<b>Figura 6. 11</b> - Eventual clasto de rocha vulcânica, extremamente alterado, amostra DGA 306, tipo II da cerâmica manual (taça). ....	170
<b>Figura 6. 12</b> - Imagem geral da amostra DGA 306 do tipo II da cerâmica manual (taça). .....	170
<b>Figura 6. 13</b> - Grão de anfíbola alterada , amostra de taça DGA 667 (tipo II de cerâmica manual). ....	170
<b>Figura 6. 14</b> – Aspeto geral da amostra DGA 1459, grupo IV de cerâmica manual (urnas). .....	171
<b>Figura 6. 15</b> – Aspeto geral da amostra DGA 138, grupo IV de cerâmica manual (urnas). .....	171

<b>Figura 6. 16</b> – Litoclasto com aparência vulcânica, amostra DGA 1368, grupo IV de cerâmica manual (urnas).....	172
<b>Figura 6. 17</b> – Aspeto geral da amostra DGA 1368, grupo IV de cerâmica manual (urnas), com litoclastos de rocha sedimentar ou metamórfica de baixo grau e aparente litoclasto de rocha vulcânica. ....	172
<b>Figura 6. 18</b> – Aspeto geral da amostra DGA 54, pertencente ao grupo estilístico do tipo VI (queimadores) e ao grupo petrográfico A.....	173
<b>Figura 6. 19</b> – Detalhe de litoclastos de rocha sedimentar ou metamórfica de baixo grau, na amostra DGA 54 (tipo VI - queimador e grupo A, em termos de petrografia) (nicóis cruzados).....	173
<b>Figura 6. 20</b> - Piroxena como ENP na amostra DGA 42, pertencente ao grupo petrográfico B dos queimadores manuais.....	174
<b>Figura 6. 21</b> – Litoclasto de rocha gabroica, como ENP, nota-se a presença de plagioclase e piroxena, amostra DGA 42, tipo VI (queimador) e grupo petrográfico B.....	174
<b>Figura 6. 22</b> – Perspetiva global da amostra DGA 43, grupo petrográfico B e tipo VI de cerâmica manual (queimador). ....	175
<b>Figura 6. 23</b> – Perspetiva global da amostra DGA 546, grupo petrográfico B e tipo VI de cerâmica manual (queimador). ....	175
<b>Figura 6. 24</b> – Limite de contato entre a fração grosseira e a fração fina, com ENP de rocha gabroica, da pasta grosseira a penetrar na pasta fina, amostra DGA 581 (prato tipo D). ....	176
<b>Figura 6. 25</b> - Pasta fina das amostras DGA 807 e DGA 814, pratos a torno tipo I. .	176
<b>Figura 6. 26</b> – Aspeto geral da pasta grosseira, amostra DGA 807, prato a torno tipo I. ....	177
<b>Figura 6. 27</b> – Elementos não plásticos (ENP) de rocha gabroica presentes na pasta grosseira, amostra DGA 814 (tipologia I a torno). ....	177
<b>Figura 6. 28</b> – Elementos não plásticos (ENP) de rocha gabroica presentes na pasta grosseira, amostras DGA 581 (1) e 807 (2) (tipologia I a torno), constituídos sobretudo por piroxena e plagioclase. ....	178
<b>Figura 6. 29</b> – Aspeto geral da amostra DGA 162 (tipologia II), onde é possível identificar ENP subarredondados. ....	179
<b>Figura 6. 30</b> – Aspeto geral da amostra DGA 176 (tipologia V, urna). ....	180
<b>Figura 6. 31</b> – ENP de rocha gabroica na amostra DGA 623 (tipologia V, urna) (nicóis cruzados).....	180

<b>Figura 6. 32</b> – Aspeto geral da amostra DGA 1984 (contentor). .....	181
<b>Figura 6. 33</b> – ENP de rocha gabroica, em amostras de contentores, DGA 1984 (1) onde é possível observar plagioclases (1), anfíbola e/ou piroxena e plagioclases, na amostra DGA 770 (2). .....	181
<b>Figura 6. 34</b> – Aspeto geral da amostra DGA 2177, pote pintado. ....	182
<b>Figura 6. 35</b> - Gráfico de dispersão Si vs Al. ....	186
<b>Figura 6. 36</b> - Gráfico de dispersão Fe vs Al. ....	187
<b>Figura 6. 37</b> - Gráfico de dispersão Fe vs Ca. ....	188
<b>Figura 6. 38</b> - Gráfico de dispersão Ca vs K. ....	189
<b>Figura 6. 39</b> - Gráfico de dispersão Fe vs Ti. ....	190
<b>Figura 6. 40</b> - Gráfico de dispersão Rb vs Al. ....	190
<b>Figura 6. 41</b> - Gráfico de dispersão Sr vs Ca. ....	191
<b>Figura 6. 42</b> - Gráfico de dispersão Zr vs Ti. ....	192
<b>Figura 6. 43</b> - Gráfico de dispersão Zr vs Ti, considerando os diversos grupos petrográficos identificados. ....	193
<b>Figura 6. 44</b> - Gráfico de dispersão Fe vs Al, considerando os diversos grupos petrográficos identificados. ....	193
<b>Figura 6. 45</b> - Gráfico de dispersão Fe vs Ca, considerando os diversos grupos petrográficos identificados. ....	194
<b>Figura 6. 46</b> - Gráfico de dispersão Ca vs K, considerando os diversos grupos petrográficos identificados. ....	194
<b>Figura 6. 47</b> - Gráfico de dispersão Sr vs Ca, com a respetiva dispersão relativamente às peças únicas analisadas. ....	195
<b>Figura 6. 48</b> - Gráfico de dispersão Fe vs Mn, com a respetiva dispersão relativamente às peças únicas analisadas. ....	196
<b>Figura 6. 49</b> - Gráfico de dispersão Zr vs Ti, com a respetiva dispersão relativamente às peças únicas analisadas. ....	196
<b>Figura 6. 50</b> - Gráfico <i>bi-plot</i> da projeção das variáveis qualitativas para os dois primeiros componentes principais, F1 e F2, dos dados obtidos por FRX. ....	197
<b>Figura 6. 51</b> - Gráfico <i>bi-plot</i> mostrando a variabilidade das amostras, considerando as diferentes tipologias, presente nos dois primeiros componentes principais, F1 e F2, dos dados obtidos por FRX. ....	198
<b>Figura 6. 52</b> - Representação gráfica da variação composicional de elementos maiores nas amostras manuais e a torno estudadas. ....	200

<b>Figura 6. 53</b> - Representação gráfica da variação composicional de alguns elementos menores nas amostras manuais e a torno estudadas. ....	201
<b>Figura 6. 54</b> - Representação gráfica da variação composicional de alguns elementos traço nas amostras manuais e a torno estudadas.....	201
<b>Figura 6. 55</b> - Representação gráfica da variação composicional dos elementos maiores determinados nos pratos a torno tipo I.....	202
<b>Figura 6. 56</b> - Representação gráfica da variação composicional dos elementos menores determinados nos pratos a torno tipo I.....	203
<b>Figura 6. 57</b> - Representação gráfica da variação composicional de alguns elementos traço determinados nos pratos a torno tipo I. ....	203
<b>Figura 6. 58</b> - Diagramas de correlação entre os óxidos de elementos maiores das cerâmicas manuais e cerâmicas a torno, incluindo as pastas de granulometria diferente constituintes dos pratos a torno tipo I.....	205
<b>Figura 6. 59</b> - Diagramas de correlação entre os óxidos de elementos maiores e elementos menores e traço das cerâmicas manuais e cerâmicas a torno, incluindo as pastas de granulometria diferente constituintes dos pratos a torno tipo I. ....	206
<b>Figura 6. 60</b> - Concentração das terras raras normalizada por NASC e Condrito, nos dois tipos de fabrico, cerâmica manual e cerâmica a torno.....	210
<b>Figura 6. 61</b> - Concentração das terras raras normalizada por NASC e Condrito, nos pratos tipo I da cerâmica a torno (análise separada das duas pastas de diferente granulometria usadas para a manufatura do prato).....	211
<b>Figura 6. 62</b> – Representação gráfica de $(La/Yb)_N$ versus $Yb_N$ , e de $(La/Sm)_N$ versus $Sm_N$ .....	212
<b>Figura 6. 63</b> - Gráfico <i>bi-plot</i> da projeção das variáveis para os dois primeiros componentes principais, F1 e F2, dos dados obtidos por ICP-MS.....	213
<b>Figura 6. 64</b> - Gráfico <i>bi-plot</i> mostrando a variabilidade das amostras, presente nos dois primeiros componentes principais, F1 e F2, dos dados obtidos por ICP-MS. ....	214
<b>Figura 6. 65</b> - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico A, respeitantes a urnas (DGA 306 e 1411), e a queimadores (DGA 54 e DGA 1411), onde se pode avaliar a textura da pasta e observar o aspeto e dimensão de vários elementos não plásticos, inclusive de grandes litoclastos.....	217

<b>Figura 6. 66</b> - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico B, respeitantes à tipologia de I, copos, onde se pode avaliar a textura da pasta e observar o aspeto e dimensão de vários elementos não plásticos, inclusive de grandes litoclastos. ....	217
<b>Figura 6. 67</b> - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico B, respeitantes à tipologia VI, queimadores, onde se pode avaliar a textura da pasta e observar o aspeto e dimensão de vários elementos não plásticos, inclusive de grandes litoclastos. ....	218
<b>Figura 6. 68</b> - Imagens de SEM de amostras de cerâmica a torno, mais especificamente de amostras respeitantes à tipologia I, pratos formados por duas pastas de granulometria diferente. A pasta grosseira insere-se no grupo petrográfico B e a pasta fina no grupo petrográfico C. Nestas imagens é possível avaliar a textura das pastas, de diferente granulometria, usadas na manufatura dos pratos e a forma, tamanho e aspeto de alguns elementos não plásticos presentes. ....	220
<b>Figura 6. 69</b> - Imagens de SEM de amostras de cerâmica a torno, a primeira relativamente a um queimador e as restantes de grandes contentores, do grupo petrográfico B. ....	221
<b>Figura 6. 70</b> – Fotomicrografias SEM-EDS de dois litoclastos da amostra DGA 1411, taça manual tipo II, do grupo petrográfico A. Os grandes litoclastos, ricos em filossilicatos de Mg, Fe e algum K, provavelmente clorite e ilite, possuem cristais esfena. Os mapas elementares mostram claramente a esfena.....	224
<b>Figura 6. 71</b> – Imagem do microscópio petrográfico (nicóis cruzados) e mapa elementar SEM-EDS de um litoclasto da amostra DGA 54, queimador manual (tipo VI), do grupo petrográfico A. O mapa elementar mostra a composição do litoclasto de rocha sedimentar ou metamórfica, constituído por filossilicatos ricos em K, Mg e Fe (A), com zonas ricas em esfena (B), a zona da pasta envolvente é enriquecida em Fe.....	225
<b>Figura 6. 72</b> – Imagem do microscópio petrográfico (nicóis cruzados), imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares de um litoclasto da amostra DGA 1505, queimador manual (tipo VI), do grupo petrográfico A. O grande litoclasto, provavelmente de rocha sedimentar ou metamórfica, é constituído por filossilicatos ricos em K e Fe com zonas pontuais, possivelmente de anfíbolos (A e B), com imagem pormenorizadas das mesmas. A pasta envolvente ao litoclasto é enriquecida em Fe.....	226

<b>Figura 6. 73</b> – Imagem do microscópio petrográfico (nicóis cruzados), imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares obtidos na análise SEM-EDS da amostra DGA 306, taça tipo II, do grupo petrográfico A. Observa-se um clasto, provavelmente de rocha vulcânica. Este ENP apresenta-se muito alterado, com zonas ricas em Na, a matriz parece ser enriquecida em manganês e com o elemento Fe a delimitar o clasto.....	227
<b>Figura 6. 74</b> – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares SEM-EDS da amostra DGA 667, taça tipo II, do grupo petrográfico A. São visíveis diversos litoclastos com piroxenas, a maioria enriquecidos em Mg (clinoenstatite) e outros em Ca (augite). A pasta envolvente aos mesmos é rica em Fe e Mg. ....	228
<b>Figura 6. 75</b> - Fotomicrografia SEM-EDS da amostra DGA 46, litoclasto rico em clinopiroxena (clinoenstatite) /pigeonite (A) e quartzo (B).....	228
<b>Figura 6. 76</b> - Diagrama ternário de feldspatos identificados nas amostras manuais do grupo petrográfico B.....	229
<b>Figura 6. 77</b> - Diagrama ternário de piroxenas identificadas nas amostras manuais, do grupo petrográfico B.....	230
<b>Figura 6. 78</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos, mapas elementares e espectros SEM-EDS da amostra DGA 105 (copo), litoclasto com quartzo (A), plagioclase cálcica (B – labradorite) e piroxena (C- augite). ....	232
<b>Figura 6. 79</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 1360 (copo), litoclasto rico em piroxena (A), zonas de plagioclases cálcicas (B) e ainda uma zona com quartzo (C).....	232
<b>Figura 6. 80</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 137 (copo), litoclasto rico em plagioclases (A - albite, B - oligóclase), piroxenas (C - augite) e uma pequena zona de óxido de Fe e Ti.....	233
<b>Figura 6. 81</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 43 (queimador), litoclasto rico em piroxena (A), plagioclase (B) e quartzo (C), a preencher lacunas na zona do feldspato. ....	233
<b>Figura 6. 82</b> - Imagem petrográfica ((nicóis paralelos e nicóis cruzados, Q-quartzo, P-piroxena), imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares e mapa elementar da amostra DGA 1436 (queimador), litoclasto com uma pequena zona rica em Si, Al, Ca e Fe (A), com zona de piroxena, nomeadamente pigeonite (B), e quartzo (C), a preencher lacunas, devendo ser um processo tardio.....	234

<b>Figura 6. 83</b> - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, A-anfíbola, E-esfena, P-piroxena, Pl-plagioclase), imagem de elétrons retrodifundidos e mapa elementar da amostra DGA 1436 (queimador), no litoclasto é possível identificar albite (A) e outro feldspato com composição próxima da andesina (B), clinopiroxenas/pigeonite (C) e ainda um mineral opaco rico em Ca e Ti, que pode possivelmente tratar-se de esfena (D). A composição química do grão ao lado parece indicar tratar-se de anfíbola (E).....	234
<b>Figura 6. 84</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos, mapas elementares e espectros SEM-EDS da amostra DGA 546, litoclasto com piroxenas, uma zona rica em augite (A) e outras com composição compatível com diópsido (B) e ainda a eventual presença de olivina com inclusões de óxido de Fe (C). .....	235
<b>Figura 6. 85</b> - Imagens de elétrons retrodifundidos e espectros SEM-EDS de pequenas partículas ricas em metais associados a sulfuretos e sulfatos, identificados numa amostra de contentor, DGA 642.....	237
<b>Figura 6. 86</b> - Imagens de elétrons retrodifundidos e espectros SEM-EDS de pequenas partículas dispersas na pasta cerâmica identificadas na amostra DGA 642 (contentor), nomeadamente associações de Fe-Cr-Ni, Au-Cu-Ag e Cu. ....	238
<b>Figura 6. 87</b> - Diagrama ternário de piroxenas identificadas nas amostras elaboradas a torno.....	239
<b>Figura 6. 88</b> - Diagrama ternário de feldspatos identificados nas amostras elaboradas a torno.....	239
<b>Figura 6. 89</b> – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 559 (pasta grosseira), litoclasto com feldspato compatível com bytownite (A), e piroxenas, nomeadamente augite (B). .....	241
<b>Figura 6. 90</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 807 (pasta grosseira prato), litoclasto com feldspatos (labradorite-A) e piroxenas (pigeonite-B e augite-C). .....	241
<b>Figura 6. 91</b> - SEM-EDS da amostra DGA 814 (pasta grosseira prato), litoclasto com piroxenas (augite-A e pigeonite-B) e feldspatos de distinta composição, nomeadamente, labradorite (C), ortóclase (D) e bytownite (E), são perceptíveis zonas bastantes alteradas.. .....	241
<b>Figura 6. 92</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 617 (pasta grosseira prato), litoclasto localizado junto à superfície interna do prato rico em piroxenas (pigeonite-A e augite-B), feldspato potássico (C) e quartzo-D.....	242

<b>Figura 6. 93</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 623 (urna do tipo V), litoclasto com feldspatos (labradorite-A e andesina-B), piroxena (augite-C), zona de apatite (D) e quartzo (E). .....	242
<b>Figura 6. 94</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra de lâmina DGA 623 (urna do tipo V), litoclasto rico em piroxenas, augite- diópsido (A) e feldspatos também com composição química distinta, nomeadamente labradorite (B) e oligoclase (C), quartzo (D), e ao lado feldspato de composição compatível com albite (E). .....	243
<b>Figura 6. 95</b> - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, Q- quartzo, P- piroxena, Pl-plagioclase) e imagem de elétrons retrodifundidos com mapeamento da zona analisada por SEM-EDS da amostra de lâmina DGA 623 (urna do tipo V). Litoclasto rico em piroxena (augite-A), feldspatos com zonas de composição química diferente, nomeadamente bytownite (B), labradorite (C), andesina (D) e ainda quartzo (E).....	243
<b>Figura 6. 96</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 485 (contentor), litoclasto com plagioclases, nomeadamente bitownite (A) e labradorite (B), quartzo (C) e piroxenas (augite-D e pigeonite-E). .....	244
<b>Figura 6. 97</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 642 (contentor), litoclasto rico em piroxena (augite-A), plagioclase (labradorite-B) e quartzo (D).....	244
<b>Figura 6. 98</b> - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 770 (contentor), litoclasto rico em feldspatos de composição química diferente, nomeadamente feldspato potássico (A), labradorite (B), piroxenas (augite-C e pigeonite-D) e quartzo (E). .....	244
<b>Figura 6. 99</b> - Imagem petrográfica, imagem de elétrons retrodifundidos (nicóis paralelos e nicóis cruzados, P- piroxena, Pl-plagioclase, Q-quartzo) e mapas elementares da amostra DGA1984 (contentor), litoclasto com piroxenas, nomeadamente augite-A e pigeonite-B), zonas ricas em plagioclase (labradorite-C) e quartzo (D). .....	245
<b>Figura 6. 100</b> - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, P- piroxena, Pl- plagioclase) e imagem de elétrons retrodifundidos com mapeamento da zona analisada por SEM-EDS da amostra DGA 1984 (contentor), litoclasto com piroxena (augite-A), feldspato (labradorite-B) e zonas ricas em quartzo (C).....	245

<b>Figura 6. 101</b> - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, Fk- feldspato potássico, P-piroxena, Pl-plagioclase, Q-quartzo), imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 1984 (contentor), litoclasto com piroxenas, designadamente pigeonite-A e augite-B, assim como plagioclases, nomeadamente bytownite (C), ao lado um grão de piroxena (B) e um de quartzo (D).....	246
<b>Figura 6. 102</b> - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, P-piroxena, Pl-plagioclase) e imagem de elétrons retrodifundidos com mapeamento da zona analisada por SEM-EDS da amostra DGA 2463 (contentor), litoclasto com piroxenas, designadamente augite-A e pigeonite-B e feldspatos, quer potássicos (ortóclase-C) quer plagioclases (bytownite-D).....	246
<b>Figura 6. 103</b> - Imagem petrográfica (P-piroxena, Pl-plagioclase) e imagem de elétrons retrodifundidos com mapeamento da zona analisada por SEM-EDS e mapas elementares da amostra DGA 2463 (contentor), litoclasto com piroxenas (augite-A e pigeonite-B), plagioclases, nomeadamente labradorite (C) e bytownite (D), quartzo (E) e zona opaca rica em Ca e Ti, com composição compatível com esfena (F).....	247
<b>Figura 6. 104</b> - Imagem petrográfica (P-piroxena, Pl-plagioclase) e mapa elementar de SEM-EDS da amostra DGA 2463 (contentor), litoclasto rico em piroxenas (augite-A e pigeonite-B), plagioclases (labradorite-C) e quartzo (D).....	247
<b>Figura 6. 105</b> - SEM-EDS da amostra DGA546, enriquecimento em Mn na superfície externa. ....	248
<b>Figura 6. 106</b> - SEM-EDS da amostra DGA 546, enriquecimento em Mn na superfície interna. ....	248
<b>Figura 6. 107</b> - Tipo de amostras analisadas a) vasos ovoides e pratos pintados, e b) fragmentos de cerâmica decorada com pintura. ....	264
<b>Figura 6. 108</b> - Pigmento vermelho usado na decoração da cerâmica, observação usando o microscópio estereoscópico.....	264
<b>Figura 6. 109</b> - Microdifractograma do pigmento vermelho (amostra DGA 2291)....	265
<b>Figura 6. 110</b> - Espectro de FRX obtido na pasta cerâmica e no pigmento vermelho e (b) espectro de FRX da pasta cerâmica e do pigmento vermelho mais escuro.....	266
<b>Figura 6. 111</b> - (a) Fotomicrografia PV-SEM de elétrons retrodifundidos e mapa elementar PV-SEM-EDS do pigmento vermelho e da pasta (amostra DGA 2236) e (b) detalhe do pigmento vermelho na mesma amostra.....	267
<b>Figura 6. 112</b> - Mapa elementar SEM-EDS do engobe vermelho, aplicado em bandas, num prato (amostra DGA 2358).....	268

<b>Figura 6. 113</b> - Mapa elementar SEM-EDS obtido numa secção fina, na zona pintada a vermelho (amostra DGA 2291). .....	268
<b>Figura 6. 114</b> - Espectro Raman do pigmento vermelho atribuído à hematite e magnetite .....	269
<b>Figura 6. 115</b> - Pigmento preto observado ao microscópio estereoscópico. ....	270
<b>Figura 6. 116</b> - Microdifratograma do pigmento preto (amostra DGA 2176).....	271
<b>Figura 6. 117</b> - Espectro de FRX do pigmento preto (amostra DGA 2212). ....	271
<b>Figura 6. 118</b> - Mapa elementar PV-SEM-EDS do pigmento preto e da pasta da amostra DGA 2212 (a) e (b) detalhe do pigmento preto na mesma amostra. ....	272
<b>Figura 6. 119</b> - Mapa elementar PV-SEM-EDS do pigmento preto e da pasta (DGA 2213). .....	273
<b>Figura 6. 120</b> - Mapa elementar SEM-EDS numa secção fina, na área com decoração a preto (amostra DGA 2212). .....	273
<b>Figura 6. 121</b> – Espectros de Raman do pigmento preto (amostra DGA 2212) atribuído a hematite com magnetite residual e a pirolusite.....	274
<b>Figura 6. 122</b> - Aspeto do pigmento branco sob observação no microscópio estereoscópico.....	275
<b>Figura 6. 123</b> - Microdifratograma do pigmento branco (amostra DGA 2291). ....	276
<b>Figura 6. 124</b> - Espectro de FRX do pigmento branco (amostra DGA 2193).....	277
<b>Figura 6. 125</b> - Mapa elementar PV-SEM-EDS de pequenos fragmentos. A área compreende o pigmento branco e uma zona da pasta cerâmica, sem aplicação de pintura (amostra DGA 2236). .....	277
<b>Figura 6. 126</b> - Mapa elementar SEM-EDS numa secção fina referente a uma zona decorada a branco (amostra DGA 2291). .....	278
<b>Figura 6. 127</b> - Espectro de Raman do pigmento branco (amostra DGA 2193) atribuído a anátase e rútilo .....	279
<b>Figura 6. 128</b> - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1362 (urna), obtido por extração clorofórmio:metanol (método1). ....	294
<b>Figura 6. 129</b> - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1362 (urna), obtido por extração metanol acidificado (método 2).....	294
<b>Figura 6. 130</b> - Reações de transformação do ácido abiético. ....	296
<b>Figura 6. 131</b> - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1887 (contentor), obtido por extração clorofórmio:metanol (método1).....	298

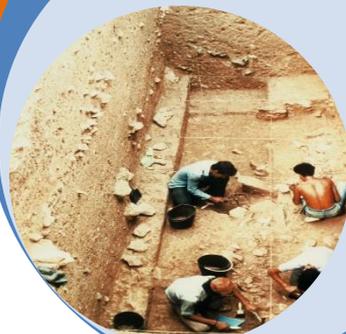
<b>Figura 6. 132</b> - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1591 (queimador), obtido após extração clorofórmio:metanol (método1).....	299
<b>Figura 6. 133</b> - Estrutura geral de um triacilglicerol. ....	300
<b>Figura 6. 134</b> - Degradação hidrolítica de triacilgliceróis em ácidos gordos livres. ...	301
<b>Figura 6. 135</b> - Estruturas de ácidos gordos comuns, insaturados (oleico) e saturados (palmítico e esteárico), respetivamente. ....	302
<b>Figura 6. 136</b> - Exemplo de esteroides de origem animal e vegetal, respetivamente..	303
<b>Figura 6. 137</b> - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1421 (queimador), obtido após extração clorofórmio:metanol (método1).....	306
<b>Figura 6. 138</b> - Estutura do estigmasterol.....	306
<b>Figura 7.1</b> – Mapa geológico do Sudoeste Peninsular com a localização de Garvão e a sua proximidade à Faixa Piritosa Ibérica (FPI) e ao Complexo Vulcano-Sedimentar (VS). .....	325

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 5. 1</b> - Condições instrumentais usadas para a análise de elementos majoritários, menores e traço nas cerâmicas por ICP-MS.....	138
<b>Tabela 5. 2</b> - Amostras de cerâmica do Depósito Votivo de Garvão avaliadas por GC-MS, com referência à tipologia da peça em estudo e ao tipo de extração aplicada em cada uma das amostras.....	143
<b>Tabela 5. 3</b> - Condições cromatográficas utilizadas nos métodos 1 e 2 na análise por GC-MS.....	145
<b>Tabela 6. 1</b> - Distâncias interplanares (d) características da maioria das argilas (Gomes, 1998).....	153
<b>Tabela 6. 2</b> - Fases mineralógicas identificadas nas amostras de cerâmica manual, tipo I e II, analisadas por DRX.....	154
<b>Tabela 6. 3</b> - Fases mineralógicas identificadas nas amostras de cerâmica manual, tipo IV e VI, analisadas por DRX.....	154
<b>Tabela 6. 4</b> - Fases mineralógicas identificadas nas amostras analisadas, correspondentes a cerâmica a torno do tipo II, V, VI, peças isoladas e ainda grandes contentores.....	162
<b>Tabela 6. 5</b> - Fases mineralógicas identificadas nas amostras da pasta da cerâmica a torno decorada com pintura analisadas. ....	164
<b>Tabela 6. 6</b> - Fases mineralógicas identificadas, nas amostras de cerâmica a torno do tipo I analisadas, tanto na pasta de granulometria mais fina como na pasta de granulometria mais grosseira que constitui o núcleo central da peça de cerâmica. ....	166
<b>Tabela 6. 7</b> – Grupos petrográficos identificados nos fabricos de cerâmica manual e a torno.....	183
<b>Tabela 6. 8</b> - Valores das anomalias de Ce, La e Eu, $\sum ETRs$ (ppm), assim como as razões $(La/Yb)_N$ , $(La/Sm)_N$ e $\sum ETRL/\sum ETRP$ determinados na cerâmica manual e na cerâmica a torno (na determinação das anomalias os dados foram normalizados à composição de condritos).....	208
<b>Tabela 6. 9</b> - Valores das anomalias de Ce, La e Eu, $\sum ETRs$ assim como as razões $(La/Yb)_N$ , $(La/Sm)_N$ e $\sum ETRL/\sum ETRP$ determinados nas duas pastas pertencentes aos pratos a torno do tipo I (na determinação das anomalias os dados foram normalizados à composição de condritos). ....	209

<b>Tabela 6. 10</b> - Composição química elementar da pasta argilosa de algumas amostras. .....	222
<b>Tabela 6. 11</b> - Tipo de feldspatos e piroxenas identificados em cada uma das amostras manuais do grupo petrográfico B, analisadas por SEM-EDS. ....	231
<b>Tabela 6. 12</b> – Tipo de feldspatos e piroxenas identificados em cada uma das amostras a torno do grupo petrográfico B, analisadas por SEM-EDS. ....	240
<b>Tabela 6. 13</b> - Lista de amostras de cerâmica manual submetidas a extração usando dois métodos distintos e análise por GC-MS. ....	290
<b>Tabela 6. 14</b> - Produtos identificados por GC-MS nas amostras com resultado positivo, usando os métodos de extração clorofórmio:metanol (1) e metanol acidificado (2).....	308

# INTRODUÇÃO





### Introdução

Esta dissertação aborda, segundo a perspetiva arqueométrica, o conjunto cerâmico do Depósito Votivo de Garvão. Este depósito, datável do período compreendido entre a segunda metade do século IV a.C. e finais do século III a.C., correspondente à II Idade do Ferro, foi descoberto acidentalmente em 1982 durante a realização de obras de saneamento básico. Segundo alguns autores uma hemidracma de *Gades* (em prata), datada de 238 - 237 a. C, que pode ter circulado até aos finais do séc. III a.C., indicará a data de constituição do Depósito Votivo (Beirão *et al.*, 1985; Correia, 1999).

O espólio cerâmico é muito abundante e segundo os autores da escavação, o material recolhido constitui um possível depósito secundário de peças votivas ofertadas a uma divindade (Beirão *et al.*, 1985). Em 2009, com a criação do Centro de Arqueologia Caetano de Mello Beirão (CACMB), tornou-se possível o regresso do espólio ao local de origem. O protocolo assinado pelo Município de Ourique, a Direção Regional de Cultura do Alentejo e a Universidade de Évora, Laboratório HERCULES, permitiu a inventariação, conservação e o estudo do magnífico conjunto de materiais do depósito de Garvão. Com o estudo das cerâmicas deste depósito, pretende-se valorizar o espólio no seu aspeto histórico e social, enquanto testemunho de um passado no atual território português. Assim, o incremento do conhecimento sobre as cerâmicas depositadas em Garvão permitirá compreender a sociedade que as concebeu, utilizou, transportou e eventualmente comercializou. Por outro lado, espera-se contribuir para a divulgação deste património, aproximando o público à cultura e ao conhecimento científico e motivando o interesse para os visitantes, promovendo também a qualificação e desenvolvimento do território.

A reconstrução da cultura e da própria vivência das sociedades antigas constitui um dos principais objetivos das ciências arqueológicas. A arqueologia, ciência humana e social estuda o passado da humanidade, desde a pré-história à contemporaneidade, por via dos traços materiais das civilizações (Jones, 2004). Na sua abordagem às sociedades e culturas antigas, enquadra diversos aspetos, entre os quais os relativos às suas tecnologias, suas opções estéticas, economia, linguagem, ideias, crenças e costumes.

Como o deixa antever a etimologia do termo, arqueometria é uma medida do passado. Este termo designa o conjunto das disciplinas que alcançam medidas exatas dos vestígios e, mais concretamente, refere-se à aplicação de métodos físicos e químicos e do

conhecimento das ciências naturais na investigação de materiais arqueológicos, com a finalidade de resolver problemas históricos e arqueológicos, podendo ser entendida como uma ponte entre a arte, as humanidades e disciplinas de conservação e restauro, por um lado, e ciências exatas ou naturais, por outro. *Archaeometry* é um termo inglês criado no final dos anos 1950 por M. J. Aitken (Hesse, 1987; Vieira & Coelho, 2012). Desde 1952 que A. Laming-Emperaire, na publicação *La découverte du passé* anotava os métodos científicos que poderiam intervir nas análises e interpretação dos vestígios arqueológicos (Laming-Emperaire, 1952).

A divulgação do termo arqueometria faz-se, todavia, aquando da fundação da revista *Archaeometry*, no Oxford Research Laboratory for Archaeology and the History of Art (RLAHA), em 1958. Segundo Artioli (2010), o seu objetivo geral é ajudar a resolver problemas relacionados com a compreensão da natureza dos materiais antigos ou de património material e a interpretar estes materiais no que diz respeito à história da cultura humana, contribuindo também para a sua preservação e conservação (Artioli, 2010).

A aplicação de técnicas analíticas de caracterização física e química no estudo de materiais de origem arqueológica é bastante antiga e são vários os cientistas que figuram na história como pioneiros na análise científica de antiguidades (Pollard & Heron, 2008; Reindel & Wagner, 2009).

Anne-Claude-Phillipe de Caylus, foi o primeiro a desenvolver uma ferramenta para conhecer melhor a composição química dos engobes negros das cerâmicas áticas e os engobes vermelhos da cerâmica romana *terra sigillata* (Caylus, 1752-1767).

O farmacêutico Martin Heinrich Klaproth, químico alemão, descobriu o urânio, o zircônio e o titânio. Os seus trabalhos centraram-se na química analítica e mineralogia e dedicou parte de seus estudos à análise de materiais arqueológicos. Klaproth foi capaz de determinar gravimetricamente a composição de moedas antigas de origem grega e romana, bem como vidro romano e outros objetos de metal. Em 1798, publicou os resultados derivados dessas análises em "Memoire de numismatique docimastique". Os seus estudos em gravimetria foram pioneiros na área da análise química quantitativa antes do desenvolvimento de técnicas instrumentais no início do século XX (Pollard *et al.*, 2007).

Humphry Davy, em 1815, analisou pigmentos antigos recolhidos em Pompeia e Herculano, na sequência do que havia realizado Jean-Antoine Claude Chaptal cerca de meio século antes (Pollard *et al.*, 2007). Jöns Jacob Berzelius, em 1867, estudou a

composição de bronzes antigos, outros objetos metálicos e alguns vidros romanos. Carl Remigijs Fresenius, em 1867, analisou vários artefactos de metal e ligas.

Michael Faraday foi pioneiro na análise de materiais orgânicos naturais e estudou cerâmica romana vidrada. August Kekulé analisou amostras antigas de alcatrão vegetal provando a presença de anéis aromáticos na sua composição, e estabeleceu a estrutura do benzeno em 1865 (Pollard & Heron, 2008).

A arqueometria, em razão do profundo debate que se faz em torno da aplicação dos dados e das disciplinas que enquadra, tem tido um percurso de consolidação e, atualmente, com o principal objetivo de reconstruir o passado são aplicadas diversas técnicas e métodos em estudos arqueológicos (Vieira & Coelho, 2012). De entre as técnicas que são usadas nestes trabalhos, encontram-se a aplicação de técnicas geofísicas na prospeção de sítios arqueológicos e os métodos suscetíveis de fornecer resposta a questões relativas à datação absoluta e à caracterização do ambiente no momento de ocupação do sítio.

O estudo científico das matérias-primas utilizadas em tempos históricos e pré-históricos envolve uma colaboração interdisciplinar entre as Ciências da Terra, a arqueologia, e as ciências físicas. Esta cooperação entre as diversas áreas é imprescindível pois as metodologias, as técnicas analíticas e, especialmente, as ideias desenvolvidas em cada área científica específica podem ser melhoradas, otimizadas, e, finalmente, aplicadas num ambiente interdisciplinar (Artioli, 2010). Desta forma, é possível estudar uma grande diversidade de materiais, por exemplo, cerâmicas, vidros, metais, biomateriais. A análise científica desses objetos visa responder a diversas questões, como: (1) Qual a proveniência da matéria-prima? (2) Quando é que o objeto foi fabricado? (datação) (3) Como foi fabricado (tecnologia de produção assim como técnicas de decoração)? (4) Qual foi a sua finalidade (função)? (5) Quais as rotas comerciais e contactos entre as sociedades que permitem a existência do objeto longe do local de fabrico?.

A cerâmica sendo um produto manufaturado desempenha um papel fundamental na civilização humana e certamente é um dos artefactos mais encontrados em qualquer escavação pós-neolítico. A análise arqueométrica destes objetos pretende reconhecer o ambiente sociocultural em que o artefacto foi produzido (*e.g.* oficina, centro de produção), distribuído e utilizado, tornando-se necessária a colaboração com arqueólogos para mostrar como e porque uma determinada técnica de fabrico foi introduzida ou um processo específico de produção foi utilizado (Maggetti, 2006). Desta forma, a aplicação das ciências exatas e naturais tem contribuído imenso nos estudos etnoarqueológicos e

## Introdução

---

arqueológicos sobre a cadeia de eventos pelos quais os artefactos cerâmicos passaram, desde a sua produção, passando pelo seu uso, consumo, intercâmbios, distribuição e comércio até chegar ao estágio do seu descarte definitivo. Toda esta aproximação, considera que estamos a tratar de matérias-primas geológicas, mais ou menos transformadas. Os dados obtidos ajudam a reconstruir o percurso do artefacto, contribuindo para a interpretação do comportamento tecnológico das populações investigadas. Pode também fornecer informação funcional do artefacto, nomeadamente a utilização que lhe foi dada, quer no tipo de alimentação das populações quer no destino que se deu ao recipiente. A estética e a tradição da sua produção, segundo as preferências de um determinado grupo social, pode ajudar a responder a condicionalismos espirituais, religiosos e ideológicos. Por outro lado, o conhecimento das técnicas antigas de manufatura contribui para a identificação do nível de desenvolvimento de uma comunidade. Na maior parte das situações, os progressos tecnológicos resultam da coleção de experiências e da comunicação entre diferentes artesãos pelo que uma técnica de manufatura altamente desenvolvida tende a manifestar-se apenas em sistemas sociais complexos (Schortman & Urban, 2004).

O presente trabalho encontra-se dividido em sete partes principais: na primeira parte realiza-se o enquadramento histórico dos materiais arqueológicos em estudo, na segunda parte apresenta-se o enquadramento geológico e as matérias-primas usadas no fabrico de cerâmicas, na terceira parte apresenta-se a componente artefactual dominante no momento de deposição do Depósito Votivo de Garvão, na quarta parte é realizada uma breve exposição dos métodos analíticos usados neste estudo arqueométrico, a quinta parte corresponde à descrição sucinta da metodologia experimental adotada, na sexta parte apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos, e, por último, na sétima parte do presente trabalho apresentam-se algumas conclusões. Nos anexos, constam imagens e descrição das peças estudadas, na avaliação da pasta e dos pigmentos (Anexo A), e na identificação de resíduos orgânicos (Anexo G); o registo de resultados obtidos com as diversas técnicas aplicadas (Anexos B, C, D, E, F e G); e ainda o artigo publicado em revista de circulação internacional com arbitragem científica procedente do estudo dos pigmentos usados na decoração com pintura das peças do Depósito Votivo de Garvão (Lucia Rosado *et al.*, 2018).

### Bibliografia

Artioli, G. (2010) Scientific methods and cultural heritage. An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science. Oxford University Press Inc., New York.

Beirão, C. M., Tavares da Silva, C., Gomes, M. V. & Gomes, R.V. (1985) Depósito votivo da II Idade do Ferro de Garvão. Notícia da primeira campanha de escavações. O Arqueólogo Português IV-3, pp. 45-135.

Caylus, Cmte de, (1752-1767) Recueil des antiquités Égyptiennes, Étrusques, grecques, romaines et gauloises, 7 vols, Paris: Desaint & Saillant.

Correia, V.H. (1999) Algumas considerações sobre os centros de poder na Proto-história do Sul de Portugal. Revista de Guimarães, volume especial, II, Actas do Congresso de Proto.História Europeia, Guimarães, pp. 699-714.

Hesse, A. (1987) Le point sur les reunions d'Archéométrie. Histoire et Mesure, II (2), pp. 131-132.

Jones, A. (2004) Archaeometry and materiality: materials-based analysis in theory and practice. Archaeometry 46, 3, pp. 327-338.

Laming-Empeaire, A. (1952) La découverte du passé, Paris, Picard.

Maggetti, M. (2006) Archeometry: *quo vadis?* In: Maggetti, M. & Messiga, B. (eds). Geomaterials in Cultural Heritage. Geological Society, London, Special Publications, 257, pp.1-8.

Pollard, A. M. & Heron, C. (2008) Archaeological Chemistry. Chapter 1 The development of archaeological chemistry. (second ed.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Pollard M., Batt C.M., Stern B. & Young, S.M.M. (2007) Analytical Chemistry in Archeology. Cambridge University Press. United Kingdom.

Reindel, M. & Wagner, G. A. (2009) Introduction: New methods and technologies of natural sciences for archaeological investigations in Nasca and Palapa, Peru. In: M. Reindel & G. A. Wagner (Eds.). New technologies for archaeology. Multidisciplinary investigations in Palapa and Nasca, Peru. Berlin/Heidelberg: Springer.

Schortman, E. M. & Urban, P. A. (2004) Modeling the roles of craft production in ancient political economies. Journal of Archaeological Research, 12 (2), pp. 185 – 226.

Vieira, G. F., & Coelho, L. J. D. (2012) Arqueometria: Mirada histórica de una ciência en desarrollo. Revista CPC, n.13, pp. 107-133. <https://doi.org/10.11606/ISSN.1980-4466>.



# 1. ENQUADRAMENTO HISTÓRICO



**Conteúdo:**

**1.1 O Sul de Portugal na Idade do Ferro**

**1.2 Garvão no contexto da II Idade do  
Ferro no Sudoeste da Península  
Ibérica**

**1.3 O sítio arqueológico de Garvão**

**1.4 Bibliografia**

### 1.1. O Sul de Portugal na Idade do Ferro

Com este capítulo pretende-se sintetizar e contextualizar o conhecimento sobre o povoamento do sul de Portugal durante a Idade do Ferro. Neste trabalho, é usada a designação “Ibéria”, nome pelo qual os gregos conheciam a Península Ibérica e que segundo o geógrafo e filósofo grego Estrabão (séc. I a.C.) compreendia toda a Península Ibérica, em vez da denominação romana Hispânia, em razão do contexto arqueológico aqui tratado ser anterior à presença romana.

Os trabalhos em contextos arqueológicos realizados no sul de Portugal e, particularmente, no Baixo Alentejo foram intensos. De um modo sistematizado, apesar de outras eventuais abordagens, tomamos os trabalhos de Ana Margarida Arruda como condutores principais da nossa reflexão (Arruda, 2001; Arruda, 2007).

A “Idade do Ferro” na generalidade da Europa, designa o período cronológico que se inicia com o uso da metalurgia do ferro, atividade que foi importada do Oriente através da migração de tribos indo-europeias que começaram a chegar à Europa Ocidental a partir de 1200-1100 a.C.. A data de início, duração e contexto deste período varia de acordo com a região estudada e, pelo menos no Sul da Ibéria, a introdução da tecnologia terá sido antes efetuada pelos constantes intercâmbios com o mundo Mediterrânico a partir do século VII a. C..

Na “Ibéria”, a Idade do Ferro é um período de sucessivas transformações sociais, políticas e culturais para o qual contribuem as primeiras “invasões celtas” (Gamito, 2005; Lorrio & Ruiz-Zapatero, 2005) e que compreende duas fases essenciais: a I Idade do Ferro (período entre meados do século VIII a.C. e meados do séc. V a.C.) e a II Idade do Ferro (período entre IV a.C. e III a.C.).

O litoral atlântico português foi visitado, desde meados do séc. VIII a.C., por povos navegadores e comerciantes provenientes do Oriente (Arruda, 2008) atraídos pela pesca e salga de peixe, mas também na procura de metais. A riqueza natural da Península, em especial de minérios de ferro, estanho, cobre, prata, chumbo e ouro, assim como a abundância de recursos marinhos, permitiu contactos permanentes e a criação de colónias comerciais fenícias, gregas e um pouco mais tarde cartaginesas que estabeleceram um abundante fluxo comercial com o mediterrâneo (Fabião, 1997; Arruda, 2008; Arruda, 2010). O mediterrâneo funcionou como uma importante rota de transporte, ao longo do qual circularam não só pessoas, mas também ideologias, tecnologias e matérias-primas

## 1 – Enquadramento histórico

---

(Figura 1.1). A chegada destas populações orientais à Ibéria provocou alterações a nível económico, social e cultural. Foram assimiladas novas tecnologias, tendo os grupos autóctones também contribuído para esta mudança (Arruda, 2005; Arruda, 2010). Os fenícios, em particular, deram um grande contributo ao ocidente no que diz respeito às técnicas de exploração mineira e formas de explorar os recursos marinhos, e introduziram ainda a produção de dois importantes e apreciados produtos, o vinho e o azeite. Em termos tecnológicos introduziram a metalurgia do ferro e a roda de oleiro, para o fabrico de cerâmicas (Fabião, 1997; Alarcão, 2011). No âmbito religioso, contribuíram com novos ritos e novos deuses assim como novas formas de lhe prestar culto (Fabião, 1997).



**Figura 1. 1** - Imagem ilustrativa do comércio fenício no mediterrâneo.

Disponível em: <https://www.emaze.com/@ALOIRQZT/Os-Fen%C3%ADcios.pptx>, acedido em Março de 2017.

Como resultado da intensificação do contacto com a região mediterrânica surge na Península Ibérica, principalmente no Sul, um processo cultural no qual se identificam aspetos que remetem para o mediterrâneo oriental. O reino de Tartessos será uma das entidades políticas mais antiga da Península Ibérica, desenvolvida no Bronze Final, mas estreitamente relacionada com o período da I Idade do Ferro do Sul de Portugal denominado de “período Orientalizante” (Fabião, 1997). No território atualmente português, esta influência está praticamente confinada ao litoral, sendo que os sítios arqueológicos que a integram se concentram nos estuários dos grandes rios: Guadiana, Sado, Tejo e Mondego (Arruda, 2008; Arruda, 2013). De acordo com J. Alarcão, e pese embora toda a problemática inerente, no sudoeste da península, as principais características associadas a esta fase correspondem ao fenómeno da escrita do Sudoeste, a pequenos povoados não fortificados e dependentes de grandes centros, e necrópoles

## 1 – Enquadramento histórico

---

com estruturas tumulares e ritos de inumação ou cremação *in-situ* (Alarcão, 2011). O processo de orientalização, a partir do séc. VIII a.C. foi complexo, as transformações foram-se estendendo lentamente às regiões mais afastadas dos centros fenícios meridionais pelo que a instalação dos fenícios no litoral não teve influência imediata nas áreas interiores (Fabião, 1997; Arruda, 2010). Somente no início do século VI a.C. todo o Sul de Portugal está profundamente orientalizado (Arruda, 2010). Este facto parece indicar um prévio planeamento estratégico de fixação dos fenícios. O desfasamento temporal do uso da metalurgia do ferro e do torno entre povos deve-se ao extenso período de tempo para os povos indígenas se familiarizarem com as novas tecnologias metalúrgicas e de produção de cerâmica. De qualquer forma, a introdução destas tecnologias parece ser mais tardia à medida que nos distanciamos dos núcleos orientalizantes (Almagro-Gorbea, 1993). Em algumas regiões verifica-se a continuidade da permanência das influências culturais mediterrânicas (Fabião, 1997). Este facto demarcou ainda mais as características da paisagem cultural de Portugal com carácter mediterrânico, a sul e no litoral (marcado pelos centros urbanos, com economia baseada na agricultura e no poderoso comércio), e continental no Norte ou no interior (marcado pela organização tribal, fundamentalmente pastoril e guerreira) (Fabião, 1997).

Os grandes povoados fortificados e o uso ritual de incineração com posterior deposição dos restos ósseos em urnas de cerâmica constituem características da materialidade construída da II Idade do Ferro (Alarcão, 2011).

A “Ibéria” (Península Ibérica pré-romana), na II Idade do Ferro, correspondia a um vasto mosaico étnico-cultural, com diferentes graus de influência orientalizante e “continental”. Muitos desses povos deixaram no território vestígios bem marcados dos seus contactos comerciais e de influência cultural. Entre os povos pré-romanos da Ibéria, destacam-se: os celtas, os lusitanos, os galaicos, os vaceos, os ástures, os cónios, os turdetanos e os túrdulos, distribuídos no espaço de uma forma que não é consensual, mas que é certamente delimitada por fronteiras ténues (Figura 1.2). Aquando da ocupação da Península Ibérica pelos romanos foi esta a geografia étnica encontrada.

O desembarque de romanos na península, interessados em controlar as rotas comerciais no mediterrâneo ocorrido no ano de 218 a.C., no contexto da segunda guerra púnica, entre Roma e Cartago, deu início ao moroso processo de romanização da Península Ibérica (Fabião, 1997).

# 1 – Enquadramento histórico



**Figura 1. 2** - Mapa etnográfico, linguístico e geopolítico da Península Ibérica Pré-Romana (Ibéria), cerca de 200 a. C..

Fonte: Arqueólogo Luís Fraga (luisfraga@arqueotavira.com), do "Campo Arqueológico de Tavira", Tavira, Algarve - Portugal.

Disponível em: <http://geohistorica.net/arqueotavira.com/Mapas/Iberia/Populi.pdf>, acedido em Outubro de 2015.

## 1.2. Garvão no contexto da II Idade do Ferro no Sudoeste da Península Ibérica

Apesar deste estudo se centrar essencialmente no estudo material dos objetos cerâmicos é necessário enquadrar o Depósito Votivo de Garvão no atual conhecimento da II Idade do Ferro, da zona envolvente ao achado arqueológico, de forma a contextualizar os dados. Assim, neste capítulo pretende-se, de uma forma sucinta, fornecer uma visão global do Sudoeste Peninsular na II Idade do Ferro.

De modo a compreender a organização e difusão de ideias em vários pontos do Sudoeste Peninsular, mas também porque as zonas de atuação de determinadas culturas e povos antigos se estenderem para lá do atual território nacional, é importante considerar a informação dos dois lados da fronteira, ou seja, no conjunto da Península Ibérica. Em termos geográficos, o Sudoeste Peninsular abrange as regiões do Alentejo, Algarve,

## 1 – Enquadramento histórico

---

Andaluzia Ocidental e o Sul da Extremadura Espanhola. No entanto, os estudos arqueológicos desenvolvidos no Sul de Portugal são escassos, não cobrem todas as regiões e ainda existe a problemática da ausência, em alguns casos, da publicação de resultados dos mesmos, dificultando o acesso a informações relevantes.

A II Idade do Ferro do Sul de Portugal, abarca o período que antecedeu o início da colonização romana no sul de Portugal (Gomes & Arruda, 2013). A evolução “histórica” desta região está marcada por um momento anterior, entre os inícios do século VII e os finais do VI a.C., de carácter «Orientalizante», durante o qual se estabeleceram relações intensas com o mundo fenício ocidental e o mediterrâneo. Na segunda metade do séc. V até à ocupação romana do local (finais do III a.C.), esta região é marcada pelo denominado momento “Turdetano” (Gomes & Arruda, 2013).

De acordo com Ana Margarida Arruda (2001), a recolha de dados arqueológicos no baixo Alentejo permitiu verificar que, em meados do I milénio a.C., ocorre o abandono dos pequenos sítios onde se verificou a existência de uma I Idade do Ferro “pós-orientalizante”. A implantação dos povoados passa a ocorrer em locais de altura e com condições naturais de defesa. As fortificações estabelecidas sobre estas elevações conferem-lhes um grande valor estratégico, pois dominam amplamente o terreno circundante, tornando-os lugares facilmente defensíveis. A escolha destes lugares teve ainda em consideração a existência, nas suas proximidades, de cursos de água, um bem indispensável ao consumo humano e à realização de tarefas agrícolas. Em alguns casos o povoamento ocorre em locais nunca anteriormente ocupados, em outros casos verifica-se uma acomodação sobre os níveis do Bronze final, sendo este tipo de instalação a que parece ter ocorrido no Cerro do Castelo de Garvão. Esta rutura relativamente à estratégia de povoamento parece ser também acompanhada por uma descontinuidade ao nível da cultura material. Mais concretamente, apesar de se verificar a presença de alguns elementos mediterrânicos, a matriz cultural compreende elementos de origem continental, sobretudo a cerâmica estampilhada e a cerâmica associada à área “ibérica”, como vasos pintados com círculos concêntricos e linhas em zig-zag (Arruda, 2001).

Em torno de 200 a.C., Garvão localiza-se na área correspondente ao território Cónio que abrange o Baixo Alentejo e o Barlavento Algarvio. Embora existam incertezas, esta região corresponde a uma zona de grandes interações culturais e movimentos de populações da zona da Meseta, existindo uma mistura de influências religiosas tartéssicas, gaditanas (bastante helenizadas) e célticas ou pré-célticas (Alarcão, 2011). Tanto Jorge

## 1 – Enquadramento histórico

---

Alarcão (1996) como Virgílio Hipólito Correia (1997) reconhecem homogeneidade cultural na região de Ourique, o primeiro refere que a organização social dos cónios seria muito próxima de um estado, contrariamente à opinião do segundo que concorda com uma sociedade hierarquizada e que, no caso concreto desta área, não deveria ser considerada um estado (Alarcão, 1996; Correia, 1997; Arruda, 2001). Segundo Ana Arruda (2001) o facto da riqueza da população poder residir nos rebanhos que possuía e também no controlo das rotas comerciais levaria ao domínio do território por parte da população. Este comportamento territorial seria então responsável pela homogeneidade cultural (Arruda, 2001).

A discussão em torno da localização em Garvão da cidade romana de Arandis/Aranis, proposta por Abel Viana, não está fechada e não é possível saber se o *opidum stipendiarium*, mencionado por Plínio, se situava aqui ou descartar totalmente a hipótese. O certo é que no Cerro do Castelo foi identificada uma ocupação de época romana (séc. I a. C e finais do séc. I d. C), com alguma duração, de acordo com o volume e tipo de espólio recolhido (Nunes da Ponte, 2012).

De acordo com Caetano de Mello Beirão, a identificação, em Garvão, nos anos 80 do século XX, de uma fossa, escavada no substrato geológico, de formato ovalado, na vertente Oeste do Cerro do Castelo, ocorreu de modo ocasional. Esta fossa encontrava-se preenchida por recipientes cerâmicos, de tipologia variada, cuidadosamente dispostos e empilhados, cobertos por uma segunda camada de deposição, por vezes com recipientes fraturados e blocos pétreos dispostos, de maneira a selar o conjunto. A fossa identificada foi interpretada pelos escavadores como um depósito votivo, devido à natureza do espólio, disposição espacial e organização do conjunto dos recipientes empilhados e encaixados (Beirão *et al.*, 1985).

Os arqueólogos responsáveis admitem, como hipótese, tratar-se de um depósito associado a um santuário implantado no topo do cerro, onde originariamente, contendo ofertas, foram colocados os ex-votos, posteriormente transferidos para o depósito secundário, de forma a evitar a manipulação dos objetos por mãos profanas (Beirão *et al.*, 1985; Correia, 1996).

De acordo com os autores Beirão *et al.* (1985), considerando a representação iconográfica nas placas oculadas, a divindade que parece ter sido cultuada em Garvão foi *Tanit/Astarté*, divindade feminina alada e com toucado, que são os atributos da deusa, com origem mediterrânica (Beirão *et al.*, 1985).

## 1 – Enquadramento histórico

---

As características meridionais do próprio culto, ganham relevo quando conjugadas com a cultura material atestada no depósito, a qual, segundo alguns autores apresenta um perfil cultural com cariz suprarregional e supraétnico (Fabião, 1998). Por esta razão, apresentaremos a título de indicação alguma informação que permita integrar esta região no mundo pluriétnico e culturalmente heterogéneo que se cruza nesta região.

Com base na informação fornecida pelos autores clássicos, nomeadamente Heródoto e Estrabão, e também de acordo com os dados extraídos dos contextos arqueológicos escavados por Luis Berrocal Rangel (1998), a instalação dos Celtas na região meridional da Península Ibérica terá ocorrido no século V a.C. (Berrocal-Rangel, 1998) e no território português dominavam a região hoje coincidente com o Alentejo Central. A instalação de povos provenientes das regiões do Ebro e do Douro médio, principalmente em busca de ferro, mas também devido a causas climáticas, económicas e demográficas dá início ao processo de “celtização” que irá perdurar até à romanização (Almagro-Gorbea, 1999), promovendo uma reordenação do território (Alarcão, 2011). Este processo estreitamente vinculado às culturas da Meseta causa uma série de mudanças sociais, culturais, económicas e ainda tecnológicas, com o surgimento de um novo estilo cerâmico (Pérez-Guijo, 2011), encontrando-se bem documentado em diversos trabalhos arqueológicos, que mostram o abandono dos povoados de tradição orientalizante e o desenvolvimento da “cultura dos castros” (Pérez-Guijo, 2011).

Os túrdulos e os turdetanos, embora correspondessem a dois povos diferentes, nos finais do século I a.C. encontravam-se miscigenados tornando-se difícil distingui-los (Fabião, 1997). Sobre esta questão há que referir que a fixação quer dos parâmetros cronológicos quer dos limites geográficos destes povos não tem sido uma tarefa fácil, existindo diversas hipóteses (Arruda, 2013; Albuquerque, 2014). Independentemente das questões de identidade, estes povos possuíam uma organização social e política mediterrânica. Os fatores geográficos: da área dos turdetanos, que combina zonas montanhosas com grandes espaços abertos de planície, conjuntamente com a riqueza mineira justificam a importância histórica do seu território.

No Sudoeste de Portugal, foram identificados vários povoados e necrópoles, alguns com importantes santuários sidéricos reconhecidos (Fabião, 1998; Mataloto, 2004; Arruda, 2005; Fabião & Guerra, 2008), mas apenas alguns destes sítios foram escavados. De salientar que, entre os sítios estudados se encontram povoados localizados em locais bem defendidos e fortificados, portanto com padrão característico da II Idade do Ferro, mas

também alguns que não correspondem a estas características. Por exemplo os povoados de Herdade do Pomar em Aljustrel, Porto das Lajes em Ourique, Fonte Santa em Ourique e Atafona em Almodôvar encontram-se localizados em posições topográficas de fácil acesso, sem defesas naturais, contrariamente aos que se observam na maioria dos povoados pré-romanos do Alentejo (Parreira & Berrocal-Rangel, 1990). Por outro lado, exemplos de povoados com habitats de difícil acesso e com fortes construções defensivas são: Castelo Velho de Miróbriga em Santiago do Cacém (Barata, 1999), povoado do Cerro Furado em Beja (Ribeiro & Ferreira, 1971), “Castro” da Azougada (Antunes, 2008) e povoado do Castelo Velho de Safara em Moura (Costa, 2010), Mesas do Castelinho em Almodôvar (Estrela, 2010), alguns sítios dos arredores de Elvas e Estremoz, como Segóvia e Vaiamonte (Gamito, 1987; Fabião, 1996). Em terras estremenas, existem documentados vários locais, como o Castro de Capote (Berrocal-Rangel, 1989), o Cantamiento de la Pepina (Fregenal de la Sierra, Badajoz) (Rodríguez-Díaz & Berrocal-Rangel, 1988), o Santuário de Coimbra del Barranco Ancho (Jumilla, Múrcia) (García-Cano *et al.*, 1991-1992), o Castro Plaza del Tercio (Torrecillas de la Tiesa, Cáceres) (Hernández-Hernández *et al.*, 2009) e o Castro Villasviejas del Tamuja (Botija, Cáceres) (Rivero de la Higuera, 1974).

O povoado de Capote, localizado na Estremadura Espanhola, é o exemplo mais paradigmático, sendo o espólio recolhido semelhante ao reconhecido em Garvão. Neste local foi escavado um altar onde terão ocorrido celebrações de rituais e culto com consumo e ingestão ritual de alimentos líquidos e sólidos (Berrocal-Rangel 1994).

### **1.3. O sítio arqueológico de Garvão**

Em maio de 1982, durante a execução de trabalhos de saneamento básico, na chamada rua do Castelo, que corta a encosta Este do Cerro do Castelo de Garvão (concelho de Ourique e distrito de Beja), foi colocado a descoberto um grande conjunto de cerâmicas e de outros objetos que levaram à imediata intervenção do Serviço Regional de Arqueologia da Zona Sul.

Segundo Caetano de Mello Beirão, Diretor da escavação, os materiais recolhidos conjuntamente com os dados arqueológicos permitiram identificar o local como um depósito secundário votivo de oferendas e ex-votos que se integra no horizonte cultural pré-romano, de cronologia entre os séculos IV-II a.C., permitindo enquadrar o achado no

## 1 – Enquadramento histórico

---

período correspondente à II Idade do Ferro (Beirão *et al.*, 1985). Ainda segundo Beirão *et al.* (1985), o depósito estaria certamente incluído numa estrutura mais complexa com finalidade religiosa, embora até ao momento a mesma não tenha sido revelada (Beirão *et al.*, 1985).

O Cerro do Castelo de Garvão é uma elevação com o topo aplanado, constituído por um substrato de xistos do Carbónico sobre o qual assenta um relativamente espesso solo de terras aráveis (Figura 1.3).



**Figura 1. 3** - Cerro do Castelo, Garvão.  
©DRCA lentejo.

O depósito encontrava-se na encosta à cota 118,97 metros, rodeado por várias ribeiras da bacia hidrográfica do alto do Sado, nomeadamente a Ribeira de S. Martinho (Ribeira de Arzil) e Ribeira de Garvão, sendo que esta última reúne as águas da Ribeira da Morgada e da Ribeira dos Cachorros (Beirão *et al.*, 1985). As características da localização do Cerro do Castelo, elevação com a área superior aplanada, encostas de acentuado declive, rodeado por linhas de água e de onde se abrange uma enorme panorâmica da zona envolvente, oferecem boas condições naturais de permanência e de defesa, e tornam este local ideal para a instalação de uma comunidade.

O depósito foi constituído no interior de uma fossa artificial, aberta artificialmente num estreito patamar da encosta SE do Cerro do Castelo e de forma ovalada, com cerca de 10 metros de comprimento (segundo a direção NE-SO) e 5 metros de largura máxima (direção NO-SE). Na zona da vertente o seu limite é delimitado por um murete de pequenos blocos e lajes de xisto consolidados com terra amassada, sendo este limite abrupto e talhado no substrato (Beirão *et al.*, 1985).

A metodologia de escavação consistiu em dividir a área a escavar em 5 setores de 5 m de lado, cada um dos setores quadriculado em 25 quadrados. A designação adotada para cada

## 1 – Enquadramento histórico

---

quadrado foi a seguinte Q.setor(1,2,3,4 ou 5).quadrado(1-25). Os níveis C.3 (setores 1, 2 e 3) e C.5 (setores 4 e 5) integram o Depósito Votivo (Figuras 1.4 e 1.5) (Beirão *et al.*, 1985).



**Figura 1. 4** - Aspeto da escavação nos setores 4 e 5, 1982.  
©DRCAAlentejo.



**Figura 1. 5** - Trabalhos arqueológicos desenvolvidos em 1982 no depósito votivo.  
©DRCAAlentejo.

Considerando os materiais da fossa, é possível distinguir quatro níveis principais: a base da fossa, duas camadas intermédias e também uma camada de selagem do depósito. Na base da fossa (C.3d/5d), revestida por lajes de xisto, foram encontrados alguns ossos de animais e fragmentos de cerâmicas pisadas, assim como um crânio humano no interior de uma caixa. Estes elementos poderão corresponder ao remanescente de um ritual de

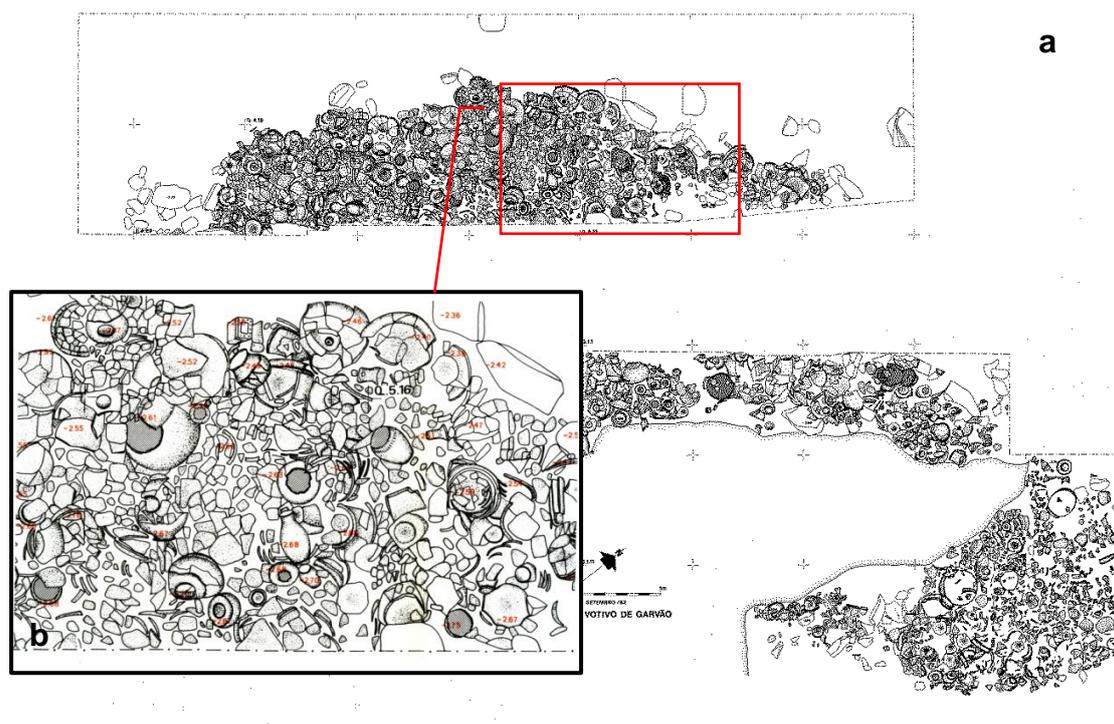
## 1 – Enquadramento histórico

sacralização ou de fundação do depósito que terá sido realizado antes da deposição dos objetos votivos (Beirão *et al.*, 1985). Sobre esta camada encontravam-se grandes vasos de cerâmica com boca larga, preenchidos e cobertos por recipientes cerâmicos de menores dimensões que ocupavam também o espaço exterior entre os grandes vasos, constituindo o nível C.3c/C.5c (Figura 1.6). As peças mais pequenas encontravam-se empilhadas e algumas delas com pequenos objetos no seu interior (cerâmica, vidro, cornalina, ouro, prata, bronze) (Beirão *et al.* 1985). Sobre esta deposição existia uma outra (C.3b/C.5b) (Figura 1.7) constituída por recipientes de dimensões médias e pequenas, com predomínio dos pratos (tipologia mais abundante), frequentemente empilhados. Esta deposição foi posteriormente coberta por grande número de peças fragmentadas, misturadas com grandes blocos de quartzo e terra, funcionando como selagem propositada do depósito a fim de proteger os materiais de um possível uso profano. Esta camada de selagem (C.3a/5a) ocupa uma área mais extensa que a camada referida anteriormente (Beirão *et al.*, 1985).



**Figura 1. 6** - Desenho de parte do plano C.3c/5c (a) da campanha arqueológica dirigida por C.M. Beirão e desenho de pormenor do conjunto de peças *in-situ* (b).  
©DRCAIentejo /MAEDS, Jorge Costa, 1982.

## 1 – Enquadramento histórico



**Figura 1. 7** - Desenho de parte do plano C.3b/5b (a) da campanha arqueológica dirigida por C.M. Beirão e pormenor do conjunto de peças *in-situ* (b).  
©DRCAlestejo/MAEDS, Jorge Costa, 1982.

A forma como as peças se encontravam organizadas demonstram um total e racional aproveitamento do espaço e parece indicar um prévio conhecimento da quantidade e dos materiais a acondicionar (Figura 1.8). O modo como os recipientes se encontravam dispostos, muitos deles empilhados sem conteúdo e, também, por alguns deles se encontrarem já fraturados, conduziu à ideia de se tratar de um Depósito Votivo Secundário contemporâneo a um santuário (Beirão *et al.*, 1985).



**Figura 1. 8** - Aspecto dos materiais arqueológicos *in-situ*, visualizando-se o empilhamento das peças, nomeadamente dos pratos.  
©DRCAlestejo/MAEDS., Jorge Costa, 1982.

## 1 – Enquadramento histórico

---

De salientar que não foi escavada a totalidade do depósito votivo, segundo Correia (1996) apenas foi escavado 40% da sua área, encontrando-se o restante *in-situ* (Correia, 1996). Pelo grande interesse que este achado arqueológico apresenta, este é um assunto por diversas vezes abordado no CACMB, perspetivando-se a escavação da totalidade do depósito votivo em breve. Só após a conclusão deste processo se poderá ter a real e total perceção de todo o espólio existente, o que será muito valioso para trabalhos futuros. No ano de 2012, procedeu-se a uma pequena intervenção no depósito votivo com vista à reinterpretção da escavação realizada na década de 80, à limpeza do corte e também à recolha de vestígios cerâmicos para futura datação pelo método de termoluminescência. Nesta data, foi possível constatar a área que se encontra por escavar e a existência de bastantes materiais (Figuras 1.9, 1.10 e 1.11).



**Figura 1. 9** - Vista parcial do depósito votivo na atualidade.  
©foto: Mariana Feijão.



**Figura 1. 10** - Área do depósito votivo que se encontra atualmente por escavar.  
©foto: Mariana Feijão.



**Figura 1. 11** - Aspeto do conjunto de cerâmicas que ainda permanecem no depósito votivo.  
©foto: Mariana Feijão.

Segundo os autores Beirão *et al.* (1985), Garvão (SW Portugal) terá sido um importante local sagrado da II Idade do Ferro e nas proximidades do povoado terá existido uma estrutura religiosa (Beirão *et al.*, 1985), que até ao momento não foi descoberta.

Segundo Nunes da Ponte (2012), durante a II Idade do Ferro, terá existido na área de Garvão um povoado pré-romano. Este povoado abrangeria tanto o Cerro do Castelo, de cota mais elevada, como o Cerro do Adro, em cota inferior e em local fronteiro. O momento forte de ocupação, na Cerca do Adro, datará dos séculos III-II a. C. (Nunes da Ponte, 2012). Localizado no topo de um cerro amesetado, com bom domínio visual da zona envolvente era ladeado a este e oeste por duas linhas de água, as ribeiras das Pimentas e dos Cachorros que apresentam caudal irregular e sazonal (Nunes da Ponte, 2012). A localização do povoado mostra bem a implantação estratégica do mesmo, correspondendo o modelo de povoamento a uma ocupação em espigão fluvial - Tipo III de Luís Berrocal Rangel (1992), um dos mais comuns das comunidades durante este período no sudoeste da Península Ibérica (Berrocal-Rangel, 1992). Foi detetada ainda a existência, a sul da plataforma da Cerca do Adro, de uma depressão que poderá estar relacionada com exploração de minério a céu aberto ou corresponder simplesmente a um fosso (Nunes da Ponte, 2012). A paisagem envolvente é de peneplanície, mas com zonas propícias à instalação populacional e à prática de uma economia de subsistência. Todas as características anteriormente referidas coincidem com as condições padrão para o estabelecimento de povoados durante a II Idade do Ferro.

Quando as estruturas rituais começaram a surgir em grande número (séc. IV a.C.), os locais sagrados estavam relacionados a espaços naturais, assim como muitas das

divindades célticas. Os templos situavam-se ao ar livre e os ambientes mais apreciados eram nascentes, montanhas e bosques (Sopeña, 2005). Na II Idade do Ferro, parece assistir-se a uma proliferação destes locais de culto e à existência de santuários dentro dos povoados. Exemplos de santuários nas cidades celtas do sudoeste peninsular, além de Garvão, são os casos de Miróbriga dos Célticos (Santiago do Cacém) e Castro de Capote (Higuera la Real) (Almeida, 1988; Barata, 1998; Berrocal-Rangel, 1989). De entre os casos conhecidos nenhum local apresenta a quantidade, diversidade e a própria riqueza do espólio identificado no Depósito Votivo de Garvão, mesmo não se encontrando escavado na íntegra, o que o torna um caso único e excecional ao nível da cultura material. Perante este facto alguns autores consideram que o santuário possui um carácter supraregional e supraétnico (Fabião, 1998; Gomes, 2011). O depósito votivo de Garvão apresenta uma organização do culto distinta da maioria dos santuários de matriz indoeuropeia, uma vez que a sua dimensão considerável não corresponderá a uma estrutura semelhante à de Capote, a qual é constituída apenas por uma “capela” no interior do povoado (Arruda & Celestino-Pérez, 2009).

### 1.4. Bibliografia

Alarcão, J. (2011) A Idade do Ferro em Portugal. *In*: Alarcão, J. (coord.). Nova História de Portugal. I. Lisboa, Editorial Presença, 2ª Edição. pp. 344-441.

Alarcão, J. de (1996) Os círculos culturais da 1ª Idade do Ferro no Sul de Portugal. *In*: Villar, F.; Encarnação, J. d´(eds.) La Hispania prerromana. Salamanca: Universidad, pp. 19-36.

Albuquerque, P.M.A. (2014) Tartessos: A construção de identidades através do registo escrito e da documentação arqueológica. Um estudo comparativo. Tese de Doutoramento em História, especialidade de Arqueologia, apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa.

Almagro-Gorbea, M. (1993) La introduccion del Hierro en La Peninsula Iberica. Contactos precoloniales en el periodo Protoorientalizante. *Complutum*, 4, pp. 81-94.

Almagro-Gorbea, M. (1999) Los Pueblos célticos Peninsulares. Las Terras Cántabras. Fundación Marcelino Botín y Real Academia de la Historia Eds. Santander, pp. 17-64

Almeida, F. (1988) Breve noticia sobre o santuário campestre romano de Miróbriga dos Celticos (Portugal), *Gerion*, Anexo I, Faculdade de Geografia e História da Universidade Complutense de Madrid.

## 1 – Enquadramento histórico

---

Antunes, A. S. T. (2008) “Castro” da Azougada (Moura, Portugal): percursos do pós-orientalizante no Baixo Guadiana. *In: Jiménez Ávila, J. (eds). Sidereum Ana I - El río Guadán en época post-orientalizante. Anejos de Archivo Español de Arqueología (AEspA) XLVI, Madrid, pp. 327-351.*

Arruda, A. M. (2001) A Idade do Ferro pós-orientalizante no Baixo Alentejo. *Revista Portuguesa de Arqueologia. Lisboa, vol. 4 (2), pp. 207-291.*

Arruda, A. M. (2005) Orientalizante e Pós-Orientalizante no Sudoeste Peninsular: geograffias e cronologías. *In: Celestino, S. e Jiménez Ávila, J. (eds), El Periodo Orientalizante. Anejos de AEspA XXXV, Madrid, pp. 277-303.*

Arruda, A.M. (2007) A Idade do Ferro do Sul de Portugal. Estado da investigação. *Madrider Mitteilungen, vol. 42. Madrid, pp. 114-139.*

Arruda, A. M. (2008) Fenícios e Púnicos em Portugal: problemas e perspectivas. *In: Vita, J.P. y Zamora, J.A. (eds.), Nuevas perspectivas II: la arqueología fenicia y púnica en la Península Ibérica, Barcelona, pp. 13-23.*

Arruda, A. M. (2010) Fenícios no território actualmente português: e nada ficou como antes. *In M. L. de la Bandera e E. Ferrer (eds.) Carambolo: cinquenta anos de um tesouro. Sevilha: Universidade, pp. 439-462.*

Arruda, A. M. (2013) Do que falamos quando falamos de Tartesso? *In: Alvar, J. e Campos, J. (Eds.) Tarteso. El Emporio del Metal. Huelva: Almuzara, pp. 211-222.*

Arruda, A. M. & Celestino-Pérez, S. (2009) Arquitectura religiosa em Tartessos. *In: Mateos, Celestino, Pizzo e Tortosa (Eds.) Santuarios, Oppida y Ciudades: Arquitectura Sacra en el origen y desarrollo urbano del Mediterráneo Occidental, Anejos de AEspA, XLV, Mérida: Instituto de Arqueología de Mérida/CSIC, pp. 29-77. ISBN 978-84-00-08827-9.*

Barata, M. F. (1999) As habitações de Miróbriga e os ritos domésticos romanos. *Revista Portuguesa de Arqueologia, 2 (2), pp. 51-67.*

Barata, M. F. S. (1998) Miróbriga: Urbanismo e Arquitectura. Lisboa: IPPAR.

Beirão, C. M., Tavares da Silva, C., Gomes, M. V. & Gomes, R.V. (1985) Depósito votivo da II Idade do Ferro de Garvão. *Notícia da primeira campanha de escavações. O Arqueólogo Português IV-3, pp. 45-135.*

Berrocal-Rangel, L. (1989) El Asentamiento “Celtico” del Catrejon de Capote (Higuera La Real, Badajoz). *CuPAUM, 16, pp. 245-295.*

Berrocal-Rangel, L. (1992) Los pueblos célticos del Suroeste de la Península Ibérica. (Serie Complutum Extra), Editorial Complutense, Madrid.

Berrocal-Rangel, L. (1994) El Altar prerromano de Capote. Ensayo etnoarqueológico sobre un ritual céltico en el Suroeste Peninsular. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.

## 1 – Enquadramento histórico

---

Berrocal-Rangel (1998) La Baeturia. Un territorio preromano en la baja Extremadura. Serie Arte y Arqueologia 20, Diputación de Badajoz, Badajoz.

Correia, V. H. (1996) O sítio arqueológico de Garvão e o seu depósito ritual. *In*: Alarcão, J. (dir.), de Ulisses a Viriato. O primeiro milénio a.C., Ministério da Cultura, Instituto Português de Museus, Museu Nacional de Arqueologia, Lisboa, pp. 101-106.

Correia, V. H. (1997) Um modelo historiográfico para a idade do ferro do sul de Portugal e a sua arqueologia. *Trabalhos de Antropologia e Etnologia*. Porto. 37 (3-4), pp.41-85.

Costa, T. (2010) O castelo velho de Safara (Moura): elementos para o seu estudo. Dissertação de Mestrado em Arqueologia apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa.

Estrela, S. M. G. (2010) Os níveis fundacionais da Idade do Ferro de Mesas do Castelinho (Almodôvar): os contextos arqueológicos na (re) construção do povoado. Dissertação de Mestrado em Arqueologia apresentada à Universidade de Lisboa.

Fabião, C. (1996) O povoado fortificado da Cabeça de Vaiamonte (Monforte). *A Cidade - Revista Cultural de Portalegre nova série*, nº11, pp. 35-84.

Fabião, C. (1997) O Passado Proto-Histórico e Romano. *In*: Mattoso, J. (dir.): História de Portugal, vol. I (Antes de Portugal), Editorial Estampa.

Fabião, C. (1998) O Mundo Indígena e a sua Romanização na área Céltica do território hoje português. Dissertação de doutoramento apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa.

Fabião, C. & Guerra, A. (2008) Mesas do Castelinho (Almodôvar): um projecto com vinte anos. *In*: Al-madan (ISSN 0871-066X), IIª série, 16, pp. 92-105.

Gamito, T. J. (1987) O castro de Segóvia (Elvas, Portugal), ponto fulcral na primeira fase das Guerras de Sertório. *O Arqueólogo Português, Série IV*, 5, pp. 149-160.

Gamito, T. J. (2005) The Celts in Portugal. *e-Keltoi Journal of Interdisciplinary Celtic Studies, The Celts in the Iberian Peninsula*, Vol. 6, pp. 571-605.

García-Cano, J. M., Íniesta Sanmartin, A. & Page del Pozo, V. (1991-1992) El Santuario Ibérico de Coimbra del Barranco Ancho (Jumilla, Murcia). *Anales de Prehistoria y Arqueologia*, 7-8, pp. 75-82.

Gomes, F. B. (2011) Contextos de culto de matriz mediterrânea na Idade do Ferro do Sul do actual território português (sécs. VII-III a.n.e.): aspectos do sagrado na colonização fenícia e no processo histórico subsequente. Dissertação de Mestrado em Arqueologia apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa.

Gomes, F. B. & Arruda, A. M. (2013) A Cerâmica pintada da II Idade do Ferro do Castelo de Castro Marim. *Revista Onoba* nº1, pp. 19-54.

## 1 – Enquadramento histórico

---

Hernández-Hernández, F., Martín-Bravo, A. M<sup>a</sup> & Galán, E. (2009) A la vista de las murallas: Análisis arqueológico del entorno del castro preromano de Villasviejas del Tamuja (Cáceres). *Complutum*, Vol. 20, nº1, pp. 109-132.

Lorrio, A. & Ruiz-Zapatero, G. (2005) The Celts in Iberia: An Overview. *E-Keltoi Journal of Interdisciplinary Celtic Studies, The Celts in the Iberian Peninsula*, vol. 6, pp. 167-254.

Mataloto, R. (2004) Um “monte” da Idade do Ferro na Herdade da Sapatoa: ruralidade e povoamento no I<sup>o</sup> milénio a.C. do Alentejo Central. Lisboa: Instituto Português de Arqueologia. *Trabalhos de Arqueologia* 37.

Nunes da Ponte, T. R. (2012) Em torno das ocupações antigas de Garvão. Dissertação de Mestrado em Arqueologia apresentada à Faculdade de Letras da Universidade do Porto.

Parreira, R. & Berrocal-Rangel (1990) O povoado da II Idade do Ferro da Herdade do Pomar (Ervidel/Aljustrel). *Conimbriga*, 29, pp. 39-57.

Pérez-Guijo, S. (2011) La Beturia: definición, límites, etnias y organización territorial. *Flor. II*. 12, pp. 315-349.

Ribeiro, E. C. & Ferreira, O. V. (1971) Acerca dos vasos com “janelas triangulares” do Castro do Cerro Furado (Guadiana). *Revista de Guimarães*. Guimarães, 81 (3-4), pp. 255-259.

Rivero de la Higuera, M<sup>a</sup> C. (1974) Algunas cerámicas ibéricas decoradas del “Castro Plaza del Tercio” (Torrecillas de la Tiesa, Cáceres). *Zephyrus XXV* (Salamanca), pp. 351-377.

Rodríguez-Díaz, A. & Berrocal-Rangel, L. (1988) Materiales cerámicos de la Segunda Edad del Hierro del Cantamiento de La Pepina (Fregenal de la Sierra, Badajoz) *CuPAUAM*, pp. 15-1988.

Sopeña, G. (2005) Celtiberian Ideologies and Religion. *e-Keltoi, Journal of Interdisciplinary Celtic Studies, The Celts in the Iberian Peninsula*, vol. 6, pp. 347-410.

<https://www.emaze.com/@ALOIRQZT/Os-Fen%C3%ADcios.pptx>, acedido em Março de 2017.

<http://geohistorica.net/arkeotavira.com//Mapas/Iberia/Populi.pdf>, acedido em Outubro de 2015.

## **2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E MATÉRIAS-PRIMAS**



**Conteúdo:**

**2.1 As populações antigas e as matérias-primas**

**2.2 Geologia e recursos na área de Garvão**

**2.3 Processo de fabrico de cerâmicas**

**2.3.1 Estilo e ornamentação de peças cerâmicas**

**2.4 Bibliografia**

### 2.1. As populações antigas e as matérias-primas

A produção cerâmica é uma das manufaturas mais antigas. Os utensílios domésticos de cerâmica têm sido utilizados pelas populações para os mais diversos fins, devido essencialmente à simplicidade do seu fabrico e à abundância de matéria-prima. As matérias-primas usadas na manufatura das cerâmicas, que incluem as argilas e outros minerais, como o quartzo e os feldspatos, encontram-se amplamente disponíveis como recurso geológico e são de fácil extração. Cada um destes recursos minerais possui uma natureza química e estrutural específica.

Os materiais cerâmicos representam um sofisticado conjunto de experiências e conhecimentos humanos em relação aos recursos naturais disponíveis e à sua utilização. Nas escavações arqueológicas, estes artefactos são os mais encontrados, a sua abundância conjuntamente com a sua durabilidade torna-os de grande interesse arqueológico pela informação que encerram.

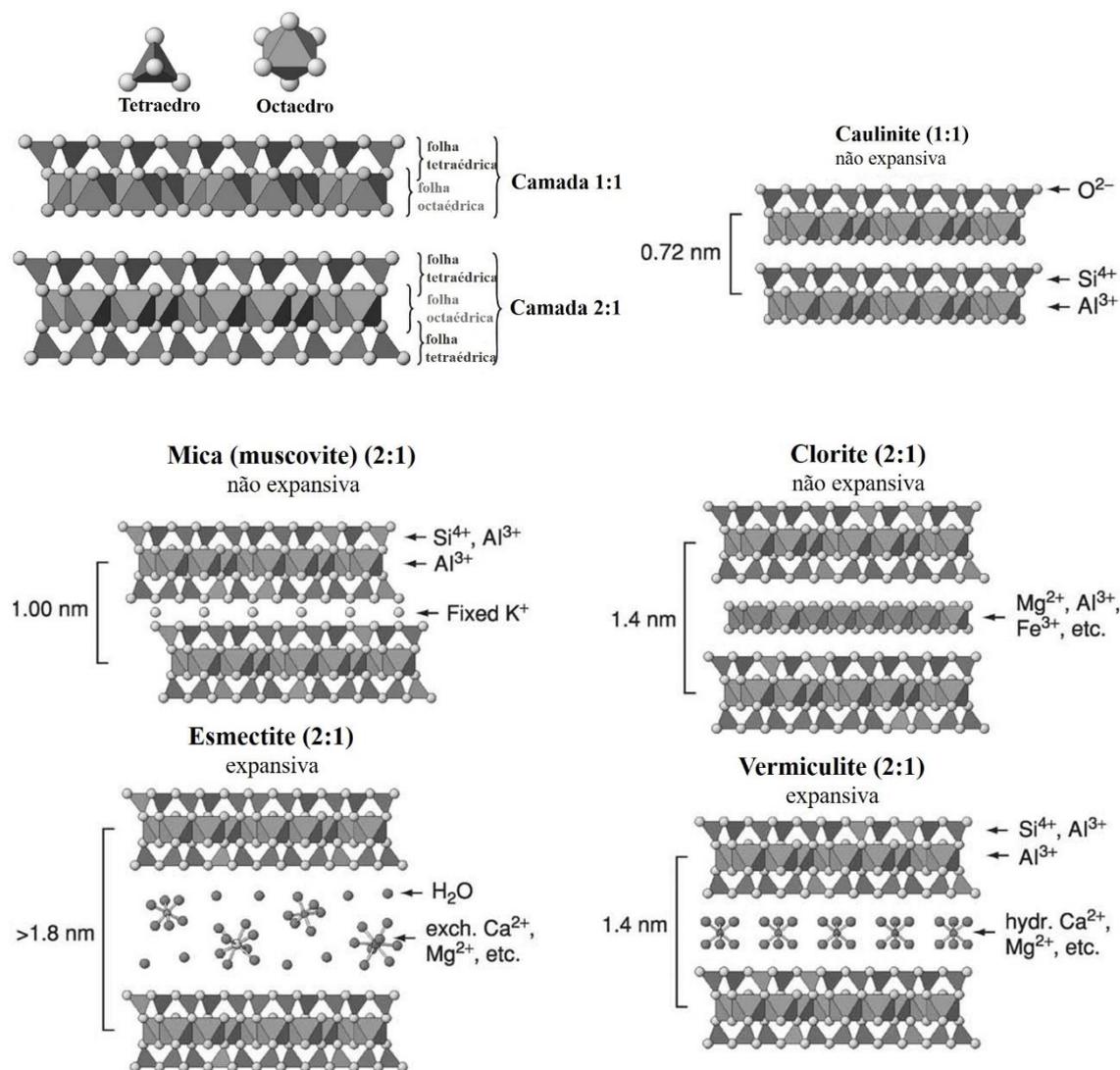
A cerâmica é um material moldado pelo homem, o material de partida para a sua elaboração corresponde a uma amálgama de argila (ou mistura de argilas), água e elementos não plásticos (ENP), que são os elementos normalmente anídricos e não porosos, adicionados à massa argilosa plástica, como areias quartzosas, micas, feldspatos, resíduos de cerâmicas, entre outros. As argilas formam-se por meteorização e erosão das rochas, incluindo pela ação da água, do dióxido de carbono e dos ácidos inorgânicos ou orgânicos. De um modo geral, mineralogicamente as argilas são filossilicatos constituídos por grãos muito finos que lhe conferem uma elevada superfície específica.

Nos minerais das argilas, como em todos os silicatos, os tetraedros de silício (e eventualmente alumínio) e oxigénio são as unidades construtivas essenciais. Dispõem-se em camadas, partilhando três vértices com o tetraedro vizinho, no que é uma característica dos filossilicatos. A estrutura é completada com camadas de posições octaédricas, ocupadas por Al, Fe, Mg e eventualmente, acrescida por posições para átomos grandes como Ca, Na e K. A coordenação dos cations faz-se por átomos de oxigénio e grupos OH (Gomes, 1988; Brindley & Brown, 1980; Schulze, 2005).

A organização das diferentes camadas tetraédricas (T) e octaédricas (O) permitem definir dois tipos estruturais básicos dos minerais argilosos: 1:1 ou T:O (grupo da caulinite); 2:1 ou T:O:T (micas/ilite, grupo da esmectite, grupo das clorites). Entre estas sequências,

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

posicionam-se iões interstrato, coordenados por átomos de oxigénio e água (ou grupos OH) (Figura 2.1) (Brindley & Brown, 1980; Schulze, 2005).



**Figura 2.1** - Representação esquemática da estrutura de algumas argilas. Adaptado de Schulze (2005).

Assim, a caulinite é uma estrutura T:O, onde as posições tetraédricas são ocupadas por  $Si^{4+}$  e as octaédricas por  $Al^{3+}$ . O mineral ilite é caracterizado por uma sequência T:O:T, em que a camada octaédrica é essencialmente ocupada por iões de alumínio, com átomos de K no término da sequência. Vermiculite, esmectites e clorites são igualmente filossilicatos T:O:T, mas diferem na natureza das posições interstratos. No caso do grupo das clorites, a sua estrutura é caracterizada pela existência de uma camada octaédrica do tipo brucite a estabelecer a ligação entre sequências T-O-T (2:1) sucessivas, sendo por

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

vezes a estrutura das mesmas identificada como T:O:T:O (2:1:1) (Gomes 1988; Brindley & Brown, 1980; Schulze, 2005).

São as argilas, materiais terrosos naturais, que conferem a plasticidade à matéria-prima da cerâmica por junção de água em quantidade adequada. Esta característica dos minerais das argilas advém da sua estrutura única, laminar, que permite uma forte interação entre as partículas superficiais e ao comportamento coloidal no estado hidratado (Artioli, 2010).

Os elementos não plásticos (ENP), também designados de têmpera ou desengordurante constituem a matéria não plástica de uma cerâmica, a sua composição química e mineralógica é extremamente variável, dependendo da geologia local na origem da matéria-prima. Os ENP podem estar presentes porque acompanhavam a argila ou podem ser adicionados de forma voluntária com a finalidade de obter um material com determinadas características físicas.

A matéria-prima da pasta cerâmica é então constituída quimicamente por um material argiloso, composto essencialmente de aluminossilicatos hidratados (e.g. caulinite, esmectites, ilite, clorite) mas também por outros componentes, como sílica em forma de quartzo, em estado livre ou combinado com alumina formando outros silicatos (e.g. feldspatos). O ferro, quando em forma de óxidos concede cor à argila, que se pode modificar na presença de certos elementos como o manganês. Os metais alcalinos e alcalinoterrosos estão presentes nos filossilicatos e nos feldspatos. Finalmente, a geologia local impõe a presença de compostos menores como óxido de titânio (Norton, 1971; Pastor-Moreno, 1992). Estes materiais encontram-se nas mais diversas proporções, pois a rocha original pode ser diferente e a composição química e mineralógica dos depósitos de argila resulta também de desiguais influências climáticas e ambientais.

Na manufatura das cerâmicas, a água é um elemento essencial porque confere às argilas o seu característico comportamento plástico que permite a moldagem da peça na forma desejada. A água é perdida durante o processo de secagem e de endurecimento por cozimento. O processo tecnológico de cozedura da cerâmica a altas temperaturas é de extrema importância, proporcionando a estabilização e a longa durabilidade da cerâmica. Durante a cozedura devido, principalmente, à remoção interpartículas de moléculas de água (secagem), à perda de água estrutural e à redução de tamanho dos poros entre as partículas ocorre o aumento da dureza e da resistência do corpo cerâmico (Artioli, 2010).

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

A natureza da pasta irá influenciar a textura e a cor da cerâmica. A sílica livre, na forma de areia quartzosa e outros silicatos diminuem a plasticidade da argila, reduzem a retração, a deformação e facilitam a secagem. Os metais alcalinos e alcalinoterrosos são fundentes e clareiam a cor das cerâmicas. Os óxidos de ferro conferem cor à cerâmica, reduzem a plasticidade e a refratariedade. Pastas ferruginosas são obtidas a partir de matérias-primas argilosas ricas em óxidos de ferro e dão origem a peças de cor vermelha ou castanha, em atmosfera oxidante durante a cozedura. A cor negra ou cinzenta resulta de uma cozedura redutora, durante a qual ocorre a introdução de partículas carbonosas nos poros da pasta. A presença de materiais orgânicos é prejudicial, embora aumentem a plasticidade da argila tornam a cerâmica mais fraca e porosa.

O estudo da pasta das cerâmicas permite aprofundar o conhecimento sobre a origem das mesmas e a sua tecnologia de produção, assim como determinar as temperaturas mínimas e máximas de cozedura alcançadas. Uma cerâmica cozida a baixas temperaturas é mais frágil e quebradiça e uma elevação progressiva da temperatura durante a cozedura melhora as propriedades da cerâmica.

De modo a replicar os processos de produção pré-histórica de cerâmicas têm sido desenvolvidos estudos experimentais como a realização de experiências em ambiente controlado com o objetivo de obter informação sobre as técnicas de cozimento, temperatura de cozedura e propriedades das matérias-primas usadas (Ligas *et al.* 1997; Duminuco *et al.*, 1998; Smith, 2001; Häusler, 2004; Nodari *et al.*, 2007; Jordan *et al.*, 2008; Grifa *et al.*, 2009; Rathosi & Pontikes, 2010a; Rathosi & Pontikes, 2010b; Maggetti *et al.*, 2011; Montana *et al.*, 2011).

De salientar que, a cerâmica é um elemento cultural com vínculo às atividades económicas, sociais, ideológicas ou religiosas da comunidade humana que a produziu. Todas as características dos artefactos de cerâmica como forma, tamanho, tratamento da superfície, decoração, pintura, tipo de argila, tipo de têmpera constituem um rico e variado conjunto de dados que fornecem informações e que poderão indicar qual o modo de vida humano no passado. As características como a decoração da superfície e a forma são frequentemente utilizadas como indicadores culturais e cronológicos. As propriedades como a composição química e mineralogia da pasta e dos ENP podem ser usadas no estudo da tecnologia de fabrico e proveniência dos materiais envolvidos no processo.

Os estudos de proveniência baseiam-se no facto de que a composição química de um artefacto reflete as características geoquímicas das matérias-primas utilizadas para a sua

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

confeção e, de um modo geral, na antiguidade, a fonte da argila e dos ENP é identificada como próxima do local de produção da cerâmica (Prudêncio & Dias, 2014). Deve-se ter ainda em consideração que além da grande disponibilidade de argilas na natureza, nos tempos antigos, o oleiro estava mais limitado à matéria-prima local ou regional e o comércio destas matérias-primas a longas distâncias deveria ser muito raro. Na grande maioria dos casos arqueológicos, a argila utilizada para a produção de cerâmica foi obtida a uma distância até 10 km da respetiva oficina e, em casos muito raros, a distância pode estender-se até 50 km do local de fabrico.

Quando se estudam cerâmicas deve-se considerar a existência ou não de transformação, pelo oleiro, dos barros utilizados para a elaboração das mesmas. Em alguns casos, os barros eram usados tal como recolhidos na fonte e são designados por barros brutos. Mas, noutros casos poderão ter sido transformados, com a adição ou eliminação de ENP, podendo ter sido decantados, depurados ou temperados. Este tipo de manipulação também tem consequências na composição química dos barros, de modo que as características químicas dos mesmos podem ser fortemente modificadas.

Uma das propriedades mais importantes dos minerais argilosos e que domina muitas das suas propriedades é a granulometria. Na cerâmica, as propriedades como a plasticidade das pastas, a permeabilidade e a própria resistência dos corpos cerâmicos em verde ou em seco, dependem da dimensão, forma e distribuição do grão constituinte dos elementos não plásticos.

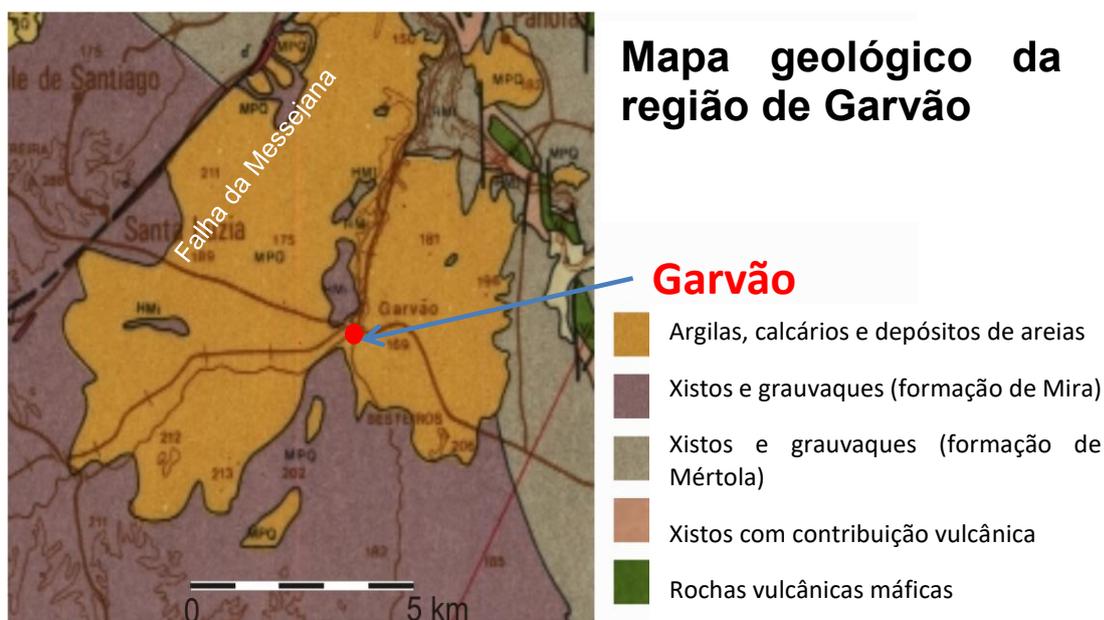
Outro tipo de manipulação consiste na redução e homogeneização do tamanho das partículas de ENP de forma a melhorar a sua pureza. A nível petrográfico, alguns indícios sugerem manipulação do barro, como por exemplo, a presença de grãos com geometria extremamente “angulosa”, possivelmente provocada pela trituração mecânica do barro, sugerindo a fracturação dos clastos ou dos ENP naturais fora do ciclo erosivo (Ortega *et al.*, 2005). Assim, torna-se difícil estabelecer a diferença entre ENP de origem primária ou de origem secundária, sendo que os primeiros se encontram presentes nos barros e os últimos foram adicionados durante a manipulação dos mesmos.

### 2.2. Geologia e recursos na área de Garvão

Um território não é apenas uma área de influência ou controle político, mas é também a mais importante fonte de matérias-primas que permite a qualquer sociedade a produção de objetos manufaturados. No contexto, do presente trabalho, é fundamental perceber qual é a natureza geológica do território próximo a Garvão, de forma a estabelecer relações com os materiais usados na confecção das cerâmicas.

Geologicamente, Garvão localiza-se na Zona Sul Portuguesa (Oliveira, 1992). Esta unidade geotectónica, nesta região, é caracterizada pela ausência da formação filito-quartzífera e pela presença do complexo Vulcano-Sedimentar (VS), com formações máficas e sedimentares, com componentes vulcânicos. Todo o conjunto foi fortemente metamorfozado, num processo de metamorfismo hidrotermal regional, pela circulação de água do mar. O Paleozoico termina nas formações carbónicas de Mértola e Mira, com as características típicas de formações turbidíticas e a alternância de grauvaques e xistos, no que também é conhecido como “Flysch” do Baixo Alentejo. A sequência estratigráfica termina num depósito recente de sedimentos clásticos, principalmente areia e arenitos ferruginosos.

A geologia da região é ainda marcada pela presença do dique Messejana-Plasencia que corta todo o Sudoeste da Península Ibérica, com uma orientação NE-SO (Figura 2.2).



**Figura 2. 2** - Mapa geológico da região de Garvão. Adaptado de Oliveira (1992).

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

Em termos petrológicos (e mineralógicos), trata-se de um dolerito, com a mineralogia típica dos toleítos continentais, marcada pela abundância de plagioclase e clinopiroxena (augite e pigeonite) e ocasional presença de olivina, enstatite, anfíbolas e titanomagnetite (Cebriá *et al.*, 2003; Andonaegui *et al.*, 2005). As plagioclases são tipicamente zonadas, com núcleos mais ricos em cálcio e os bordos enriquecidos em sódio. A complexidade do processo magmático é marcada pela presença de intercrescimento de cristais de quartzo e de feldspatos alcalinos, principalmente no centro do dique, aparentemente tardios relativamente à paragénese máfica. Geralmente, a dimensão dos cristais é maior no centro do dique quando comparado com o microdolerito dominante nas suas margens.

Relativamente a recursos minerais, a região é marcada pela proximidade à Faixa Piritosa Ibérica (FPI) com os seus jazigos de sulfuretos de ferro, cobre, zinco e chumbo. Mas principalmente, pela presença de “chapéus de ferro”, resultantes da meteorização dos anteriores minérios e fortemente enriquecidos em cobre, ouro e prata. Na região e também associados à FPI, abundam jazigos de manganês em unidades estratigráficas de jaspes e chertes do VS, por vezes acompanhado por barite, principalmente na região da Serra de S. Luis.

Quanto aos dados disponíveis sobre o potencial agrícola dos solos da região, deve-se sublinhar o facto dos solos atuais poderem não corresponder às condições verificadas na antiguidade. Além disso, na antiguidade os territórios das comunidades humanas possuíam áreas, limites e fronteiras diferentes da atualidade.

As manchas de solo de classe agrícola em Garvão são reduzidas e de pouca qualidade. Os solos mais vulgares são formados pela alteração da rocha mãe (sobretudo dos xistos), são extremamente pobres (pedregosos, areno-argilosos) e pouco adequados à prática agrícola, sendo maioritariamente compostos pelas chamadas terras galegas (Feio, 1983). Estes solos, por vezes, alternam com zonas de rañas constituídas por cristais de quartzo filoniano ou de quartzito, de tamanhos diversos e mal roladas, sem estratificação numa pasta argilosa proveniente da decomposição dos xistos e veios com quartzo.

Os dois tipos de solos existentes na zona de Garvão correspondem aos leptossolos ou regossolos, derivados de xistos e/ou grauvaques, e aos luvisolos férricos (solos avermelhados de rañas). A elevação do Cerro do Castelo encontra-se ladeada por dois efluentes do Sado, a ribeira de Garvão e a ribeira de São Martinho. Junto às margens das ribeiras e na sua zona envolvente situam-se os solos mais espessos, propícios à prática de

uma agricultura de regadio de tipo horta, adequados a um consumo doméstico e favorável à criação de gado (Nunes da Ponte, 2012).

### **2.3. Processo de fabrico de cerâmicas**

Segundo concepções ancestrais do Universo, na elaboração da cerâmica intervêm os quatro elementos essenciais, a terra presente na matéria-prima à qual é adicionada água de modo a modelar a peça, que depois da sua secagem ao ar é submetida à ação do fogo para obtenção de um produto final consolidado e resistente (Olaetxea, 2000; Canotilho, 2003). Desta forma, não é estranho que algumas sociedades vislumbrem a manufatura da cerâmica como uma atividade mística.

Para a elaboração de cerâmicas, procede-se primeiro à extração do barro quase seco, em barreiros. O barro extraído é essencialmente a argila ou mistura de argilas, que na maior parte dos casos incorpora outros minerais e matéria orgânica. Depois deve-se proceder à desagregação do barro, de modo a facilitar a sua secagem ao sol. O barro seco é então molhado de modo a obter-se um material fluído (no caso de se pretender coar a mistura) ou pastoso. A mistura obtida deve permanecer em repouso até ao dia seguinte para que o barro possa “abrir”.

O passo seguinte corresponde à preparação da pasta. As pastas cerâmicas podem ser o resultado de argilas tratadas ou não tratadas, sendo que as características da pasta dependem da argila original, que foi extraída do barreiro e sem qualquer tratamento, e dos tratamentos que o oleiro possa ter realizado na preparação da pasta. Especialmente importante é a eliminação de agregados por crivagem ou decantação. As diferentes matérias-primas são misturadas na proporção adequada e é adicionada água de modo a produzir uma pasta homogénea que reúna as condições ideais de plasticidade para a modelagem. Nesta fase, trata-se essencialmente argila à qual foram eventualmente adicionados elementos não plásticos e fundentes, com a finalidade de obter uma pasta com as características adequadas ao produto cerâmico final pretendido. De seguida, o material é amassado. Para amassar convenientemente a pasta, deve-se manusear pequenas quantidades de cada vez, sobre uma superfície sólida até obtenção de uma mistura homogénea, quer em termos de cor quer em termos de consistência. A pasta não deve conter bolhas de ar pelo que deve ser batida sobre a mesa diversas vezes, seguindo orientações diferentes (Fagundes, 2000).

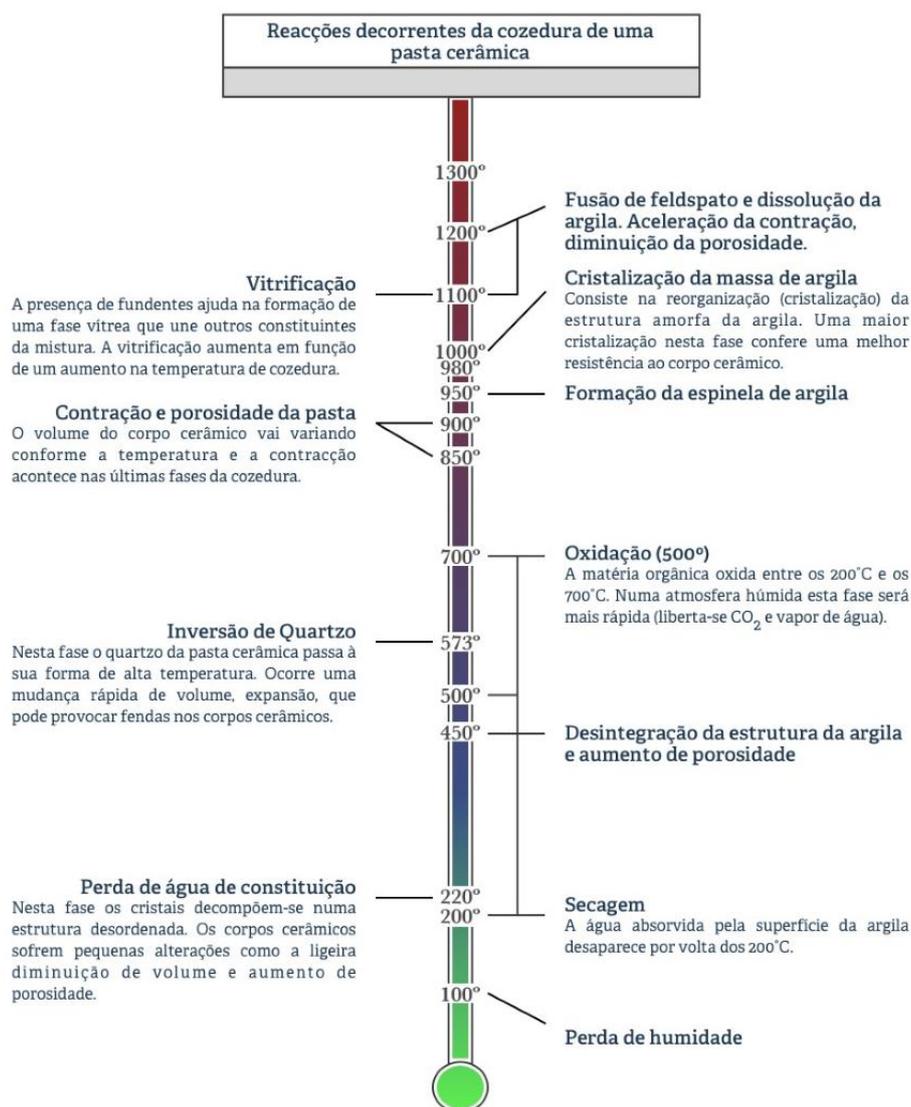
## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

Após dar à mistura obtida a forma desejada, no processo de moldagem, o objeto é colocado a secar com o intuito de evaporar a maior quantidade possível de água e tornar a peça resistente ao manuseamento. A secagem deve ser lenta e bem distribuída de modo a evitar a formação de fissuras, deformações e aumento da porosidade das cerâmicas, podendo ser feita ao natural ou recorrendo a um aquecimento brando. A temperatura e humidade devem ser controladas nesta fase para minimizar as tensões, distorção e fraturas do objeto. Quando as características do barro molhado desaparecem, a tonalidade das peças muda e considera-se que as mesmas estão secas. Durante esta fase, à medida que a peça perde a água de mistura (água incorporada durante a preparação da pasta e durante a modelação), pode sofrer retração. Mas estas perdas de volume são proporcionais a toda a dimensão da peça e não deverão alterar a sua forma (Fagundes, 2000).

Segue-se o cozimento em forno. Todas as peças devem estar bem secas antes de se colocarem no forno. A operação de cozedura é um conjunto complexo de processos. A ação do fogo, durante a cozedura, endurece o produto modelado de forma permanente conferindo-lhe dureza, rigidez e outras qualidades desejadas. Finalmente, a fase de arrefecimento não deve ser brusca porque a peça pode fendilhar pela rápida retração, devendo o arrefecimento processar-se naturalmente (Fagundes 2000; Canotilho 2003).

Durante a cozedura da matéria cerâmica ocorrem transformações físicas, polimórficas, reações no estado sólido, eventualmente alguma fusão e recristalizações em diversos intervalos de temperatura (Figura 2.3). Estas mudanças, de diferente natureza, dependem de muitos fatores, entre os quais: a composição química e mineralógica do material; a distribuição de tamanho das partículas argilosas e de ENP; a permeabilidade à libertação de gases do material; a elasticidade e condutibilidade térmica do material; a homogeneidade da temperatura no interior do forno; a velocidade de subida de temperatura; a temperatura máxima alcançada; o tempo de duração da cozedura; o processo de arrefecimento e a composição da atmosfera no interior do forno durante o cozimento (Pastor-Moreno, 1992; Shoval *et al.*, 2006; Fagundes, 2000). Estes fatores afetam o produto cerâmico final que poderá possuir aparência macroscópica e características físicas muito diferentes. De um modo geral, temperaturas de cozimento mais elevadas e/ou materiais iniciais com partículas de menor dimensão produzem maior vitrificação, menor porosidade e maior densidade, garantindo assim uma melhor resistência mecânica da cerâmica. As características mais importantes na determinação do uso final e do desempenho do material são a porosidade e a resistência mecânica.



**Figura 2. 3** – Reações decorrentes da cozedura de um corpo cerâmico.

©Laboratório HERCULES, imagem de Nuno Carriço, Adaptado de Canotilho (2003).

Quando se aquece um material argiloso, dependendo da temperatura atingida, ocorre perda de água de diversas origens. A remoção da água é uma reação complexa que pode incluir tanto um mecanismo de difusão como cinética de primeira ordem (Ortega *et al.*, 2010). Deste modo, a temperaturas inferiores a 100 °C o barro perde a água de absorção ou higroscópica (água retida na superfície das partículas argilosas) e não ocorre qualquer modificação da estrutura cristalina. Entre 150 °C e 200 °C ocorre a perda de água fracamente ligada (gesso, sais hidratados, alguma água zeolítica). A temperaturas entre 200 °C e 400 °C ocorre a perda de água “zeolítica” (indicada na fórmula como  $nH_2O$ ). Esta água ocupa os interestratificados e está ligeiramente ligada às unidades estruturais

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

dos filossilicatos, com a sua perda ocorre ligeira modificação do retículo cristalino. A 500-700 °C, a argila perde a água estrutural que confere plasticidade e endurece, não ocorrendo qualquer alteração nas características químicas, pois se a hidratarmos de novo ela ainda volta às condições iniciais de plasticidade. Esta água vem indicada na fórmula química dos minerais, por vezes sob a forma de grupos OH. A eliminação da água da estrutura dos minerais termina a temperaturas que variam entre 500-700 °C, variável para cada tipo de mineral das argilas, acima desta temperatura começam as alterações químicas e o endurecimento torna-se permanente. Nesta fase, há também a queima de materiais orgânicos e a decomposição de sulfatos. Numa segunda fase, a 600-800 °C, ocorre calcinação dos carbonatos e a retenção do magnésio e do cálcio em óxidos. Por fim, a partir dos 950 °C inicia-se a conversão da argila num material amorfo (com posterior reorganização da estrutura amorfa da argila a cerca de 980 °C) e o processo de vitrificação, o material ficará mais difícil de desagregar, deformar e fragmentar. Para ocorrer vitrificação na cerâmica é necessário que esta possua quantidade suficiente de sílica e materiais fundentes, que possam reduzir a temperatura de fusão, para formar fases líquidas viscosas durante a cozedura (Canotilho, 2003; Artioli, 2010). Concomitantemente, podem ocorrer modificações estruturais, com criação de novos minerais: a temperaturas entre 800-1000 °C MgO e CaO reagem, ocorrendo a formação de fases de alta temperatura (espinela, dióxido e gehlenite) e a temperaturas entre 1000-1200 °C forma-se mulite, anortite e cristobalite (Norton, 1971; Olaetxea, 2000; Artioli, 2010).

Existe uma grande variedade de matérias-primas argilosas (baseadas nos minerais das argilas caulinite, esmectite, ilite, etc.), com diferentes comportamentos ao cozimento.

A caulinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), acima de 400-650°C desidroxila e converte-se em metacaulino ( $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ), fase pseudo-amorfa formada após uma reação endotérmica (Pastor-Moreno, 1992; Shoval *et al.*, 2006; Ouahabi *et al.*, 2015). Aumentando a temperatura, o processo de decomposição continua, os produtos criados durante este processo voltam a recombinar-se entre si formando materiais com melhores características, nomeadamente maior resistência mecânica, que o metacaulino. A cerca de 900°C, numa reação exotérmica, forma-se uma espinela de Al-Si, uma fase cúbica mal cristalizada, que tem sido difícil de determinar não só devido à reduzida cristalinidade como ao pequeno tamanho dos cristais (Sonuparlak *et al.*, 1987; Shoval *et al.*, 2006). Nesta gama de temperatura, as fases constituintes da matéria-prima começam a reagir

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

entre si no estado sólido (reação de sinterização) consolidando o material. Quando se superam os 950-1000°C, dependendo das impurezas presentes e que atuam como “catalisadores”, a espinela que se formou anteriormente, decompõe-se para formar uma nova fase bem cristalizada, designada de mulite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), formada a cerca de 1200 °C (Pastor-Moreno, 1992; Shoval *et al.*, 2006; Ouahabi *et al.*, 2015; Stevenson & Gurnick, 2016). O surgimento desta fase permite a obtenção de cerâmicas com melhores propriedades e um conteúdo maior desta fase, nos materiais cerâmicos, é indicativo de um nível técnico superior e de melhores prestações quer do ponto de vista físico quer do químico. Se se continuar a aumentar a temperatura o mineral argiloso chegará à sua temperatura de fusão dando origem a cerâmica altamente vitrificada não porosa como a porcelana. De salientar, que todo o processo de decomposição da caulinite referido anteriormente ocorreria desta forma teórica apenas se o material fosse puro, o que dificilmente ocorrerá porque as argilas contêm impurezas que modificam os processos. No caso do cozimento de argila esmectítica (frequentemente, montmorilonítica), a libertação de água de absorção ocorre a temperaturas inferiores a 120 °C. Entre 120 °C e 250 °C desencadeia-se uma reação endotérmica, resultando a libertação de água zeolítica, que estava em contacto com os catiões intercalares. A esmectite desidroxila, entre 600 °C a 800 °C, ocorrendo a libertação da água estrutural, e com o aumento da temperatura forma-se metaesmectite. As principais fases formadas a partir da esmectite foram identificadas como metaesmectite, espinela, mulite, cordierite e cristobalite (Shoval *et al.*, 2006).

Dependendo da sua estrutura, as montmorilonites desidroxilam no intervalo de temperaturas de 500-550 °C e em alguns casos a uma temperatura superior, cerca de 700°C. Acima de 900 °C, tal como as esmectites, formam uma série de produtos. A maioria das montmorilonites forma uma espinela, a temperaturas superiores a 1000 °C (Stevenson & Gurnick, 2016).

Quanto aos minerais do grupo das micas, como por exemplo a ilite, a perda de água higroscópica ocorre entre 100 °C e 150 °C. Entre 500 °C e 600 °C ocorre a primeira etapa de desidroxilação, mas o carácter micáceo destes minerais é mantido até à sua total destruição, quando os retículos cristalinos colapsam, por volta de 850 °C. A esta temperatura ocorre o segundo estágio de desidroxilação endotérmica, com a formação de uma espinela de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), resultado da decomposição de esmectites e de ilite (Brownell, 1976; Murad & Wagner, 1996; Lee *et al.*, 2008; Ouahabi *et al.*, 2015). Cristais

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

de mulite começam a formar-se a 1100-1200 °C (Pastor-Moreno, 1992; Shoval *et al.*, 2006; Ouahabi *et al.*, 2015; Stevenson & Gurnick, 2016).

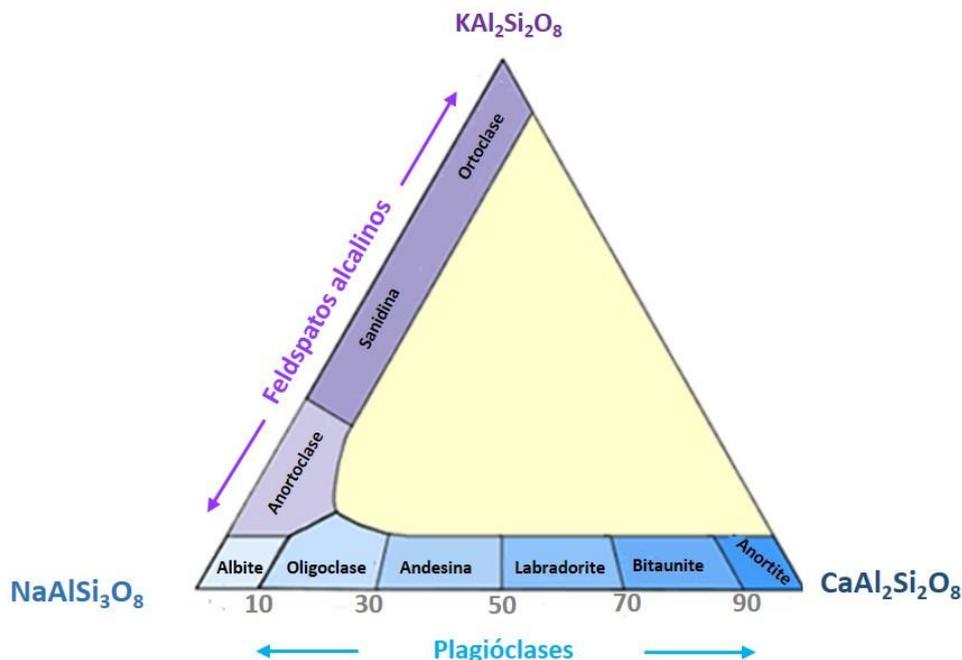
Talvez em nenhuma matéria-prima cerâmica seja tão evidente o efeito da cozedura como nas matérias-primas margosas, onde a elevada proporção de carbonatos promove uma maior porosidade e a vitrificação do material inicia-se a uma temperatura mais baixa. Os minerais neoformados aparecem por volta de 800 °C. Em argilas contendo Mg e/ou Ca, na forma de carbonatos, alguns dos produtos de reação são: akermanite, gehlenite, diópsido, monticelite, forsterite, wollastonite, anortite, periclase e espinela (Trindade *et al.*, 2009).

Os ENP modificam as propriedades mecânicas das argilas, suavizando a evaporação da água, prevenindo assim a contração e a fratura da pasta cerâmica durante a secagem e a cozedura (Artioli, 2010). Os ENP também sofrem alterações com o cozimento. Por exemplo, conjuntamente com a argila, a sílica livre é a matéria-prima mais importante das pastas cerâmicas apresentando-se quase sempre na forma de quartzo, existindo ainda as suas formas cristalinas de tridimite e cristobalite. O quartzo usa-se em quase todas as pastas cerâmicas porque é abundante e permite reduzir a contração durante a secagem e a obtenção de melhores qualidades de cozimento. As três formas cristalinas de sílica e os seus estados polimórficos são estáveis a diferentes intervalos de temperaturas. O quartzo é estável até 870°C, a cerca de 573°C ocorre a transformação de quartzo  $\alpha$  em quartzo  $\beta$ , da qual resulta um aumento de volume com a consequente dilatação das peças.

Na produção cerâmica moderna e em alguns casos de cerâmica arqueológica, os feldspatos empregam-se como fundentes de modo a baixar o ponto de fusão de muitos componentes minerais, permitindo assim que o objeto seja endurecido por vitrificação parcial (Fagundes, 2000). Estes minerais são os mais abundantes da crosta terrestre, podem ter diversas composições químicas e mineralógicas existindo três tipos fundamentais: feldspato potássico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  - microclina, ortoclase ou sanidina), feldspato sódico ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  - albite) e feldspato cálcico ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  - anortite). Os três apresentam vários estados polimórficos e podem formar soluções sólidas entre si, pelo que o seu comportamento ao calor pode ser intermédio em relação às fases puras. A composição química possível dos feldspatos pode ser expressa num diagrama triangular, com os feldspatos potássicos, sódicos e cálcicos a ocuparem os vértices (Figura 2.4). Em consequência do K e do Na ou do Na e do Ca se poderem substituir na estrutura cristalina, são possíveis composições intermédias (solução sólida). Entre o feldspato potássico e a

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

albite denominam-se feldspatos alcalinos e os de composição entre a albite e a anortite constituem a série das plagioclases, as quais têm denominações distintas de acordo com a sua composição química, isto é, segundo o seu teor na componente albite vs. teor na componente anortite.



**Figura 2. 4** - Diagrama composicional dos feldspatos.

Quando se coze a pasta cerâmica, os feldspatos fundem-se e forma-se vidro, que ao solidificar condiciona a coesão das partículas de argila e concede dureza à pasta (Norton, 1971; Artioli, 2010). Os feldspatos da série alcalina, como a albite e a ortoclase, são os mais utilizados na indústria cerâmica moderna, fundem a temperaturas entre 1100 °C e 1200 °C. Uma maior quantidade de albite implica menor fluidez da massa cerâmica com a consequente distorção da massa durante a cozedura. Os feldspatos de composição sódica apresentam grande fusibilidade em baixas temperaturas (entre 1118 e 1150 °C) juntamente com baixa viscosidade. Os feldspatos da série cálcica apresentam uma temperatura de fusão muito elevada, rondando 1400 °C e 1500 °C (Frost & Frost, 2013; Walther, 2009).

A determinação da temperatura alcançada durante a cozedura, é um parâmetro com interesse dentro do estudo arqueométrico. A mineralogia determinada por DRX (Difração de Raios-X) pode aportar informação sobre as temperaturas de cozedura com base na forma como os componentes químicos se organizam em diferentes fases, em função das

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

temperaturas alcançadas. Assim, considerando a matéria-prima usada, a presença e/ou ausência de determinadas fases pode indicar a temperatura máxima ou mínima a que foram submetidas as diferentes peças. As fases criadas durante o processo de cozedura são especialmente importantes. Por exemplo, a hercinite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) é um mineral do grupo das espinelas, formado em atmosfera redutora a temperaturas entre 1050 °C e 1200 °C (Eramo & Maggetti, 2014).

As matérias-primas sem carbonatos tendem a produzir cerâmica castanha-avermelhada quando cozida em atmosfera oxidante, rica em oxigénio, e cinza escuro quando cozida num ambiente redutor, pobre em oxigénio. A cerâmica em ambiente redutor tende a ficar mais escura também por causa das partículas de fumo. Os óxidos de ferro podem usar-se como minerais indicadores de temperatura já que estão presentes na maior parte das matérias-primas. A quantidade total de ferro e as reações de oxidação-redução desenvolvidas durante a cozedura são geralmente os principais fatores que determinam a cor da cerâmica. Por exemplo, em matérias-primas contendo óxidos de ferro, a partir de 750 °C, de acordo com o tipo de cozedura, em atmosfera oxidante ou redutora, formar-se-ão hematites ou magnetites respetivamente (Ortega *et al.*, 2005). A quantidade total de hematite aumenta com o aumento da temperatura de cozedura, em ambientes oxidados, em detrimento de outros óxidos, oxihidróxidos e silicatos de ferro (Maritan *et al.*, 2005; Maritan *et al.*, 2006), contribuindo para a cor vermelha. Um caso particular de coloração devida aos diferentes estados de oxidação do ferro produzidos pela atmosfera do forno é o aparecimento do coração negro, *i.e.*, um núcleo negro na cerâmica com as partes externas avermelhadas. Quando a oxidação é incompleta, durante a cozedura, forma-se este núcleo escuro devido à presença de ferro no estado reduzido e também à presença de um resíduo carbonáceo resultante da incompleta carbonização de impurezas orgânicas. Assim, este fenómeno embora associado ao estado de oxidação do ferro depende da presença de matéria orgânica (Maritan *et al.*, 2006), que não oxida no interior do corpo cerâmico. Os fatores mais importantes no seu desenvolvimento são a duração da cozedura, o teor em óxido de ferro do material, o teor de matéria orgânica do material e o tipo de atmosfera durante a cozedura.

Se durante as primeiras fases da cozedura se mantém uma atmosfera oxidante durante um período de tempo suficiente e uma temperatura adequada, o coração negro não aparece (Pastor-Moreno, 1992; Maritan *et al.*, 2006). Uma porosidade suficiente favorece a difusão de oxigénio através do material. Mas se durante a cozedura o período de oxidação

ocorrer a altas temperaturas (850-1030 °C), a vitrificação do material impede a difusão do oxigénio e, portanto, o desaparecimento do coração negro.

No desenvolvimento do coração negro o período de arrefecimento desempenha um papel importante. Quando a cozedura ocorre em atmosfera redutora sem atingir uma temperatura demasiado elevada obtém-se uma massa negra, se depois durante o arrefecimento ocorrer oxidação, a massa em contacto com a superfície voltará a oxidar-se dando uma cor avermelhada, mantendo o interior negro como se de uma *sandwich* se tratasse. Mas, se o aquecimento se produz em atmosfera oxidante, e se durante o arrefecimento se tapar o forno, com combustível sem queimar no seu interior, o aspeto de um corte transversal é distinto, obtendo-se neste caso cerâmicas com o interior vermelho e superfícies exteriores negras (Pastor-Moreno, 1992; Maritan *et al.*, 2006).

Qualquer investigador que pretenda obter informação sobre peças arqueológicas, recorrendo à composição química e mineralógica deve estar atento, já que diversos processos secundários de alteração podem ocorrer durante o enterramento das peças. Desta forma, é possível perceber a presença de sais ou de carbonatos em cerâmicas cozidas a temperaturas superiores às de descarbonatação. Mesmo a mineralogia das argilas pode ser alterada por recristalização. Deste modo, a presença de montmorilonite poderá ser explicada, em alguns casos, por um processo de alteração pós-deposicional, porque embora seja um mineral de argila frequente nos solos é destruída a temperaturas superiores a 550 °C. A sua presença em cerâmicas será o resultado de um processo secundário durante o enterramento porque a maioria das cerâmicas atingem, durante a cozedura, temperaturas mais altas (Ortega *et al.*, 2005).

### **2.3.1. Estilo e ornamentação de peças cerâmicas**

Ao longo da Idade do Ferro, a produção de cerâmica manual evolui progressivamente para produções com recurso à roda de oleiro (torno). Na Península Ibérica, a tecnologia do torno foi introduzida com o estabelecimento das primeiras populações orientais (Arruda, 1999-2000), correspondendo as primeiras rodas de oleiro aos tornos lentos. O uso do torno e de fornos mais sofisticados permite a obtenção de produções de melhor qualidade, no entanto não impede a continuação da modelação à mão, a qual se mantém muito intensa até à época romana.

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

Para uma boa utilização do torno é necessária a obtenção de uma pasta adequada, a qual deve ser de grão fino de modo a não magoar as mãos e o mais homogênea possível de modo a possibilitar tornear com facilidade e simetricamente os vasos. Ao nível dos parâmetros estéticos, a introdução tecnológica da roda de oleiro conduziu a uma maior rapidez de manufatura proporcionando melhor qualidade e acabamento às peças.

Quanto à ornamentação da cerâmica, existem diversas técnicas para produzir diferentes motivos decorativos, nomeadamente desenhos incisos, desenhos excisos, aplicações plásticas de elementos modelados e aplicação de estampilhas. Estes processos decorativos são aplicados sobre peças em verde (cerâmica crua que ainda não foi sujeita a cozedura). Os elementos decorativos aplicados na cerâmica são atributos estilísticos, correspondendo a ornamentação das peças a um elemento intencional e não funcional.

A incisão é uma técnica de decoração comum na qual as paredes da peça são “marcadas”, mais ou menos profundamente, com um objeto pontiagudo. A textura da pasta terá consequências no resultado final, por exemplo a prática de incisão sobre uma pasta fina permite criar desenhos mais precisos e delicados do que numa pasta grosseira. A técnica de excisão, ou recorte, pode ser efetuada mesmo quando a peça já está bastante seca e consiste no uso de uma ferramenta cortante para praticar recortes. Na aplicação de elementos decorativos, os adornos são modelados separadamente e depois são colados sobre a peça, devendo estar ambos verdes no momento da aplicação (Fagundes, 2000).

A grande inovação estética na Idade do Ferro são as cerâmicas de decoração estampilhada presentes em muitos povoados deste período. Esta técnica pode ser executada usando moldes de modo a conseguir a repetição de um determinado relevo decorativo, encostando o molde ao exterior da peça, comprimindo com a ponta de um dedo, pelo lado de dentro, a parede da peça. Para este efeito de estampilhagem podem ser usados carimbos para produzir relevos côncavos, assim como uma carretilha para imprimir bandas com a repetição de motivos. A modelação de formas sobre a peça deve ser praticada quando esta se encontra suficientemente seca, a fim de evitar que as ferramentas usadas colem à peça. Quanto ao tratamento da superfície, a textura superficial da pasta está ligada à sua composição, ao tamanho das partículas e à sua eventual orientação preferencial. São vários os tipos de tratamento que se podem aplicar às superfícies das cerâmicas (apenas numa ou em ambas as superfícies), principalmente o alisamento, o polimento e a aplicação de engobe. O acabamento final pode ser caracterizado por um alisamento simples, sem marcas visíveis de polimento. O polimento permite a obtenção de

superfícies bem lisas e uniformes. Para a obtenção de uma textura lisa e brilhante, com um certo lustro, deve-se proceder ao brunimento, percorrendo e compactando a superfície da peça com um objeto duro e liso (Fagundes, 2000).

Com fins decorativos pode também ser aplicado o engobe. O engobe consiste num revestimento rico em argila que é geralmente aplicado sobre a superfície da peça de cerâmica. Qualquer barro, no seu estado natural, pode possivelmente ser a matéria-prima para a obtenção de engobe com a cor natural do barro. A composição do engobe deve considerar a sua maior retração à secagem, logo a quantidade de água presente na mistura dependerá do tipo de barro, do modo de aplicação do engobe e do que é pretendido executar. A sua aplicação realiza-se sobre as peças, ainda em verde, por aspensão, por mergulho, a pincel ou com outras ferramentas específicas (Fagundes, 2000).

Outra técnica decorativa que pode ser aplicada às cerâmicas é a pintura, que basicamente consiste na aplicação de um engobe mais sólido sobre a superfície da peça, que deve estar suficientemente dura de modo a que durante a decoração a mesma não seja danificada. Na aplicação de diferentes cores no mesmo desenho, como observado em algumas cerâmicas do Depósito Votivo de Garvão, deve-se ter o cuidado de deixar secar suficientemente uma cor, antes de aplicar a seguinte. A decoração com pintura usa uma mistura de pigmento com água, devendo ser aplicada uma camada fina e uniforme, quando aplicada a pincel deve ter-se o cuidado de mexer constantemente a mistura usada.

### 2.4. Bibliografia

Andonaegui, P., Villaseca, C., & López García, J. Á. (2005) Caracterización de los minerales del dique gabroideo de Messejana-Plasencia en su sector nor-oriental. *Geogaceta*, 38, 219-222.

Arruda, A.M. (1999-2000) Los fenicios en Portugal: Fenicios y mundo indígena en el Centro y Sur de Portugal (siglos VIII-VI a.C.). Cuadernos de Arqueología Mediterránea 5-6, Barcelona.

Artioli, G. (2010) Scientific methods and cultural heritage. An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science. Oxford University Press Inc., New York.

Brindley, G. W. & Brown, G. (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, London, 495 pp.

Brownell, W. E. (1976) Structural clay products, New York, 1st Edition Springer-Verlag.

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

Canotilho, M.H. P. C. (2003) Processos de cozedura em cerâmica. Bragança, Politécnico de Bragança.

Cebriá, J. M., Lopez-Ruiz, J., Doblas, M., Martins, L. T., & Munha, J. (2003) Geochemistry of the early Jurassic Messejana–Plasencia dyke (Portugal–Spain): implications on the origin of the Central Atlantic Magmatic Province. *Journal of Petrology*, 44(3), pp. 547-568.

Duminuco, P., Messiga, B. & Riccardi, M.P. (1998) Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions. *Thermochimica Acta* 321, pp. 185-190.

Eramo, G. & Maggetti, M. (2014) Pottery kiln and drying oven from Aventicum (2nd century AD, Ct. Vaud, Switzerland): Raw materials and temperature distribution. *Applied Clay Science* 82, pp. 16-23.

Fagundes, A. (2000) Manual prático de introdução à cerâmica. 2ª edição. Editorial Caminho, S.A. Lisboa.

Feio, M. (1983) *Le Bas Alentejo et l'Algarve*, 2ª Ed., Centro de Ecologia aplicada da Universidade de Évora. Instituto Nacional de Investigação Científica, Évora.

Frost, B. R. & Frost, C. D. (2013) *Essentials of Igneous and Metamorphic Petrology*. New York: Cambridge University Press, 314 pp.

Gomes, C. F. (1988) *Argilas: O que são e para que servem*. 1ªEd., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457 pp.

Grifa, C., Cultrone, G., Langella, A., Mercurio, M., De Bonis, A., Sebastián, E. & Morra, V. (2009) Ceramic replicas of archaeological artefacts in Benevento area (Italy): Petrophysical changes induced by different proportions of clays and temper. *Applied Clay Science* 46, pp. 231–240.

Häusler, W. (2004) Firing of Clays Studied by X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy *Hyperfine Interactions* 154, pp. 121–141.

Jordan, M. M., Montero, M. A., Meseguer, S. & Sanfeliu, T. (2008) Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science* 42, pp. 266–271.

Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T. & Iqbal, Y. (2008) Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramic. *Journal of the European Ceramic Society* 28, pp. 465-471.

Ligas, P., Uras, I., Dondi, M. & Marsigli, M. (1997) Kaolinitic materials from Romana (north-west Sardinia, Italy) and their ceramic properties. *Applied Clay Science* 12, pp.145-163.

Maggetti, M., Neururer, Ch. & Ramseyer D. (2011) Temperature evolution inside a pot during experimental surface (bonfire) firing. *Applied Clay Science* 53, pp. 500–508.

## 2 – Enquadramento geológico e matérias-primas

---

Maritan, L., Mazzoli, C., Nodari, L. & Russo, U. (2005) Second Iron Age grey pottery from Este (northeastern Italy) study of provenance and technology. *Applied Clay Science*, 29, pp. 31-43.

Maritan, L., Nodari, L., Mazzoli, C., Milano, A. & Russo, U. (2006) Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter. *Applied Clay Science*, 31, pp. 1-15.

Montana, G., Ontiveros, M. A. C., Polito, A. M. & Azzaro, E. (2011) Characterisation of clayey raw materials for ceramic manufacture in ancient Sicily. *Applied Clay Science* 53, pp. 476–488.

Murad, E. & Wagner, U. (1996) The thermal behaviour of an Fe-rich illite. *Clay minerals* 31, pp. 45-52.

Nodari, L., Marcuz, E., Maritan, L. Mazzoli, C. & Russo, U. (2007) Hematite nucleation and growth in the firing of carbonate-rich clay for pottery production. *Journal of the European Ceramic Society* 27, pp. 4665–4673.

Norton, F. H. (1971) *Ceramica para el artista alfarero*. Compañía Editorial Continental, S.A. Mexico - España - Argentina - Chile.

Nunes da Ponte, T. R. (2012) *Em torno das ocupações antigas de Garvão*. Dissertação de Mestrado em Arqueologia apresentada à Faculdade de Letras da Universidade do Porto.

Olaetxea, C. (2000) *La tecnología cerámica en la protohistoria vasca*. MUNIBE (Antropología-Arqueología), San Sebastián, nº 12, pp. 11-211. ISSN 1132-2217

Oliveira, J.T., coordenador, (1992) *Carta Geológica de Portugal à escala 1:200000*. Notícia Explicativa da Folha 8. Serviços Geológicos de Portugal.

Ortega, L. A., Zuluaga, M. C., Alonso, A. & Olaetxea, C. (2005) El estudio arqueométrico de las producciones cerámicas. *Munibe Antropología Arqueología*, Homenaje a Jesús Altura, San Sebastián, nº 57, pp. 365-388. ISSN 1132-2217

Ortega, A., Macias, M., Gotor, F.J. (2010) The multistep nature of kaolin dehydroxylation; kinetics and mechanism. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, pp. 197-203.

Ouahabi, M. E., Daoudi, L, Hatert, F. & Fagel, N. (2015) Modified mineral phases during clay ceramic firing. *Clays and clay minerals* 63 (5), pp. 404-413.

Pastor-Moreno, A. (1992) *La cocción de los materiales cerámicos*. Tecnología de la cocción cerámica desde la antigüedad a nuestros días. Edt. Asociación de Ceramología, Alicante, pp. 19-38.

Prudêncio, M. I. & Dias, M. I. (2014) Composição química, geoquímica, matérias-primas e peças cerâmicas. *In: Proveniência de materiais geológicos: abordagens sobre o Quaternário de Portugal*, pp: 87-96.

Rathossi, C. & Pontikes, Y. (2010a) Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour. *Journal of the European Ceramic Society* 30, pp. 1841–1851.

Rathossi, C. & Pontikes, Y. (2010b) Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments: Part II. Chemistry of pyrometamorphic minerals and comparison with ancient ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 30, pp. 1853–1866.

Schulze, D.G. (2005) Clay Minerals. *In*: Hillel, D. Hatfield, J.H., Powelson, D.S., Rosenzweig, C., Scow, K.M., Singer, M.J. & Sparks, D.L.(Eds.) *Encyclopedia of Soils in the Environment*. New York, NY, USA: Elsevier/Academic Press, v. 1, pp. 246-254.

Shoval, S., Beck, P. & Yadin, E. (2006) The ceramic technology used in the manufacture of Iron Age pottery from Galilee. *In*: Maggetti, M. & Messiga, B. (eds). *Geomaterials in Cultural Heritage*. Geological Society, London, Special Publications, 257, pp. 101–117.

Smith, A. L. (2001) Bonfire II: The Return of Pottery Firing Temperatures. *Journal of Archaeological Science* 28, pp. 991–1003.

Sonuparlak, B., Sarikaya, M. & Aksay, I.A. (1987) Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (11), pp. 837-842.

Stevenson, C.M. & Gurnick, M. (2016) Structural collapse in kaolinite, montmorillonite and illite clay and its role in the ceramic rehydroxylation dating of low-fired earthenware. *Journal of Archaeological Science* 69, pp. 54-63.

Trindade, M. J., Dias, M. I., Coroado, J. & Rocha, F. (2009) Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science* 42, pp. 345–355.

Walther, J.V. (2009) *Essentials of Geochemistry*, 2nd. Jones and Bartlett Publications, Sudbury, MA, 797 pp.



### 3. COMPONENTE ARTEFACTUAL



## **Conteúdo:**

- 3.1 A cerâmica no Depósito Votivo de Garvão**
  - 3.1.1 Cerâmica “comum” manual**
  - 3.1.2 Cerâmica “comum” a torno**
  - 3.1.3 Cerâmica pintada**
  - 3.1.4 Cerâmica com decoração estampilhada**
  - 3.1.5 Peças coroplásticas**
- 3.2 Breve estudo comparativo dos materiais cerâmicos em outros sítios arqueológicos**
  - 3.2.1 Cerâmica manual**
  - 3.2.2 Cerâmica a torno**
  - 3.2.3 Cerâmica pintada**
  - 3.2.4 Cerâmica estampilhada**
  - 3.2.5 Peças coroplásticas**
- 3.3 Materiais não cerâmicos no Depósito Votivo de Garvão**
  - 3.3.1 Espólio metálico**
  - 3.3.2 Espólio lítico**
  - 3.3.3 Espólio de vidro ou pasta vítrea**
  - 3.3.4 Outro espólio**
- 3.4 Bibliografia**

### 3 – Componente artefactual

---

Do espólio recolhido no Depósito Votivo de Garvão, destaca-se a riqueza de materiais cerâmicos que torna este conjunto particularmente excepcional e único, elevando o seu valor, ainda mais considerando a sua inserção num contexto cronológico bem definido e peculiar. A identidade dos artefactos cerâmicos resulta das suas características intrínsecas, do histórico da sua relação com o Homem, das técnicas e dos processos de transformação da matéria-prima inicial e da correspondente expressão estética final. Segundo Appadurai (1986) os objetos têm “vidas sociais” e sofrem mutações de valor e/ou significado na sua circulação, podendo ser “biografados” (Appadurai, 1986). No estudo material das cerâmicas é muito importante ter em consideração a identidade da cerâmica e as suas origens que poderão fornecer informações úteis sobre os contactos comerciais e culturais. Por outro lado, a classificação das diferentes formas de cerâmica, as suas possíveis funções e os indícios de uso proporcionarão conhecimento sobre a vida quotidiana das sociedades antigas.

#### **3.1. A cerâmica no Depósito Votivo de Garvão**

Do material inventariado até ao momento, a maioria dos recipientes observados foram produzidos a torno, com o auxílio da roda de oleiro, embora também exista um grande número de recipientes de produção manual. Ao nível das pastas existe uma diferença óbvia: a cerâmica a torno apresenta pastas mais depuradas, enquanto os recipientes de fabrico manual possuem a pasta e acabamentos, em geral, menos cuidados.

No Depósito Votivo de Garvão, os pratos são os elementos mais abundantes, coincidindo na sua abundância com o registado nos povoados e necrópoles da Idade do Ferro do Sul do país. Foi recolhido grande número de fusaiolas em muito bom estado de conservação, muitas delas completamente inteiras, e algumas delas com decoração. Este instrumento usado no âmbito das técnicas têxteis, nomeadamente na fiação também é comumente designado de cossoiro e estará associado à atividade de pastoreio, remetendo para um contexto caseiro e produção local. As cerâmicas decoradas, as cerâmicas pintadas e as decorações por matrizes “estampilhadas”, são abundantes. Mas os grandes contentores e os queimadores são talvez as peças mais emblemáticas deste sítio arqueológico, tendo estas peças sido objeto de estudo no âmbito de mestrados em Arqueologia (Faia, 2013; Feijão, 2012). De salientar que, durante o processamento do inventário foram identificados alguns queimadores que terão sido elaborados ao torno.

## 3 – Componente artefactual

---

Relembrando o fato de o depósito votivo não ter sido escavado na sua íntegra e também o fato de algumas peças se encontrarem por inventariar, de seguida será apresentada uma breve descrição das tipologias atribuídas até à data. Para tal, e de modo a produzir uma clara organização, procedeu-se à separação das cerâmicas em termos de técnica de execução e de decoração aplicada: cerâmica “comum” manual; cerâmica “comum” a torno; cerâmica pintada; cerâmica estampilhada e peças coroplásticas.

### 3.1.1. Cerâmica “comum” manual

A cerâmica “comum” manual corresponde a peças relativamente “toscas”, montadas sem ajuda de roda. A grande maioria das cerâmicas manuais apresenta evidências de cozedura em ambiente redutor, o que lhes confere uma tonalidade bastante escura, com tons de castanho-chocolate e cinzento escuro ou negro. A variação de cor quer na superfície quer no núcleo, muitas vezes na mesma peça, revela uma cozedura irregular. A pasta é pouco compacta, rica em elementos não plásticos, visíveis a olho nu e quanto ao tratamento de superfície, predominam as peças com alisamento pouco cuidado. Nas produções manuais as formas melhor representadas são os copos ovoides, recipientes troncocónicos, recipientes ovoides de colo estrangulado, taças, urnas, urnas de pé alto, assim como um conjunto de queimadores, tradicionalmente relacionados com a queima de incenso e essências. A decoração é comum, com grande variedade de motivos e técnica de execução, como: impressa (fiada(s) horizontal(ais) de impressões ovaladas, circulares, em bastonete): incisa (em espinha, ziguezagues, séries de traços curvilíneos paralelos e ondulados) e plástica, nomeadamente com a aplicação de cordões horizontais e/ou curvilíneos, de “asas cegas” e de mamilos, por vezes cruzados com incisões. Os motivos que as peças apresentam ocorrem tanto de forma isolada como em associação com outros motivos, formando composições complexas e bastante ornamentadas (Beirão *et al.*, 1985).

#### **Tipo I** (Figura 3.1):

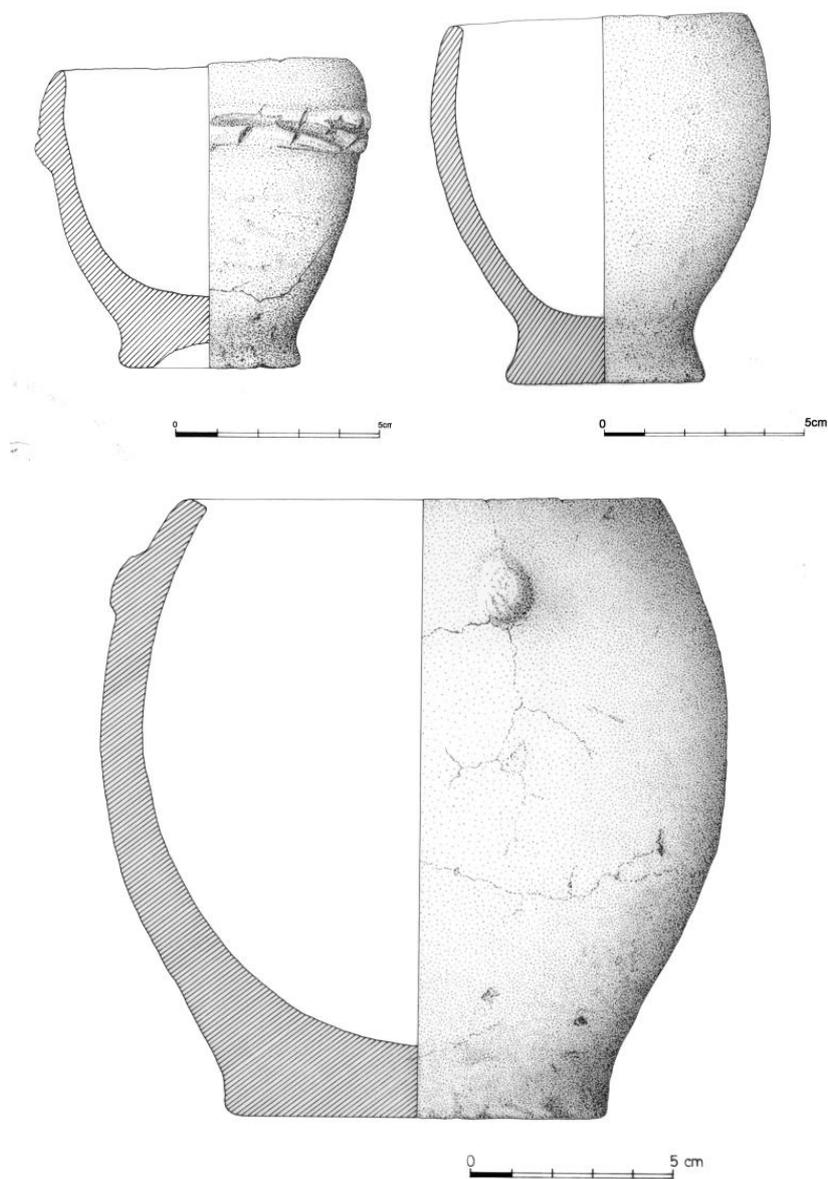
Forma manual mais abundante, que pode ser designada por vaso ou copo ovoide. Corresponde a um vaso fechado de perfil redondeado ou globular, com bordo ligeiramente invertido, fundo plano ou ligeiramente côncavo.

Muitos recipientes desta forma apresentam na sua superfície, geralmente na metade

### 3 – Componente artefactual

---

superior do vaso, diversas ornamentações inciso-impresas, com aplicação de cordões e mamilos. Muitos destes motivos surgem inclusive associados.



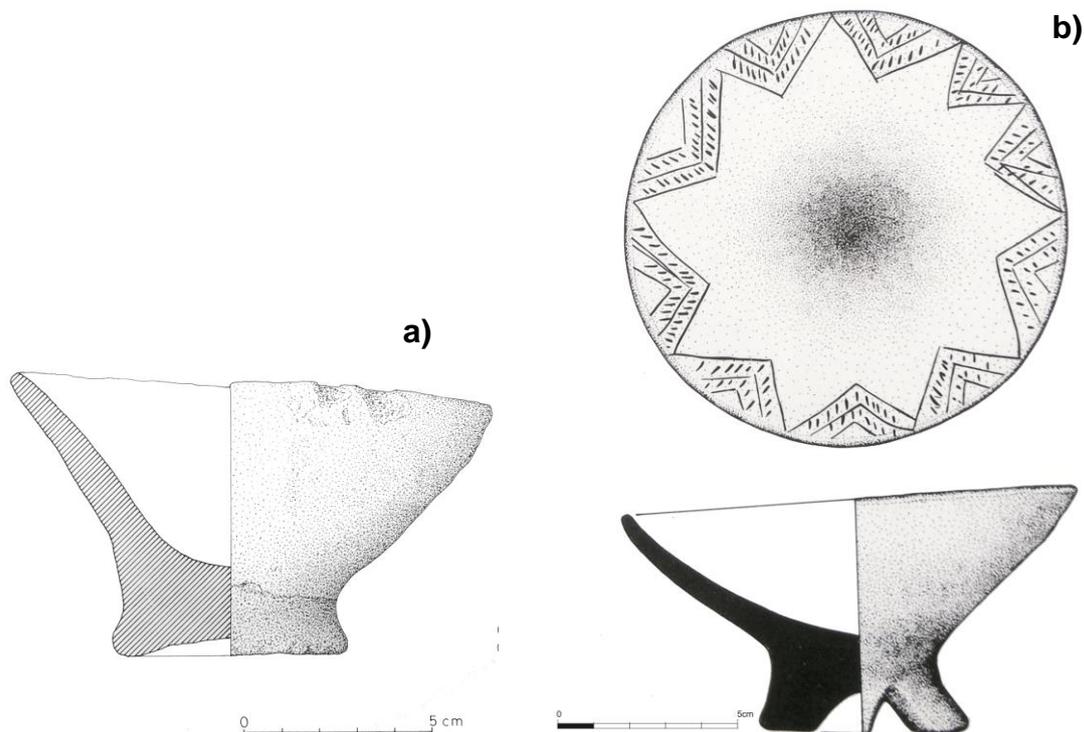
**Figura 3. 1** - Desenhos de Cerâmica manual tipo I.  
©DRCA lentejo, Ivone Beirão, 1982.

### 3 – Componente artefactual

---

#### Tipo II (Figura 3.2):

Taça em calote de esfera, com pé destacado e em algumas peças trípodas.

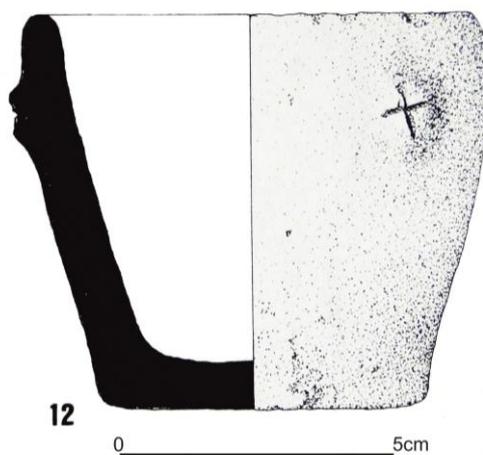


**Figura 3. 2** - Desenhos de Cerâmica manual tipo II.

©DRCAIentejo, Ivone Beirão, 1982 (a) /MAEDS, Jorge Costa,1982 (b).

#### Tipo III (Figura 3.3):

Vaso troncocónico de paredes retilíneas, fundo plano e pé não destacado. Com ornamentações semelhantes às referidas para o tipo I.



**Figura 3. 3** - Desenho de Cerâmica manual tipo III.

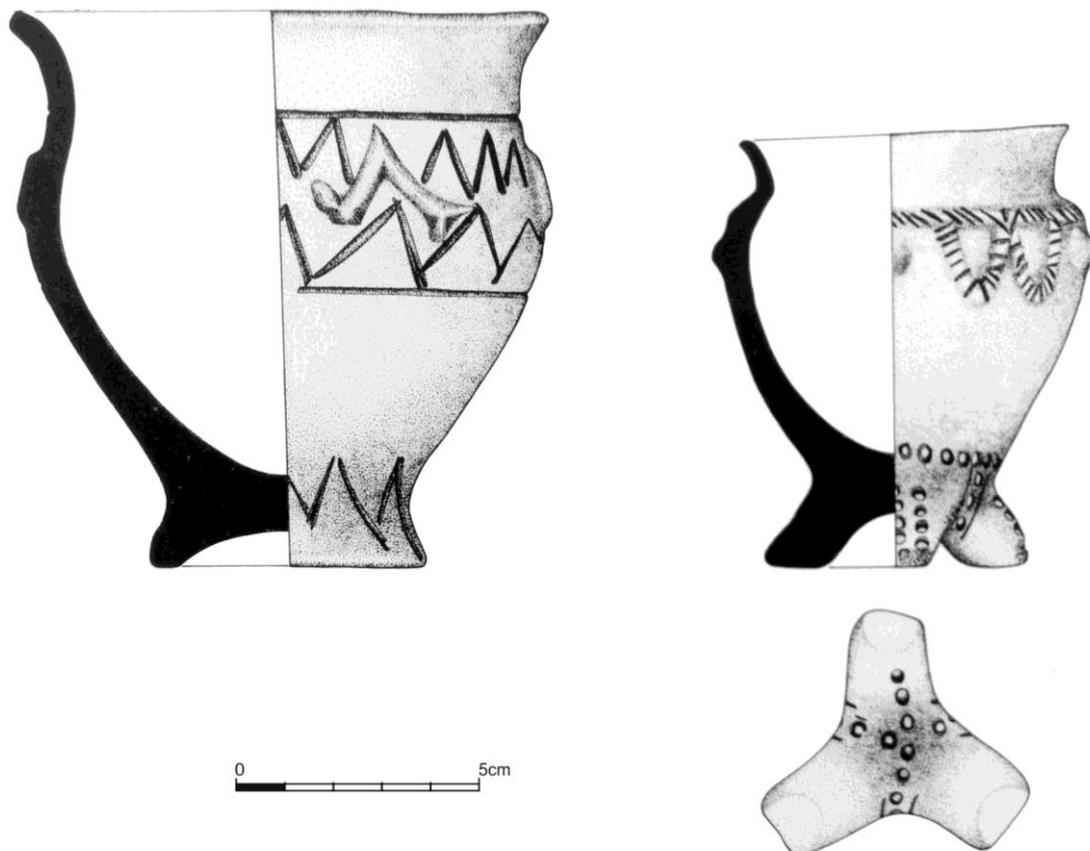
Fonte: Beirão *et al.*, 1985, figura 14, nº12, p.62.

### 3 – Componente artefactual

---

**Tipo IV** (Figura 3.4):

Vaso de bojo ovoide, bordo extrovertido, em alguns casos com carena alta. Esta forma apresenta uma grande diversidade em termos de pé, com a presença de algumas peças trípodas. Muitos recipientes desta forma apresentam na sua superfície, geralmente na metade superior do vaso e também na base, diversas ornamentações impressas, incisas e plásticas, muitas das vezes combinadas.



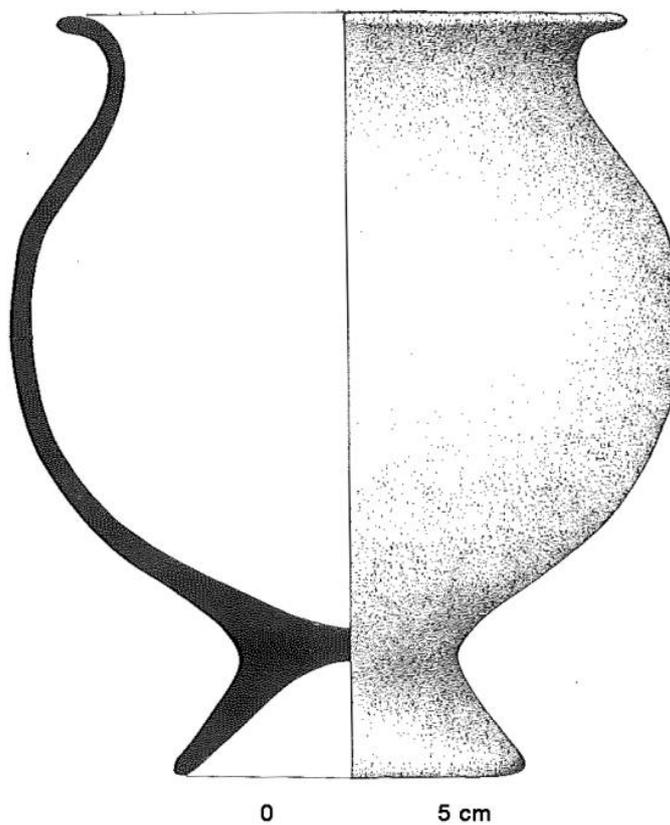
**Figura 3. 4** - Desenhos de Cerâmica manual tipo IV.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 17, nº14 e nº15, p.64.

### 3 – Componente artefactual

---

**Tipo V** (Figura 3.5):

Atribuído às formas correspondentes a urnas com pança globular, bordo extrovertido e pé em tronco de cone, alto e oco.



**Figura 3. 5** - Desenho de cerâmica manual tipo V.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 17, nº16, p.64.

**Tipo VI** (Figuras 3.6 e 3.7):

Vasos de morfologias variadas ao nível da base dos recipientes, designados por queimadores ou vasos fenestrados (Beirão *et al.*, 1985). As formas que ocorrem em maior número apresentam colos estrangulados e bordos extrovertidos. A decoração estende-se com frequência ao pé das peças, com motivos impressos e incisos. A aplicação dos orifícios, triangulares ou circulares, tanto ocupa apenas uma fiada horizontal como toda a parede, e a associação destes dois tipos na mesma peça manifesta-se em grande número. Alguns queimadores são trípedes, outros apresentam pé alto e oco, paralelepípedo, cúbico ou troncopiramidal, com orifícios triangulares ou retangulares. De referir ainda, a presença de asas verticais em alguns exemplares.

### 3 – Componente artefactual



**Figura 3. 6** - Desenhos de Cerâmica manual tipo VI.  
©DRCAentejo, Ivone Beirão, 1982.



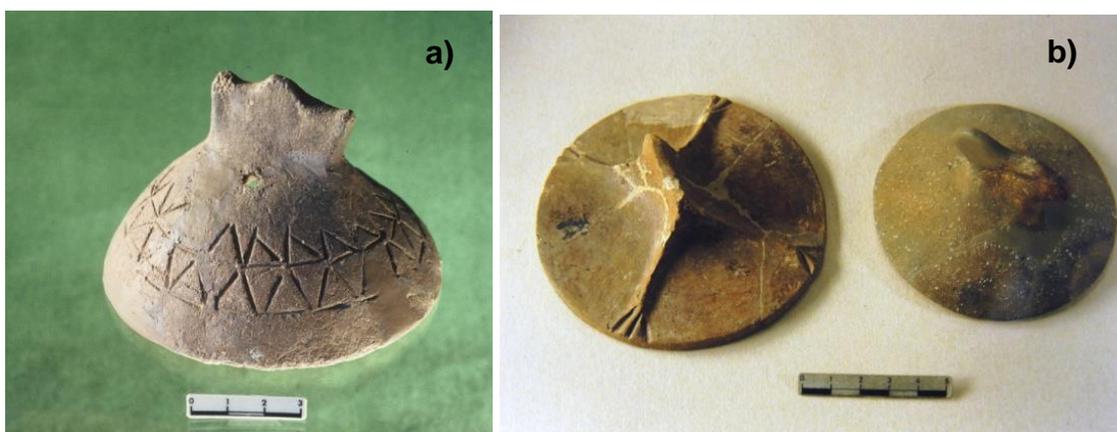
**Figura 3. 7** - Cerâmica manual tipo VI.  
©DRCAentejo, Manuel Ribeiro, s.d.

### 3 – Componente artefactual

---

#### **Tampas** (Figura 3.8):

A grande variedade e quantidade de recipientes tipo tigela, elaborados manualmente, que parecem ter como funcionalidade tapar a boca de determinados recipientes levou ao desenvolvimento desta tipologia. Algumas das peças apresentam inclusive uma pega para tornar mais prático o uso da mesma como tampa.



**Figura 3. 8** – Fotografia de algumas tampas.  
©DRCA lentejo, Manuel Ribeiro (a), s.d./ CACMB, s.d. (b)

#### **Fusaiolas** (Figura 3.9):

Esta tipologia admite várias formas: anulares, cilíndricas, esféricas e bitroconcónicas, sempre com um orifício central. Algumas das fusaiolas (também denominadas de cossoiros) apresentam decoração incisiva.



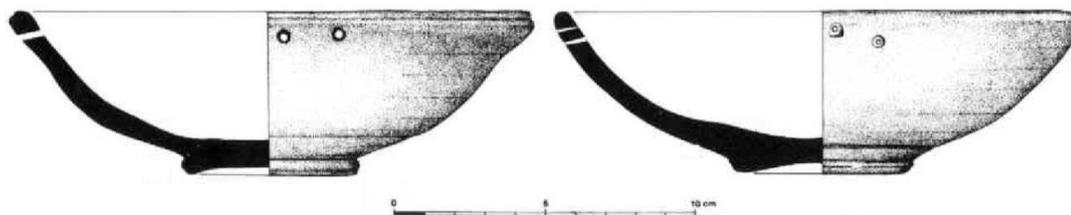
**Figura 3. 9** - Fotografia de algumas fusaiolas.  
©DRCA lentejo, Manuel Ribeiro, s.d.

### 3.1.2. Cerâmica “Comum” a Torno

De um modo geral, a cerâmica a torno é bem cozida e a pasta é compacta. As cerâmicas a torno apresentam, geralmente, uma cozedura oxidante, de cor quase sempre uniforme apresentando uma fratura de cor vermelha ou vermelho-clara e superfície de coloração laranja-avermelhada. A superfície encontra-se por vezes espatulada. Em termos de produções de cerâmicas a torno as formas melhor representadas são: os pratos, as tigelas, potes de perfil em S e grandes contentores.

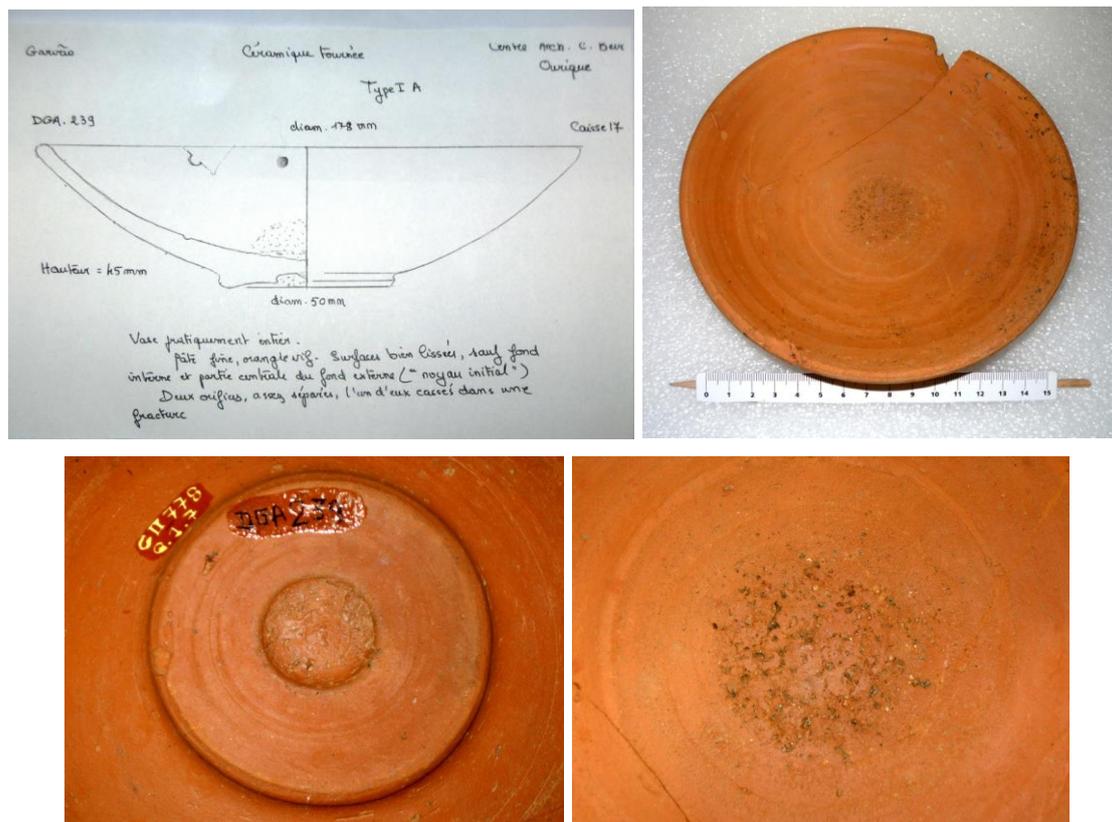
#### **Tipo I** (Figura 3.10):

Designado de prato ou tigela baixa, corresponde à forma mais abundante. A maioria apresenta dois pequenos orifícios cuja utilidade deveria ser a de facilitar a suspensão da peça. Com bordo ligeiramente introvertido ou extrovertido e pé em bolacha. Esta tipologia apresenta a particularidade do uso de pasta de duas granulometrias distintas, uma pasta grosseira usada num pequeno disco disposto no fundo da peça e outra pasta de granulometria mais fina usada para a construção da restante peça. Em muitos destes pratos o nódulo central é bem visível (Figura 3.11).



**Figura 3. 10** - Desenhos de cerâmica montada a torno, tipo I.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 37, nº120 e nº127, p.98.

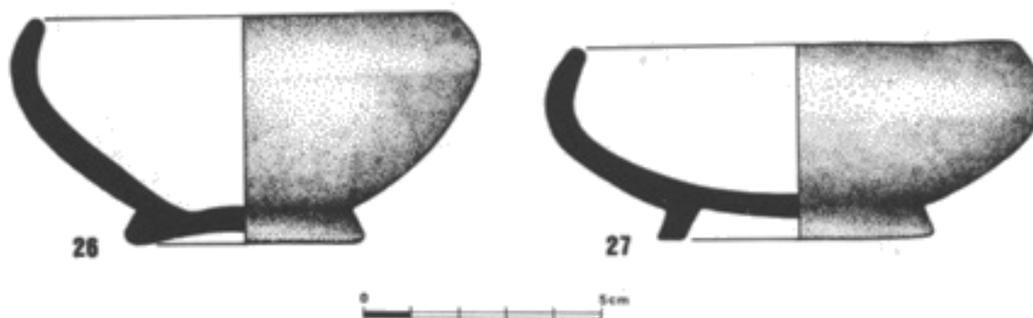
### 3 – Componente artefactual



**Figura 3. 11** - Desenho e fotos de pormenores de uma peça a torno, tipo I (DGA 239).  
©CACMB, Desenho: Dr.<sup>a</sup> Françoise Mayet.

#### **Tipo II** (Figura 3.12):

Taça de bordo introvertido e pé saliente. Esta forma é abundante e existem algumas peças nas quais a pasta e a superfície são cinzentas.



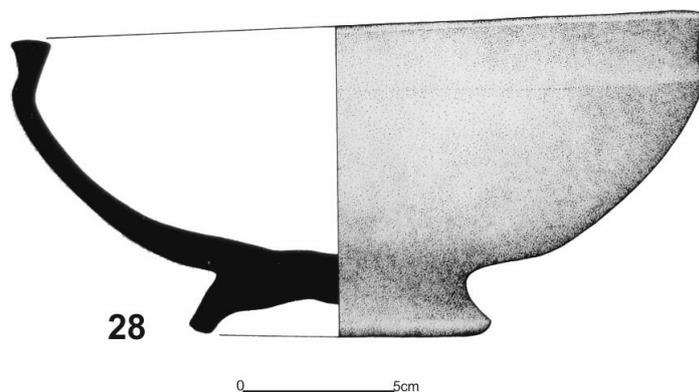
**Figura 3. 12** - Desenhos de peças de cerâmica montada a torno, tipo II.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 19, nº26 e nº27, p.66.

### 3 – Componente artefactual

---

#### **Tipo III** (Figura 3.13):

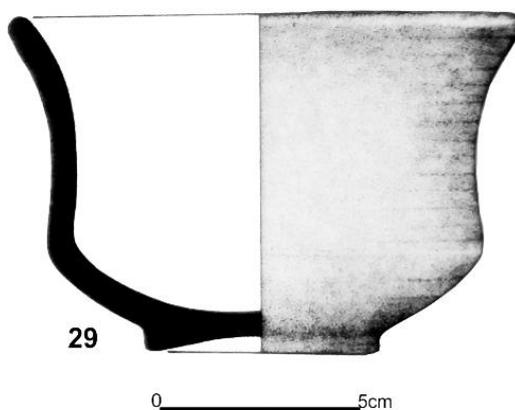
Taça de carena alta, pé destacado e alto.



**Figura 3. 13-** Desenho de peça de cerâmica montada a torno, tipo III.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 19, nº28, p.66.

#### **Tipo IV** (Figura 3.14):

Vaso de perfil em S, pé destacado e fundo ligeiramente côncavo.



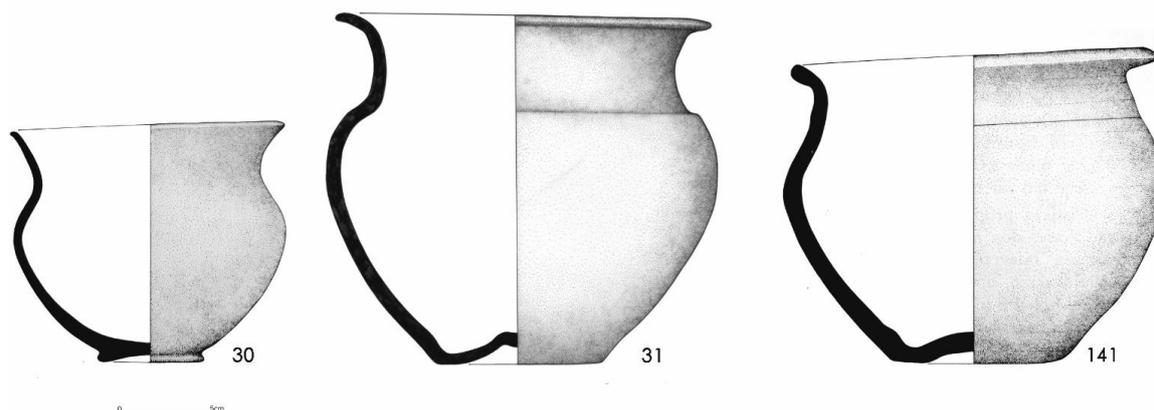
**Figura 3. 14 -** Desenho de peça montada a torno, tipo IV.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 19, nº29, p.66.

#### **Tipo V** (Figura 3.15):

Vaso com bordo inclinado para o exterior e boca larga. Perfil em S (A), bojo globular (B) e bojo de tendência ovoide (C). Algumas peças com pé destacado (A) e casos com colo alto e bem diferenciado do bojo por um ligeiro ressalto (C).

### 3 – Componente artefactual

---

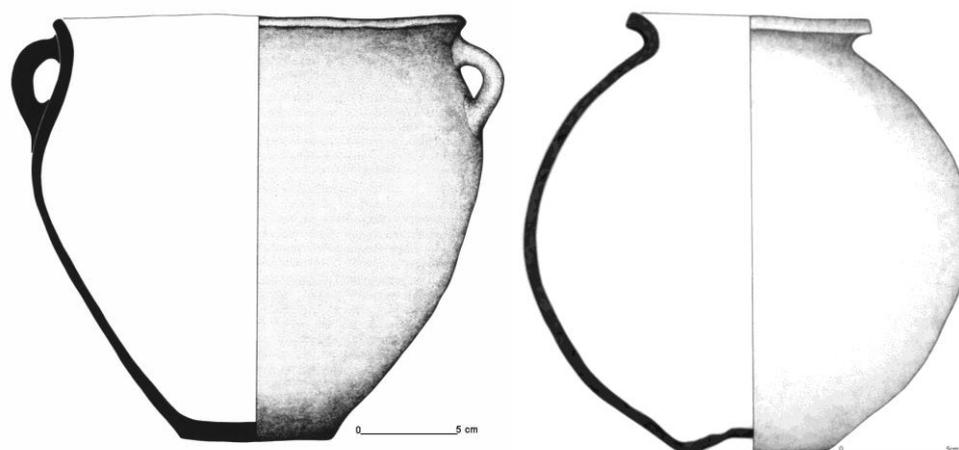


**Figura 3. 15** - Desenhos de peças de cerâmica montada a torno, tipo V.

Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 19, nº30 (A), nº31 (C), p.66, figura 39, nº141 (B), p.103.

#### **Grandes contentores** (Figuras 3.16 e 3.17):

No contexto do enterramento deliberado das peças do depósito votivo, os contentores foram usados na arrumação de peças de menores dimensões, alguns inclusive com a parte superior partida, de forma a acomodarem um maior número de outros recipientes. Alguns destes recipientes apresentam dimensões com altura e diâmetro máximo a atingir 0,50m. Exemplares com bojo ovoide, bordo ligeiramente extrovertido, colo pouco marcado, fundo plano e sem pé destacado. A maioria apresenta duas asas de secção transversal diametralmente opostas. Alguns exemplares são decorados com pintura, motivos coroplásticos e estampilhas. Em determinados casos verifica-se a associação de várias destas decorações tecnicamente distintas no mesmo recipiente.



**Figura 3. 16** - Desenhos de contentores montados a torno.

Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 38, nº136, p.102/figura 20, nº33, p.68.

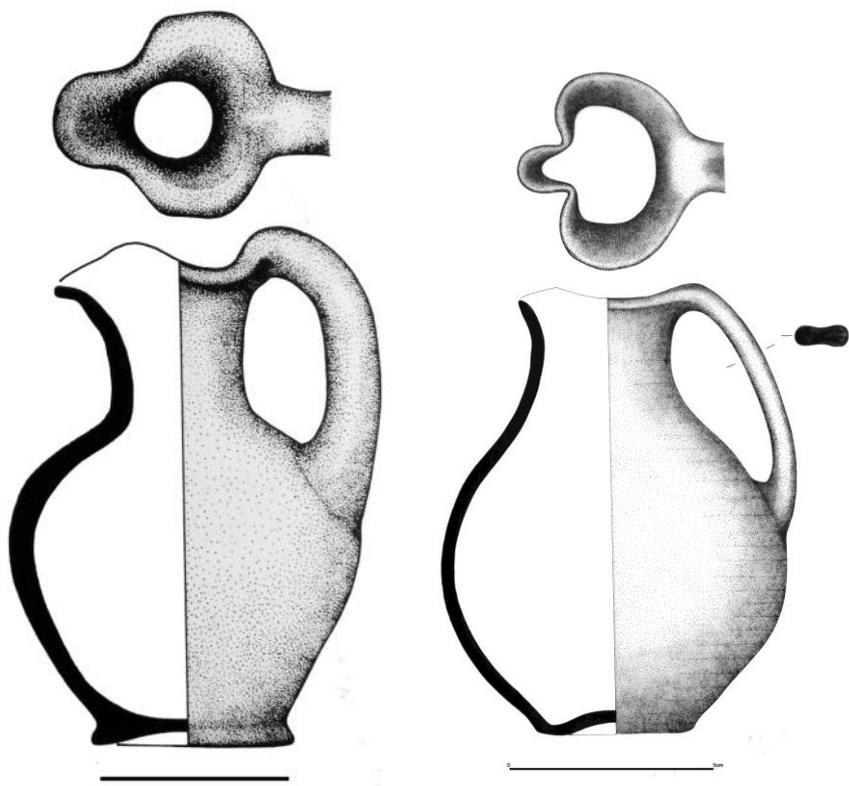
### 3 – Componente artefactual



**Figura 3. 17** - Fotos de grandes contentores montados a torno, DGA 348 e DGA 349.  
foto: Mariana Feijão.

#### **Peças únicas** (Figuras 3.18 e 3.19)

Jarras (oinochoes) com bojo ovoide, boca trilobulada e asa arrancando do bordo. Um exemplar com pé destacado, colo alto e estreito diferenciando-se bem do bojo (A) e outro exemplar sem pé destacado, com colo baixo e largo, mal diferenciado do bojo (B).

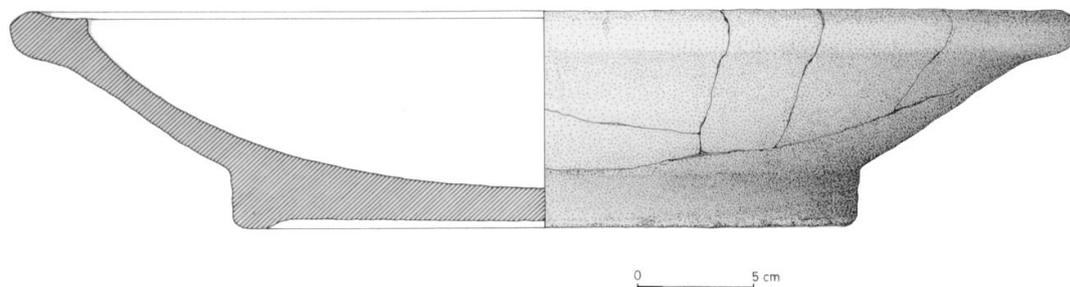


**Figura 3. 18** - Desenhos de oinochoes (jarras de vinho) montados a torno.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 20, nº34, p.68 /DRCA lentejo, Ivone Beirão, 1982.

### 3 – Componente artefactual

---

Grande almofariz de pasta rosada clara e superfície amarelada, provavelmente de importação da Bética (província do império romano, quase coincidente com a atual Andaluzia).



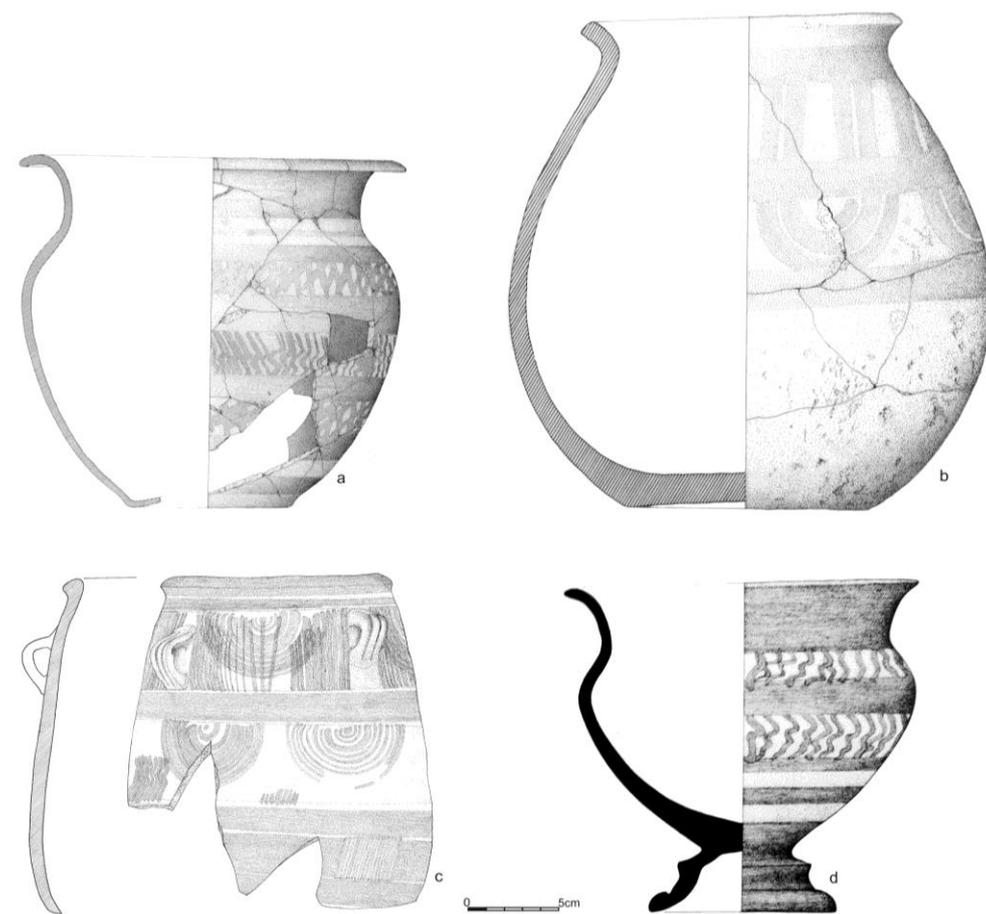
**Figura 3.19** - Desenho de almofariz montado a torno.  
© DRCALENTEJO, Ivone Beirão, 1982.

#### 3.1.3. Cerâmica pintada

De um modo geral, a pasta é semelhante à cerâmica “comum” fabricada a torno, o que segundo os autores da escavação indica uma produção local ou regional. Existem ainda algumas peças com pasta diferente, de cor amarelo-esbranquiçadas que poderão corresponder a peças importadas (Beirão *et al.*, 1985).

As formas nas quais foi aplicada pintura são, essencialmente, vasos de bordo ligeiramente exvasado (algumas peças apresentam forma correspondente à tipologia V da cerâmica “comum” a torno), e pratos de perfil carenado e bordo extrovertido, realizados a torno e com pastas finas e depuradas. No caso das formas fechadas, essencialmente potes e urnas, existem peças com pintura monocromática, de coloração semelhante às observadas nas formas abertas, mas também pintura dicromática e policromática, sob fundo não engobado (Figura 3.20). Os exemplares com pintura policroma apresentam bandas de cor vermelho-arroxeadas associadas a bandas esbranquiçadas ou negras, ou a filetes vermelho escuro ou negros. Os principais motivos pintados são bandas e filetes, paralelos e horizontais, por vezes associados a outros motivos como semicírculos concêntricos, séries de traços ondulados ou retilíneos verticais e paralelos, e axadrezados.

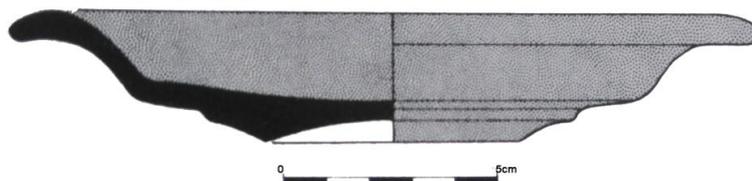
### 3 – Componente artefactual



**Figura 3. 20** - Desenhos de cerâmica pintada.

©DRCAIentejo, Ivone Beirão, (a,b,c)/ MAEDS, Jorge Costa (d), 1982.

No caso da única forma aberta que recebeu pintura, os pratos, esta foi aplicada interna e externamente, e é sempre monocromática com coloração variando entre vermelho a vermelho-acastanhado e vermelho-violáceo (Figura 3.21). Estas peças são designadas pelos autores da escavação como cerâmica de “engobe” vermelho. Os motivos pintados resumem-se a bandas paralelas ao bordo, de espessura variável. Os autores da escavação referem que os pratos pintados, conjuntamente com outra forma (pequeno recipiente bitroconcónico e carenado) possuem “engobe” vermelho ou vermelho violáceo e a pasta é semelhante à da maior parte da cerâmica “comum” fabricada ao torno (Beirão *et al.*, 1985).

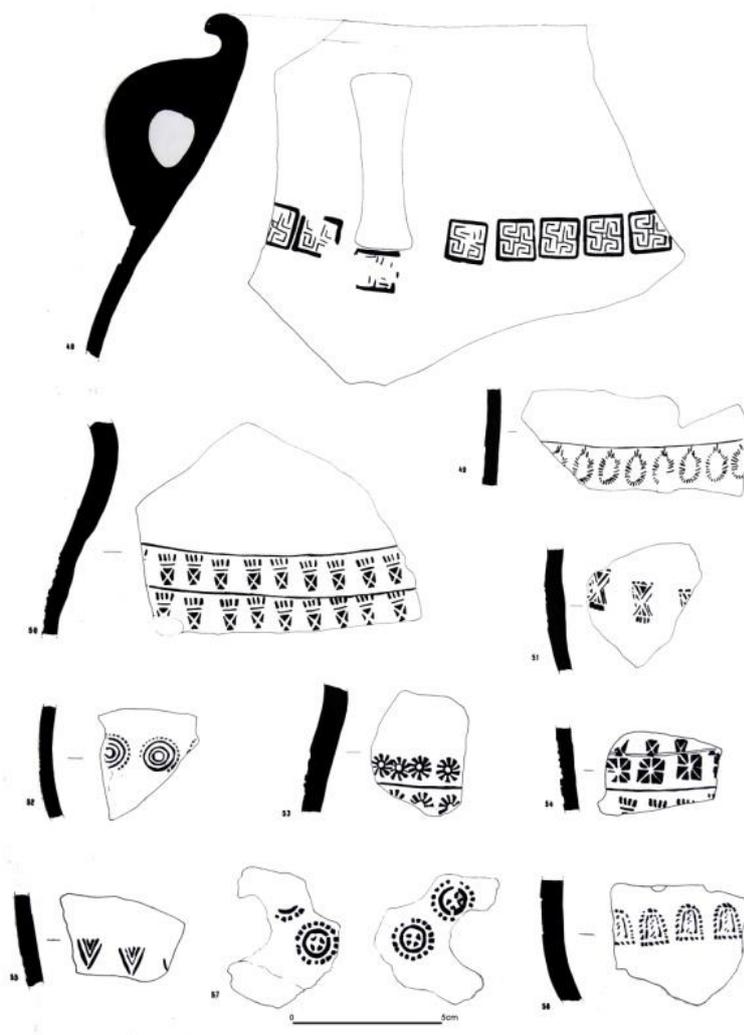


**Figura 3. 21** - Desenho de cerâmica pintada, forma aberta.

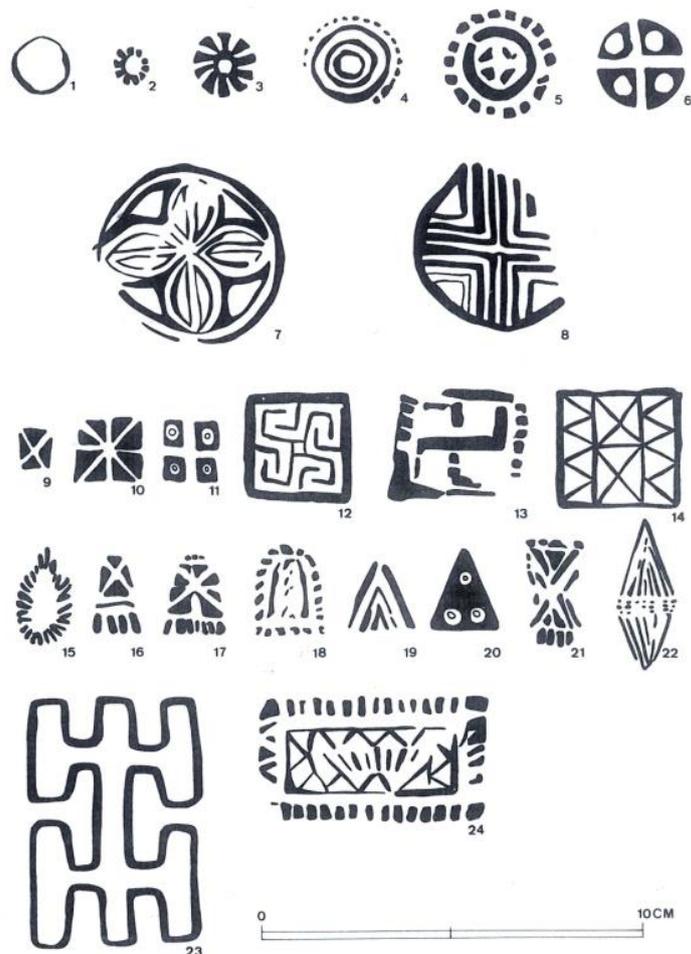
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 24, nº40, p.73.

### 3.1.4. Cerâmica com decoração estampilhada

A decoração estampilhada é talvez a mais complexa de analisar, sendo que a maior parte da aplicação de estampilhas verifica-se ao nível dos grandes contentores realizados a torno. A estampilhagem apresenta muitas variantes na sua forma de apresentação, com a utilização de uma só matriz ou de matrizes diferentes, por vezes na mesma linha decorativa. As impressões surgem muitas vezes organizadas em uma ou até mais linhas paralelas, outras vezes desorganizadas ocupando o espaço total da peça. A forma das matrizes usadas apresenta diversos formatos: circulares, ovais, quadrangulares, retangulares, triangulares e losangulares, apresentando muitas destas matrizes uma ornamentada decoração interior (Figuras 3.22 e 3.23).



**Figura 3. 22** - Desenhos de fragmentos de cerâmica com decoração estampilhada.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 27, p.79.



**Figura 3. 23** - Desenhos de alguns motivos das estampilhas aplicadas na decoração da cerâmica do Depósito Votivo de Garvão reportadas na notícia preliminar sobre o mesmo, datada de 1985. © DRCAleentejo, Ivone Beirão, 1982.

#### 3.1.5. Peças coroplásticas

De entre os vários objetos relacionados com rituais ou cerimónias religiosas destaca-se a peça identificada como um “aspergillus” ou hissopo (Figura 3.24) (Beirão *et al.* 1985), que se encontra associado a rituais de bênção, renascimento e purificação através da água. Este objeto apresenta forma tubular, possuindo na extremidade inferior um corpo meio esférico ligeiramente achatado com a zona central da base convexa perfurada com pequenos orifícios. A outra extremidade é aberta e apresenta um elemento de suspensão em formato de gancho, podendo ser colocado no bordo de um grande recipiente (Beirão *et al.*, 1985; Pereira-Sieso, 2006).

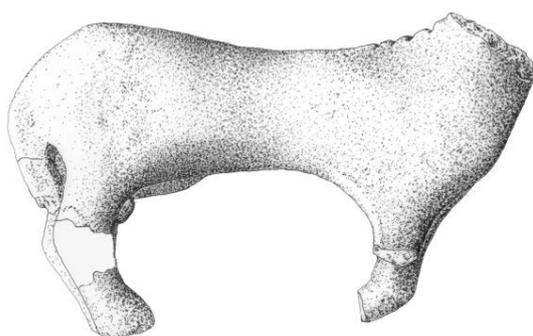
### 3 – Componente artefactual

---



**Figura 3. 24** – “Aspergillus”, acervo do Museu Nacional de Arqueologia.  
© DRCAlentejo, desenho: Ivone Beirão,1982/ foto: Manuel Ribeiro, s.d.

Figura de um cavalo (Figura 3.25) com corpo anatomicamente proporcionado que se encontra sem a cabeça e as patas dianteiras. Apresenta pormenores como o sexo, a cauda e as crinas bem definidos. A pasta é compacta e de cor castanha (Beirão *et al.*, 1985).



**Figura 3. 25** - Equídio.  
© DRCAlentejo, desenho: Ivone Beirão,1982/ foto: Manuel Ribeiro, s.d.

### 3 – Componente artefactual

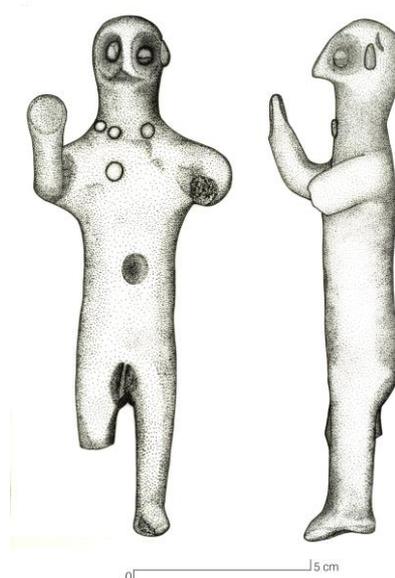
---

Pequena caixa modelada (Figura 3.26), de morfologia paralelepípedica e com bordo decorado com incisões.



**Figura 3. 26-** Foto de caixa modelada.  
© DRCAlentejo, Manuel Ribeiro, s.d.

Figura feminina que apresenta olhos (em pastilha), nariz, orelhas e seios (Figura 3.27). Em volta do pescoço está representado um colar constituído por pequenas pastilhas. Conserva apenas o braço e a mão direita, perna e pé esquerdo e a perna direita apresenta-se incompleta. A pasta é castanha.

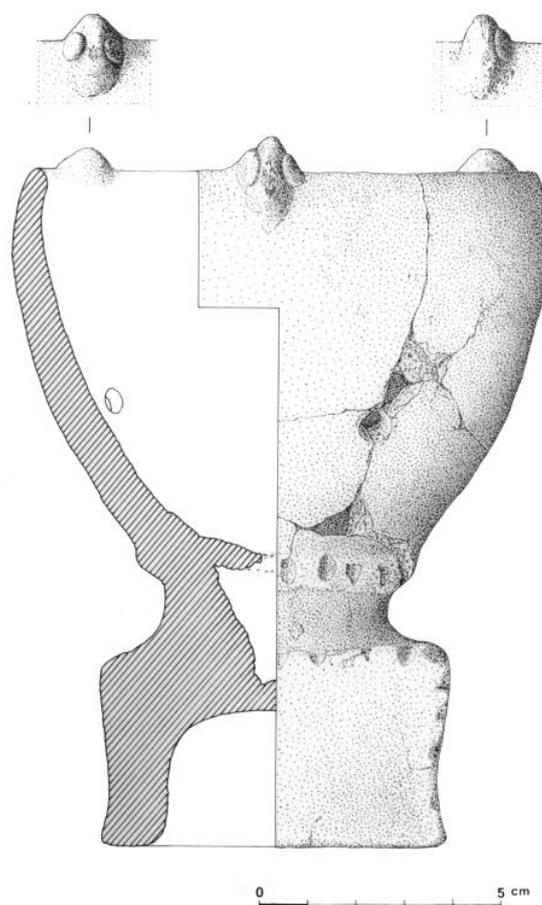


**Figura 3. 27 -** Desenho de figura feminina modelada, provavelmente representando a Deusa Tanit.  
© DRCAlentejo/MAEDS, Jorge Costa, 1982.

### 3 – Componente artefactual

---

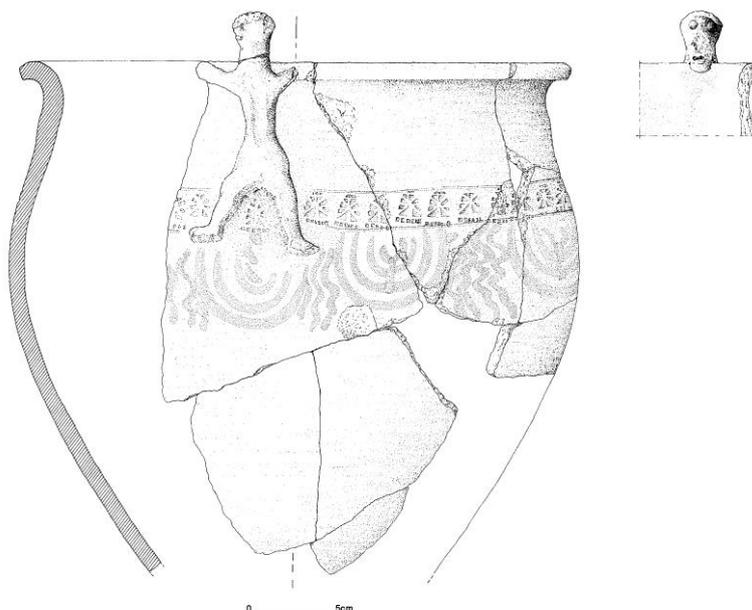
Queimador com ornamentação coroplástica em forma de aves, diametralmente opostas colocadas junto ao bordo (Figura 3.28) (Beirão *et al.*, 1985).



**Figura 3. 28** - Desenho de queimador com adornos coroplásticos.  
© DRCA lentejo, Ivone Beirão, 1982.

Grande contentor com figuras masculinas (Figura 3.29). As figuras modeladas estão de pé com os braços e as pernas afastadas, debruçadas sobre o interior do recipiente, com o queixo apoiado no bordo do recipiente. A cabeça apresenta-se mais cuidada, com olhos (pastilhas), nariz e boca. Este contentor corresponde a um exemplo da associação de diversas decorações numa só peça: coroplastia, estampilha, decoração incisa, pintura (vermelho) e engobe.

### 3 – Componente artefactual



**Figura 3. 29** - Grande contentor com figuras masculinas modeladas (DGA 516), que apresenta pintura e ainda decoração incisa e em estampilha.

© DRCAlentejo, desenho: Ivone Beirão, 1982 / foto: Mariana Feijão.

Como já referido, em alguns casos, a decoração com estampilha coexiste com pintura e coroplastia. Um bonito exemplar desta associação de decorações corresponde a uma urna de orelhetas perfuradas (Figura 3.30) que se apresenta ainda adornada com asas verticais e tampa cónica que termina numa pega em coroplastia, em forma de cabeça antropomórfica. Esta peça apresenta uma série de estampilhas de forma losangular, as

### 3 – Componente artefactual

---

quais alternam pintura a vermelho escuro em bandas e em rede. Na direção das asas apresenta duas orelhetas, opostas, decoradas com pastilhas (Beirão *et al.*, 1985).



**Figura 3.30** - Urna de orelhetas, acervo do Museu Nacional de Arqueologia.  
© DRCAlentejo, desenho: Ivone Beirão, 1982/foto: Manuel Ribeiro, s.d.

### 3.2. Breve estudo comparativo dos materiais cerâmicos em outros sítios arqueológicos

A transição para a II Idade do Ferro é marcada pela modificação nas formas, nomeadamente das peças decoradas. As formas de boca aberta e carena alta, características de Cogotas I (cultura da Idade do Bronze), são substituídas por formas mais fechadas e com perfil em S, as quais indiciam influências dos Campos de Urnas (cultura da Idade do Bronze tardia, inícios da Idade do Ferro, com origem na Europa Central), em referência às tradições funerárias (Almagro-Gorbea, 1977; González-Tablas Sastre, 2009).

Durante o século II a.C., após um processo de mudança da produção cerâmica, nomeadamente ao nível das decorações, os motivos simples parecem ganhar destaque já que as decorações se tornam mais escassas e de menores dimensões (Berrocal-Rangel, 1994a).

## 3 – Componente artefactual

---

O espólio presente no Depósito Votivo de Garvão mostra a sua excecionalidade demonstrando uma cultura muito individualizada e definida, configurada quase totalmente por um substrato de tradição da Meseta muito realçado pelas influências culturais do Oeste e Sul Peninsular. O conjunto de materiais cerâmicos apresenta uma matriz cultural dual, conjugando produções claramente mediterrânicas com recipientes de produções típicas indo-europeias de carácter mais continental (Fabião, 1997), direcionando para o mundo ibero-turdetano.

Em contexto cultural, os paralelos próximos dos achados procedentes do Depósito Votivo de Garvão encontram-se em Fregenal de la Sierra (Rodríguez-Díaz & Berrocal-Rangel, 1988) e também numa série de depósitos localizados em torno da Bacia do Guadiana, na zona Norte de Huelva.

Um local ritual com recipientes similares aos do Depósito de Garvão situa-se em Capote (Higuera la Real). Em Capote ocorreriam cerimónias públicas, as quais decorriam com oferendas cárnicas, com assados e cozinhados, acompanhadas de libações (supostamente etílicas) e da queima de substâncias aromáticas e psicotrópicas (Berrocal-Rangel, 1989; Berrocal-Rangel 1994a e 1994b; Beirão *et al.* 1985). A análise dos pólenes efetuada na terra de um dos vasos mostrou a presença de estames de açafraão, contribuindo este facto para o reforço da ideia de queima de materiais neste tipo de peças (Berrocal-Rangel, 1989). No santuário de Capote foram também encontradas figuras e cabeças de cavalos assim como rostos humanos (Berrocal-Rangel, 1989).

### 3.2.1. Cerâmica Manual

Segundo Caetano de Mello Beirão *et al.* (1985) as cerâmicas manuais cozidas em ambiente redutor e que apresentam pasta pouco compacta e ricas em elementos não plásticos, com a superfície alisada e decoradas com incisões, excisões e estampilhagem, constituem um grupo de cerâmicas com fortes relações com o mundo cultural da Meseta (Las Cogotas, La Osera, Palenzuela, Padilla del Duero) (Beirão *et al.*, 1985).

### 3 – Componente artefactual

---

#### **Tipo I**

Peças desta tipologia com decoração incisa realizada sobre um cordão plástico são bem conhecidas nos contextos da Idade do Ferro da área “Céltica” do Sudoeste. As cronologias aceites para estas peças situam-nas entre o séc. V e o séc. III a.C., podendo, no entanto, em alguns casos como em Pedra da Atalaia surgir ainda dentro do séc. II a.C., possivelmente na primeira metade (Mataloto 1999). Esta forma é referida nas tipologias da Ermita de Belén em Zafra (forma I), Capote em Higuera la Real (variante da forma III) e La Mesilla em Alange (forma II) (Rodríguez-Díaz, 1991; Berrocal-Rangel, 1994a; Pavón-Soldevilla, 1996).

#### **Tipo VI**

Os queimadores ou vasos calados são uma forma com paralelos em Belén (forma III) (Rodríguez-Díaz, 1991), Capote (Berrocal-Rangel, 1994a) e na Mesilla (forma V) (Pavón-Soldevilla, 1996). Os queimadores são uma forma emblemática e importante característica dos povos celtas do Sudoeste. As suas propriedades como a forma aberta ou semiaberta de todos os exemplares assim como a presença de janelas que permitem a circulação de ar indiciam o uso de fogo. No caso de Capote, os queimadores não mostram sinais de combustão no seu interior. No entanto, dos queimadores recolhidos em Garvão, Berrocal-Rangel (1994a) refere a existência de um exemplar com claros vestígios de combustão no seu interior (Beirão *et al.*, 1985; Berrocal-Rangel, 1994a). Desconhece-se a verdadeira funcionalidade destes recipientes, mas dada a sua forma tão peculiar poderão ter sido usados para queimar substâncias voláteis, servindo como incensários ou até como lamparinas. A associação de queimadores a contextos votivos ou rituais está amplamente documentada, as interpretações propostas evidenciam a existência de práticas associadas a conceitos religiosos, muito possivelmente de carácter ritual.

No Alentejo, surgem em povoados fortificados, como por exemplo: Castelo Velho de Safara (Moura), datado dos séculos IV -III a.C. (Costa 2010); Castro de Segóvia (Elvas), dos séculos IV -II a.C. (Santos, 2017); Cabeça de Vaiamonte (Monforte) (Fabião, 1996); Castelo da Lousa (Mourão), ocupado entre a 2ª metade do século I a.C. e os inícios do século I d.C. (Pinto & Schmitt, 2010) e Mesas do Castelinho (Almodôvar) (Estrela, 2017).

## 3 – Componente artefactual

---

### **Fusaiolas**

Em Capote foram encontradas fusaiolas em quantidade numerosa, 127, das quais 58 exemplares apresentam motivos decorativos (Berrocal-Rangel, 1989).

Em Alcácer do Sal foi descoberto um local de culto onde foram recuperados cossoiros, entre outros objetos produzidos no âmbito da Idade do Ferro (Gomes, 2008).

A recolha de um conjunto de fusaiolas é ainda reportada em vários sítios arqueológicos da II Idade do Ferro, nomeadamente: Mesas do Castelinho (Estrela, 2010); Cabeça de Vaiamonte (Fabião, 1996); Castelo Velho de Safara (Costa, 2010) e Castelo da Lousa (Pinto & Schmitt, 2010).

A abundância de cossoiros em depósitos votivos de santuários como Garvão e Capote, e ainda em contextos funerários, indicia um forte significado simbólico, podendo o seu uso estar também associado a contextos cerimoniais.

### **3.2.2. Cerâmica a Torno**

Uma das novidades técnicas da II Idade do Ferro foi a introdução do torno para a elaboração da cerâmica. Segundo Ana Margarida Arruda, os sítios do litoral sul português evidenciam uma Idade do Ferro acentuadamente distinta da observada no interior. A nível da cultura material, a técnica da estampilha usada na decoração das cerâmicas generaliza-se em toda a área contribuindo para que os povoados alentejanos da II Idade do Ferro assumam carácter continental e celtizante.

#### **Tipo I**

Tal como no caso de Garvão, em Capote trata-se da forma mais abundante e segundo Berrocal-Rangel (1994), esta forma mostra uma homogeneidade e uma técnica notável (Berrocal-Rangel, 1994a).

A maioria dos exemplares do Depósito Votivo de Garvão apresentam perfurações (2 pequenos furos) junto ao bordo. Este tipo de perfurações encontra-se documentado em outros locais, nomeadamente, Azougada e Cancho Roano (Costa, 2010).

## 3 – Componente artefactual

---

### Tipo II

Segundo Beirão *et al.* (1985), esta forma é designada de lucerna por muitos autores espanhóis. Corresponde à forma 2 de Pajar de Artillo (Sevilha) (Beirão *et al.*, 1985).

### 3.2.3. Cerâmica pintada

A forma dos pratos pintados corresponde à forma I da cerâmica de “barniz rojo” ibero-tartéssica da classificação de Cuadrado (Beirão *et al.*, 1985). A cerâmica pintada, de tradição ibero-turdetana, regista uma longa duração sem grandes alterações (Berrocal-Rangel, 1994a).

As cerâmicas com pintura em bandas são usualmente interpretadas como originárias ou inspiradas em modelos do Sul Peninsular, em particular da Andaluzia Ocidental. As cerâmicas com pintura monocromática estão bem representadas nos povoados do Alentejo interior e na área “céltica” da Estremadura espanhola (Berrocal-Rangel, 1992). Os vasos decorados com bandas pintadas sobre superfícies engobadas, ou não, de vermelho apresentam semelhanças com materiais conhecidos da *Baeturia* (área turdetana), nomeadamente no Santuário de Capote (Berrocal-Rangel, 1992) enquanto que os vasos integralmente cobertos por engobe vermelho parecem ser de clara inspiração mediterrânea, com bons paralelos em Alhonor (Ecija, Sevilha) (Arruda & Celestino, 2009).

Segundo, Almagro Gorbea (1977) as cerâmicas pintadas dicromáticas de La Meseta constituem um indício do indigenismo do grupo Soto porque este tipo de cerâmica derivaria do tipo “Andaluz”, que por sua vez derivariam do tipo “Carambolo” (Almagro-Gorbea, 1977; González-Tablas Sastre, 2009).

Segundo alguns autores, as cerâmicas pintadas polícromas (principalmente com vermelho, branco e/ou preto), em contextos da área “céltica” do Sudoeste parecem caracterizar os momentos mais antigos, séc. V-IV a.C.. Por outro lado, a pintura monocromática poderá constituir um indicador cronológico de relativa modernidade dentro da Idade do Ferro (séc. III/II a.C.) (Mataloto, 1999; Berrocal-Rangel, 1992). Este facto parece verificar-se também em Capote, Hornachuelos e Nertóbriga (Berrocal-Rangel, 1994a).

### 3.2.4. Cerâmica estampilhada

A cerâmica estampilhada mostra um novo aspeto técnico e destaca-se pela sua comum associação às culturas celtas centro-europeias e influências dos povos da submeseta sul (Arnaud & Gamito, 1974/77; Berrocal-Rangel, 1994a). As decorações elaboradas com grandes matrizes “estampilhadas”, surge associada a contextos tardios, da chamada "II Idade do Ferro", características dos séculos IV e III a.C. e parecem desaparecer durante o séc. II a.C., previamente, ou logo após, os primeiros contactos com o mundo romano (Berrocal-Rangel, 1994a).

Encontram-se reportados vários locais do Sul de Portugal onde foram recolhidas cerâmicas com estampilha: Cabeça de Vaiamonte (Arnaud & Gamito 1974-1977; Fabião 1996); Segóvia (Santos, 2017); Mesa dos Castelinhos (Estrela, 2017); Castelo da Lousa (Pinto & Schmitt, 2010).

A urna de orelhetas recolhida no Depósito Votivo de Garvão é ornamentada com pintura, estampilha e coroplastia. Este recipiente, com carácter votivo ou funerário, possui paralelos maioritariamente na área mediterrânea e sobretudo na área levantina. Em Portugal, alguns dos registos localizam-se no castro de Chibantes em Palmela (Tavares da Silva & Soares, 2012), na necrópole do Galeado em Vila Nova de Milfontes (Beirão & Gomes, 1983) e no castro da Azougada (Antunes, 2008). A associação decorativa presente nesta peça é comum em assentos pré-romanos da Baixa Estremadura, podendo resultar dos contactos com o sul da Meseta ou o Guadalquivir, ou inclusive da convergência de diferentes formas de decorar as cerâmicas em contextos dos séculos V-IV até ao séc. I a.C. (Rodríguez-Díaz, 1991).

### 3.2.5. Peças coroplásticas

O Baixo Alentejo, durante a Idade do Ferro, evidencia uma tradição coroplástica e a representação de elementos ornitomorfos são comuns em contextos funerários e rituais da Idade do Ferro, ao longo da bacia do Mediterrâneo (Beirão *et al.*, 1985). A representação zoomórfica encontra-se também em recipientes cerâmicos do Baixo Guadalquivir e da atual Estremadura espanhola, nomeadamente a temática das aves (Santos *et al.*, 2009). Exemplos de locais com registo da recolha de peças com representações plásticas que representam aves são as necrópoles: da Chada (Ourique)

### 3 – Componente artefactual

---

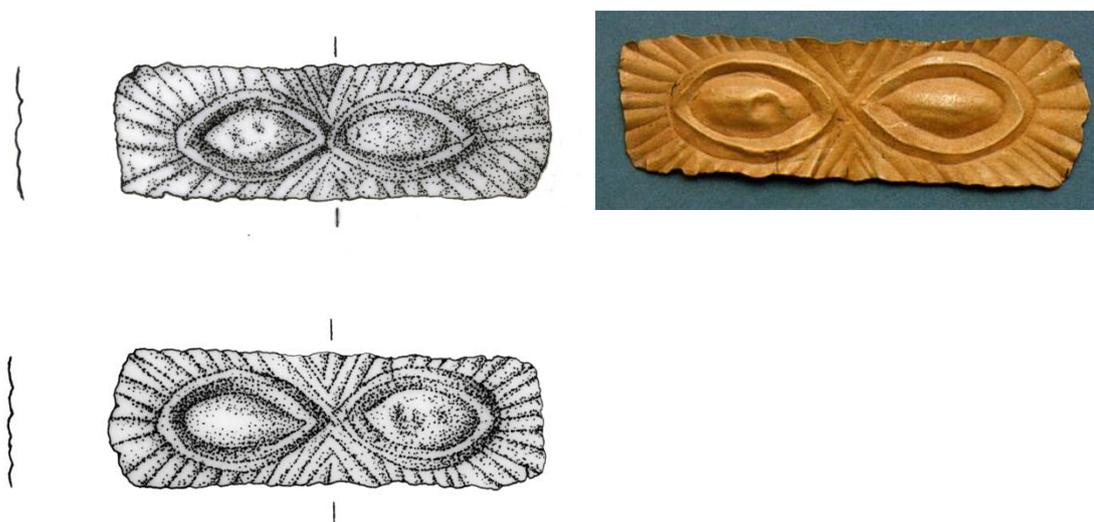
datada do séc. VI a.C., de Corte Margarida (Aljustrel) também datada do séc. VI a.C., de Palhais da I Idade do Ferro (Beringel, Beja) (Santos *et al.*, 2009) e do Cerro do Ouro (Ourique) (Gomes, 2012). Para os autores Santos *et al.* (2009) estas representações de inspiração tartéssica presentes no Baixo Alentejo poderão traduzir uma crença baseada em rituais culturais concretos, representados por procissões de aves, e este elemento representaria o espírito do defunto (Santos *et al.*, 2009). No baixo Guadalquivir, no povoado de Alhonz (Sevilha), encontra-se registada a recolha de uma peça de forma semelhante à encontrada em Garvão, que corresponde a um queimador, mas elaborado a torno e com pé decorado com aplicações de motivos ornitomorfos representando pombas (Arruda & Celestino, 2009).

A pequena caixa recolhida, segundo os autores da escavação, pertence a um conjunto de cerâmicas relacionadas com o mundo cultural celtibérico da Idade do Ferro (Beirão *et al.*, 1985). Existem vários registos de caixas celtibéricas com aspeto habitualmente zoomorfo, apresentando pés, designados de patas e asa a imitar a cabeça do animal. A funcionalidade e uso destas caixas seguem diversas interpretações de acordo com o contexto no qual foram recolhidas, pelo que são referidas como saleiros, caixas de oferendas, lucernas, urnas funerárias, queimadores de incenso ou outras substâncias (Sanz-Mínguez, 1997). Na necrópole de Las Ruedas (Padilla del Duero, Valladolid) foi encontrada uma caixa de forma similar à encontrada em Garvão, sem pés e sem asa (Sanz-Mínguez, 2014). Este tipo de objeto está relacionado com o mundo vaceo (referente aos povos da Meseta Norte durante a Idade do Ferro) e surge principalmente em contextos funerários, nomeadamente nas províncias espanholas de Valladolid, Logroño e Ávila mas também em contextos domésticos em Valladolid, Salamanca e Segóvia (Sanz-Mínguez, 1997).

## 3.3. Materiais não cerâmicos no Depósito Votivo de Garvão

### 3.3.1. Espólio metálico

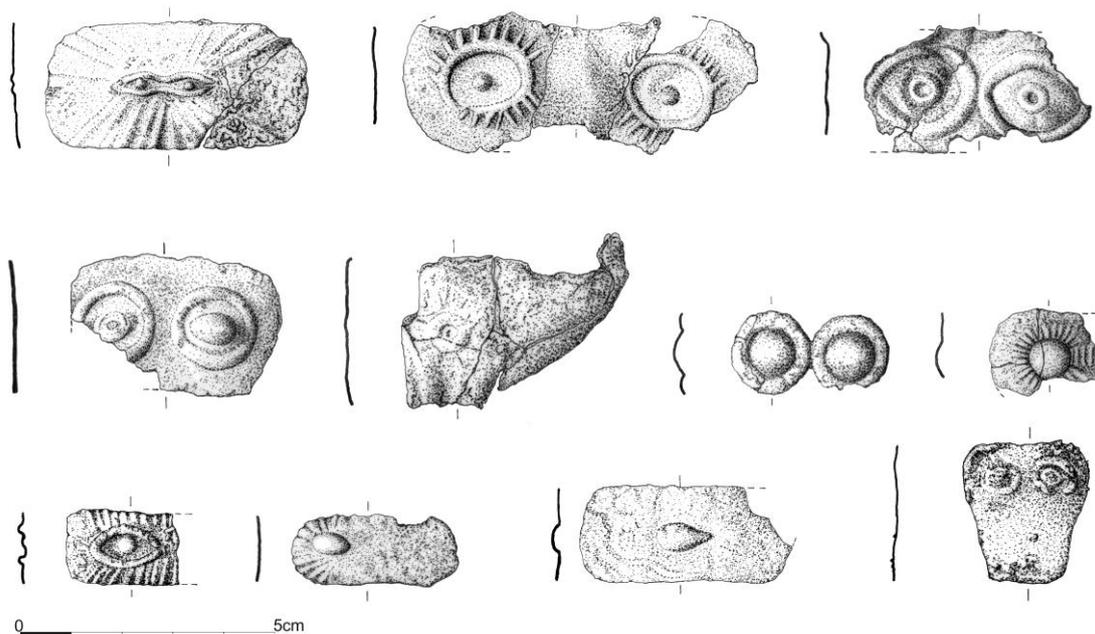
No Depósito Votivo de Garvão, foi ainda recolhido um significativo espólio metálico, onde se destacam as placas oculadas (Figuras 3.31 e 3.32) de ouro e prata. A maioria das placas é em prata, existindo apenas duas de ouro. A sua espessura máxima varia entre 0,2mm e 1 mm. A forma predominante é subretangular, mas existe uma placa com forma subtrapezoidal, uma com forma subtriangular e outra recortada formada por dois círculos geminados. A representação dos dois olhos humanos dispostos em paralelo e na horizontal, foi executada por repuxamento, apresentando algumas das peças também a representação das pestanas e/ou das pupilas. Algumas das placas apresentam-se fragmentadas e com a representação de apenas um olho. A representação de olhos humanos nas placas oculadas, torna-as ex-votos que remetem para o culto de uma divindade relacionada com a luz e/ou com poderes profiláticos de carácter oftalmológico na cura das doenças dos olhos (Beirão *et al.* 1985).



**Figura 3. 31** – Placas oculadas em ouro, 42mmx13mmx0.2mm, acervo do Museu Nacional de Arqueologia.

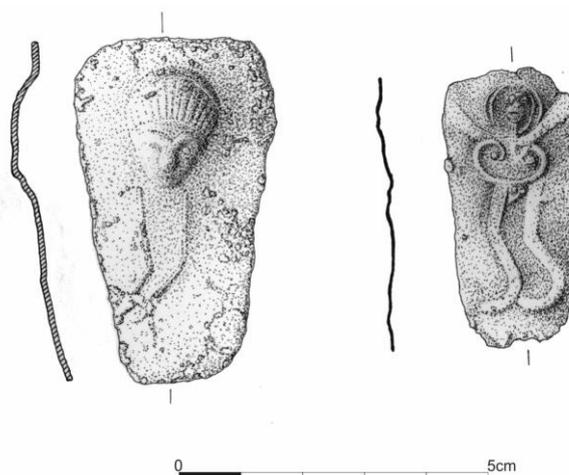
©DRCAIentejo, desenho: Ivone Beirão, 1982; Foto: Manuel Ribeiro, s.d.

### 3 – Componente artefactual



**Figura 3. 32** – Placas oculadas de prata.  
©DRCA lentejo, Ivone Beirão, 1982.

Em contextos rituais, é também vulgar a representação de figurações das grandes deusas mães de origem mediterrânea, das quais se destacam as de matriz fenícia e púnica, nomeadamente a grande deusa mãe oriental Astarte e a sua representação sincrética cartaginesa Tanit. O culto no Depósito Votivo de Garvão parece ser de carácter mediterrâneo, existindo duas representações antropomórficas, de uma divindade assimilada a Astarte/Tanit, sobre placas de prata, de forma subtrapezoidal, numa delas encontra-se representada uma cabeça antropomórfica e na outra uma esquemática figura antropomórfica de pé (Figura 3.33), ambas realizadas por repuxamento e de espessura máxima de 1 mm e 0,5 mm, respetivamente (Beirão *et al.*, 1985).



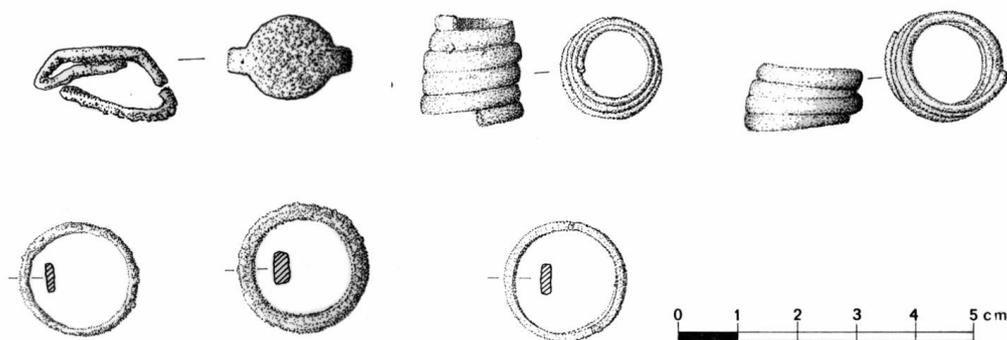
**Figura 3. 33** - Desenhos de placas de prata com representação antropomórfica.  
©DRCA lentejo, Ivone Beirão, 1982.

### 3 – Componente artefactual

Segundo Frédérique Horn (2005), apesar da habitual atribuição de ex-voto a este tipo de objeto e a sua associação ao culto de uma divindade de tipo terapêutico, há que ter em consideração o contexto. Segundo esta autora, face à localização de Garvão, interceção entre dois mundos sob influências fenício-púnicas e célticas, a identidade da deusa adorada poderá corresponder à fusão das qualidades de duas deusas vizinhas: a Tanit cartaginesa e a Ataegina, divindade celta. Neste contexto a deusa cultuada corresponderia a uma divindade ctónica adorada pelas suas qualidades infernais e talvez agrícolas. Face à ausência de uma fonte de água sagrada próxima ao depósito e à presença de um sacrifício fundacional sustentado pela presença de um crânio, esta autora não concorda com a hipótese da existência de um santuário terapêutico. Sugere sim a existência de práticas culturais centradas em torno do crânio e também do maxilar em vidro (que julga difícil serem considerados ex-votos anatómicos), propondo uma adoração ao oculto. Ainda segundo esta autora, as placas oculadas devem possuir uma dimensão simbólica associada à luz ou traduzir um ritual de passagem associado à luz (Horn, 2005; Nunes da Ponte, 2012).

Encontram-se registos de placas oculadas em outros santuários da Idade do Ferro, nomeadamente uma placa oculada em prata no santuário de Algaida (Sanlúcar de Barameda, Cádiz) e outra no santuário de Alhonor, associadas ao culto de uma divindade feminina, possivelmente Astarte, divindade fenícia (Arruda & Celestino, 2009; López-Amador & Ruiz-Gil, 2010).

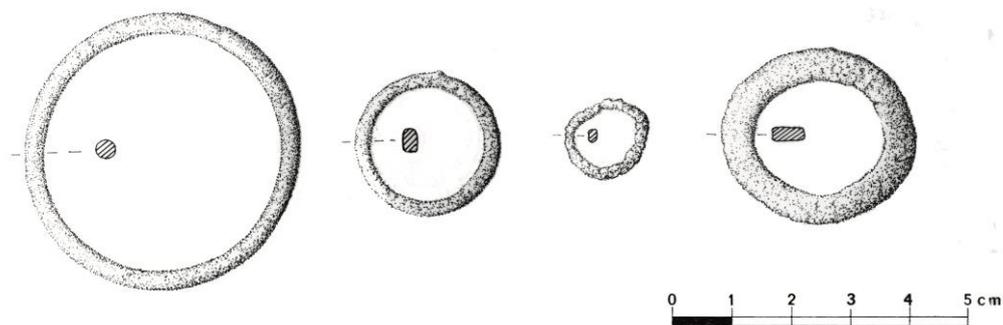
Do espólio metálico destacam-se também os elementos de adorno: anéis em prata (Figura 3.34), uma bracelete e argolas em prata (Figura 3.35), uma fíbula anular hispânica em prata (Figura 3.36) e fragmentos de fíbulas de tipo *La Tène* (Figura 3.37).



**Figura 3. 34** - Anéis em prata  
©DRCA lentejo, Ivone Beirão, 1982.

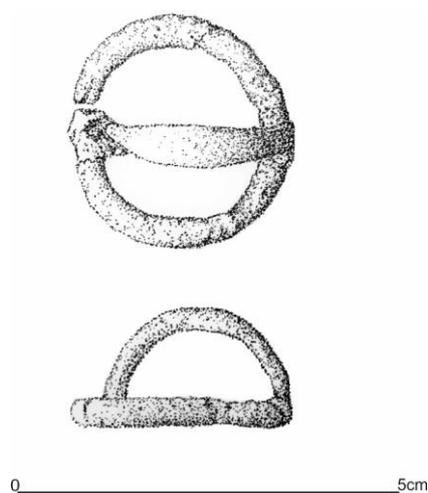
### 3 – Componente artefactual

---



**Figura 3. 35** - Desenhos de bracelete e argolas de prata.  
©DRCALentejo, Ivone Beirão, 1982.

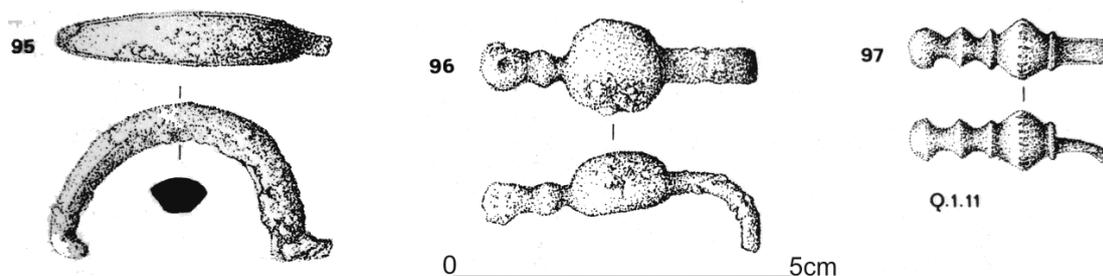
A fíbula anular hispânica descoberta no depósito votivo, cuja principal característica é o aro, corresponde a um tipo muito abundante na península e permite identificar culturalmente a II Idade do Ferro peninsular (Beirão *et al.*, 1985). A sua forma, com arco em forma de naveta invertida e o pé alongado, enquadra-se no tipo 4 (variante a) de Cuadrado e tipo 13a de Salete da Ponte (Cuadrado, 1957; Ponte, 2006; Miguez, 2010). Este tipo de fíbula anular é uma das variantes mais antigas, encontrando-se dispersas pelo Sudoeste (Berrocal-Rangel, 1992), com cronologias desde parte do séc. V a.C. e o IV a.C. (Cuadrado, 1957; Ponte, 2006), com decréscimo do número destas fíbulas no Sudoeste, a partir do séc. III a.C., em detrimento dos tipos de pé voltado de *La Tène I* (Berrocal-Rangel, 1992; Fabião, 1998; Miguez, 2010).



**Figura 3. 36** - Desenho de fíbula anular.  
©DRCALentejo, Ivone Beirão, 1982.

### 3 – Componente artefactual

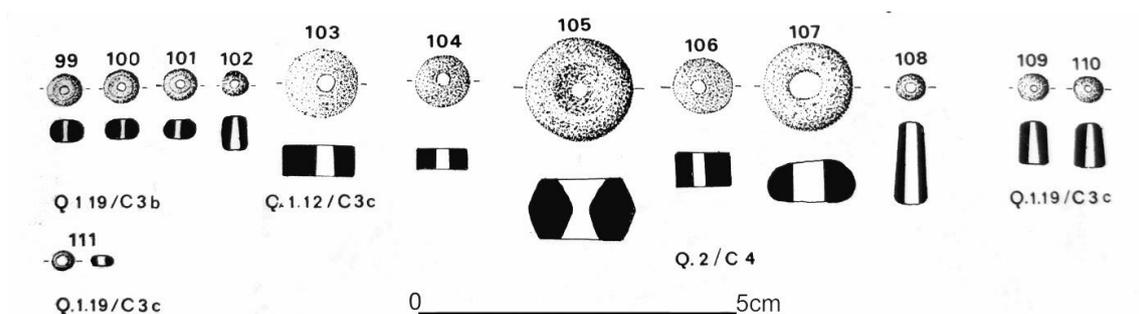
A cronologia apresentada por Salete da Ponte (2006) para os exemplares de fíbulas, referidos na Figura 3.37, situa-se entre os finais do séc. IV e inícios do III a.C.. Para esta autora a forma dos fragmentos das fíbulas referidas remetem para os tipos *La Tène I*, tal como a interpretação dada pelos autores da escavação (Beirão *et al.*, 1985; Ponte, 2006; Miguez, 2010).



**Figura 3. 37** - Desenhos de fragmentos de fíbulas de bronze.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 35, n°95-97, p.93.

#### 3.3.2. Espólio lítico

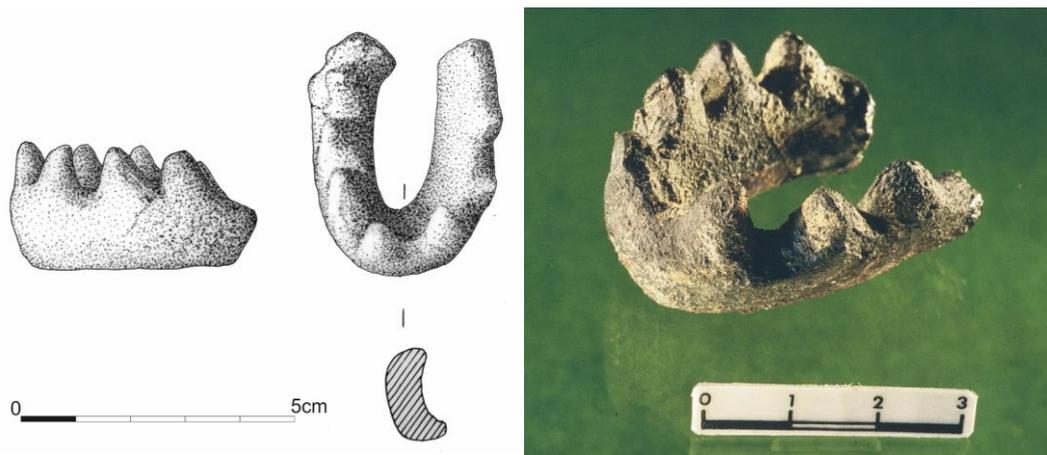
Do espólio lítico registam-se diversas contas de cornalina (Figura 3.38), com forma esférica achatada, cilíndrica e bitrocónica (Beirão *et al.*, 1985).



**Figura 3. 38** - Desenhos de contas de cornalina.  
Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 35, n°99-111, p.93.

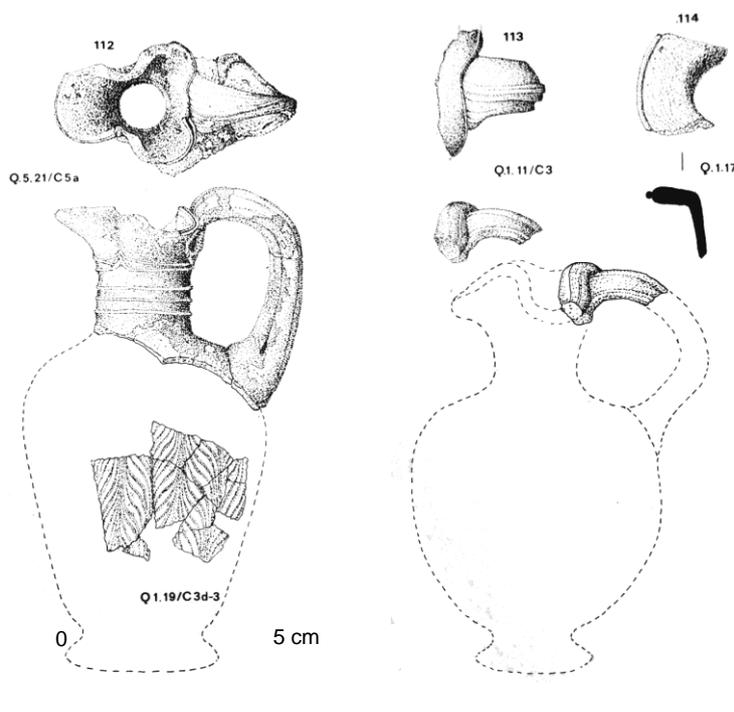
#### 3.3.3. Espólio de vidro ou pasta vítrea

Foram encontrados materiais de pasta vítrea, nomeadamente uma representação esquemática de um maxilar inferior humano (Figura 3.39) e contas (Beirão *et al.*, 1985). A presença de fragmentos de oinochoes (Figura 3.40) de vidro, policromo, remete para uma prática privada, relacionada com sacrificios já que este tipo de recipiente é usado para fazer libações.



**Figura 3. 39** – Desenho e foto da representação do maxilar humano, de pasta vítrea, acervo do Museu Nacional de Arqueologia.

©DRCA lentejo, desenho: Ivone Beirão, 1982; Foto: Manuel Ribeiro, s.d.

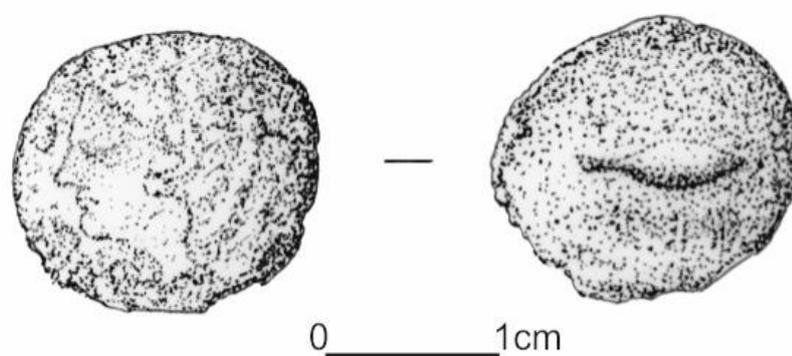


**Figura 3. 40** - Desenhos de fragmentos de oinochoes.

Fonte: Beirão *et al.* 1985, figura 35, nº112-114, p.93.

### 3.3.4. Outro espólio

A recolha de uma hemidracma de *Gades* (Figura 3.41), serie II, datada de 238 - 237 a.C., segundo alguns autores indicará a data de constituição do Depósito Votivo de Garvão (Beirão *et al.*, 1985; Mantas, 1998; Correia, 1996, 1999). Este achado ajudou também a demonstrar os contactos das populações do interior do Baixo Alentejo com as cidades “púnicas” do mediterrâneo e as conseqüentes influências culturais resultantes. A moeda, muito deteriorada, apresenta no anverso a representação da cabeça de Hércules/Melkart e no reverso mostra, ao centro um atum, voltado para o lado direito (Beirão *et al.*, 1985).

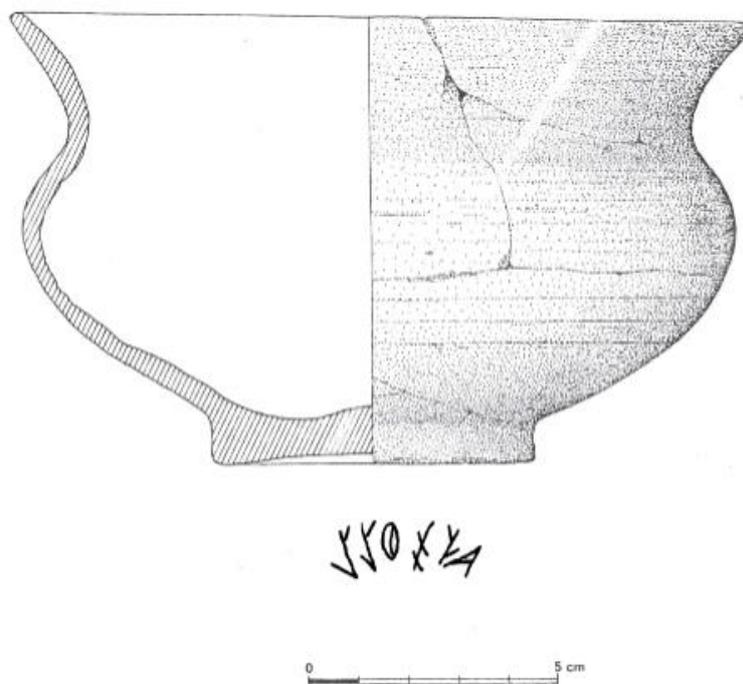


**Figura 3. 41** - Desenho da moeda encontrada no Depósito Votivo de Garvão.  
©DRCA Alentejo, Ivone Beirão, 1982.

Um dos mais importantes e interessantes achados refere-se a um grafito (Figura 3.42) gravado na base de um recipiente cerâmico. Este grafito constitui um importante achado na medida em que documenta a extensão do uso da escrita do Sudoeste até meados do séc. II a.C. (Correa, 1996). O grafito foi produzido no fundo de uma peça, depois da cozedura, correspondente a uma taça de perfil em S elaborada ao torno, com a referência GII-V 250 (Correa, 1996).

### 3 – Componente artefactual

---



**Figura 3. 42** – Desenho da peça e representação do grafito encontrado no fundo da mesma.  
©DRCA lentejo e Correa, 1996.

### 3.4. Bibliografia

Almagro Gorbea, M. (1977) *El Bronce Final y el Período Orientalizante en Extremadura*. Bibliotheca Praehistorica Hispana 14, XIV, Madrid.

Antunes, A. S. T. (2008) “Castro” da Azougada (Moura, Portugal): percursos do pós-orientalizante no Baixo Guadiana. *In*: Jiménez Ávila, J. (eds). *Sidereum Ana I - El río Guadiana en época post-orientalizante*. Anejos de Archivo Espanhol de Arqueologia (AEspA) XLVI, Madrid, pp. 327-351.

Appadurai, A. (1986) *The social life of things. Commodities in cultural perspective*. University of Pennsylvania. Cambridge University Press.

Arnaud, J. M. & Gamito, T. J. (1974-7) *Cerâmicas estampilhadas da Idade do Ferro do sul de Portugal. I - Cabeça de Vaiamonte - Monforte*. *O Arqueólogo Português*, Lisboa. S. III, 7-9, pp. 165-202.

Arruda, A. M. & Celestino Pérez, S. (2009) *Arquitectura religiosa em Tartessos*. *In* Mateos, Celestino, Pizzo e Tortosa (Eds.) *Santuarios, Oppida y Ciudades: Arquitectura Sacra en el origen y desarrollo urbano del Mediterráneo Occidental*. (Anejos de AEspA, XLV) Mérida: Instituto de Arqueología de Mérida/CSIC), pp. 29-77.

Beirão, C. M. & Gomes, M. V. (1983) *A necrópole da Idade do Ferro do Galeado (Vila Nova de Milfontes)* *O Arqueólogo Português*, Série IV, 1, pp. 207-226.

### 3 – Componente artefactual

---

Beirão, C. M., Tavares da Silva, C., Gomes, M. V. & Gomes, R.V. (1985) Depósito votivo da II Idade do Ferro de Garvão. *Notícia da primeira campanha de escavações. O Arqueólogo Português IV-3*, pp. 45-135.

Berrocal-Rangel, L. (1989) El asentamiento “celtico” del Castrejon de Capote (Higuera la Real, Badajoz. *CuPAUAM 16*, pp. 245-295.

Berrocal-Rangel, L. (1992) Los pueblos célticos del Suroeste de la Península Ibérica. Editorial Complutense, Madrid.

Berrocal-Rangel, L. (1994a) El altar prerromano de Capote. *Ensayo Etno-Arqueológico de um Ritual Céltico en el Suroeste Peninsular*, Madrid: Universidad Autónoma.

Berrocal-Rangel, L. (1994b) Oppida y castros de la Betúria Céltica. *In Almagro-Gorbea, M. e Martín Bravo, A. M. (eds), Oppida y castros de la Beturia celtica*, pp. 184-241.

Correa, J. A. (1996) Grafito paleohispánico hallado en el Depósito de Garvão (Ourique, Beja) *SPAL 5*, pp. 167-170.

Correia, V. H. (1996) O sítio arqueológico de Garvão e o seu depósito ritual. *In: Alarcão, J. (dir.), de Ulisses a Viriato. O primeiro milénio a.C., Ministério da Cultura, Instituto Português de Museus, Museu Nacional de Arqueologia, Lisboa*, pp. 101-106.

Correia, V. H. (1999) Algumas considerações sobre os centros de poder na Proto-história do Sul de Portugal. *Revista de Guimarães, volume especial, II, Actas do Congresso de Proto-História Europeia, Guimarães*, pp. 699-714.

Costa, E. (2010) O castelo velho de Safara (Moura): elementos para o seu estudo. *Dissertação de Mestrado em Arqueologia apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa*.

Cuadrado, E. (1957) La Fíbula Anular Hispánica y sus Problemas, *Zephyrus*. Salamanca. 8:1, p. 5-76.

Estrela, S.M.G. (2010) Os níveis fundacionais da Idade do Ferro de Mesas do Castelinho (Almodôvar) – os contextos arqueológicos na (re)construção do povoado. *Dissertação de Mestrado em Arqueologia apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa*.

Estrela, S. (2017) Janelas abertas sobre a Idade do Ferro: os queimadores de Mesas do Castelinho (Almodôvar). *Arqueologia em Portugal. 2017 – Estado da questão. II Congresso da Associação dos Arqueólogos Portugueses. Lisboa: Associação dos Arqueólogos Portugueses*, pp. 943-954.

Fabião, C. (1996) O povoado fortificado da Cabeça de Vaiamonte (Monforte). *A cidade: revista cultural de Portalegre, nº11*, pp35-84.

Fabião, C. (1997) O Passado Proto-Histórico e Romano. *In: Mattoso, J. (dir.): História de Portugal, vol. I (Antes de Portugal)*. Editorial Estampa.

### 3 – Componente artefactual

---

Fabião, C. (1998) O Mundo Indígena e a sua Romanização na área Céltica do território hoje português. Dissertação de Doutoramento apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa.

Faia, E. S. (2013) Entre Deuses e Homens – Os Grandes Contentores Cerâmicos do Depósito Votivo de Garvão. Dissertação de Mestrado em Arqueologia e Território apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra.

Feijão, M. (2012) Os Queimadores do Depósito Votivo de Garvão. Dissertação de Mestrado em Arqueologia e Território apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra.

Gomes, E.H.P. (2008) Os ex-votos proto-históricos do Castelo de Alcácer do Sal. Dissertação de Mestrado em Arqueologia apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa.

Gomes, F. B. (2012) Um ciclo iconográfico feminino na Idade do Ferro do Sul de Portugal. Lisboa: CHUL. Cadmo, 22, pp.89-104.

González-Tablas Sastre, F. J. (2009) Las murallas de las Cogotas y la Mesa de Miranda. Apuntes de la arquitectura defensiva de los Vettones. *Zephyrus: Revista de prehistoria y arqueología*, Nº 64, Universidad de Salamanca, pp. 63-79. ISSN 0514-7336

Horn, F. (2005) Le visible et l'invisible. Réflexions sur l'interprétation des plaquettes oculaires métalliques de la Péninsule Ibérique PréRomaine. *AespA* 78, pp. 97-117.

López-Amador, J. J. & Ruiz-Gil, J. A. (2010) Las ofrendas del santuario púnico-gaditano de la Algaida (Sanlúcar de Barrameda) *In: Esperanza Mata Almonte, E (Coord.) Cuaternario y Arqueología: homenaje a Francisco Giles Pacheco*, pp. 271-281. ISBN 978-84-614-2206-7

Mantas, V. G. (1998) Navegação, economia e relações interprovinciais. Lusitânia e Bética. *Humanitas*, vol. L.

Mataloto, R. (1999) As ocupações Proto-históricas do Castelo do Giraldo (Évora) *Revista de Guimarães, Volume Especial I – Actas do Congresso de Proto-História Europeia, Guimarães*, pp. 333-362.

Miguez, J. N. M. dos Santos (2010) As fíbulas do Sudoeste da Península Ibérica enquanto marcadores étnicos: O Caso de Mesas do Castelinho. Tese de Mestrado em Arqueologia apresentada à Faculdade de Letras de Lisboa.

Nunes da Ponte, T. (2012) Em torno às ocupações antigas de Garvão. Dissertação de Mestrado em Arqueologia apresentada à Faculdade de Letras do Porto, Porto, 81 pp.

Pavón-Soldevilla (1996) El Castro de “La Mesilla” (Alange, Badajoz): Apuntes para la definición de la Segunda Edad del Hierro en el Valle del Matachel, *CuPAUAM* 23, pp. 124-163.

### 3 – Componente artefactual

---

Pereira-Sieso, J. (2006) Una nueva forma en el repertorio cerámico protohistórico de la Península Ibérica: clepsidra, Trabajos de Prehistoria 63, No 1, pp. 85-111, ISSN: 0082-5638.

Pinto, I.V. & Schmitt, A. (2010) Cerâmica comum. *In*: Alarcão, J., Carvalho, P., Gonçalves, A. (Coords.) - Castelo da Lousa – Intervenções Arqueológicas de 1997 a 2002. Studia Lusitana 4. Mérida, pp. 219-443.

Ponte, M. S. (2006) Corpus Signorum das Fíbulas Proto-Históricas e Romanas de Portugal. Coimbra: Caleidoscópico.

Rodríguez-Díaz, A., Coord. (1991) La Ermita de Belén (Zafra, Badajoz). Campaña de 1987, Editora Regional de Extremadura, Merida, 258 pp.

Rodríguez-Díaz, A. & Berrocal-Rangel, L. (1988) Materiales cerámicos de la Segunda Edad del Hierro del Cantamiento de La Pepina (Fregenal de la Sierra, Badajoz) CuPAUAM, pp. 15-1988.

Santos, F. J. C., Tamissa Antunes, A. S., Grilo, C. & Deus, Manuela de (2009) A necrópole da I Idade do Ferro de Palhais (Beringel, Beja). Resultados preliminares de uma intervenção de emergência no Baixo-Alentejo. IV Encuentro del Suroeste Peninsular, Huelva, pp. 746-804.

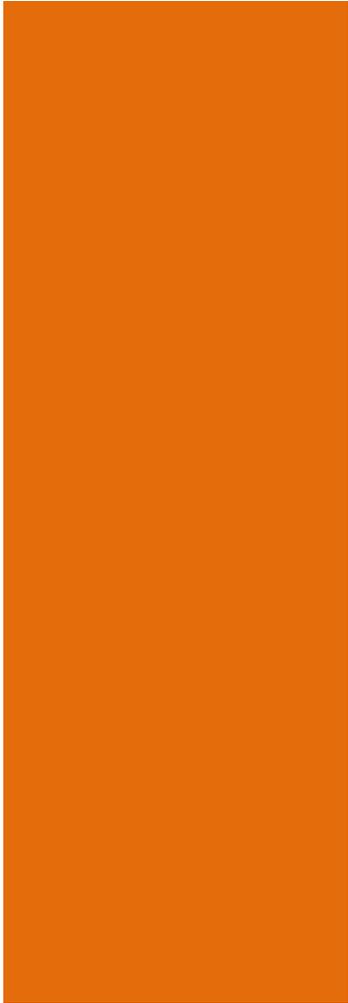
Santos, P.B.T. (2017) O Castro de Segóvia. Estudo monográfico de um sítio arqueológico no alto Alentejo. Dissertação de Doutoramento em História, especialidade de Arqueologia, apresentada à Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa.

Sanz-Mínguez, C. (1997) Los vacceos: cultura y ritos funerarios de un pueblo prerromano del valle medio del Duero: la necrópolis de Las Ruedas Padilla de Duero (Valladolid), Junta de Castilla y León. ISBN 84-7846-713-0

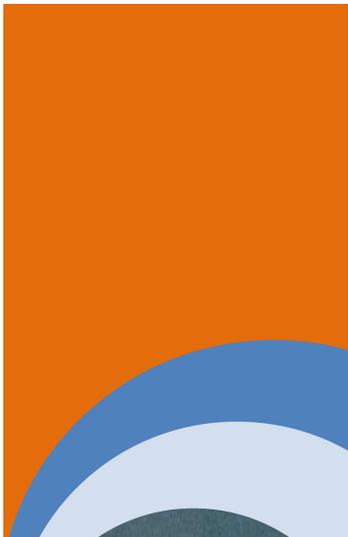
Sanz-Mínguez, C. (2014) Campaña XXIV (2013) de excavaciones arqueológicas en Pintia (Padilla de Duero/Peñafoel). *Vacceas*, anuario 2013, n.7. Valladolid: Universidad, Centro de Estudios Vacceos "Federico Wattenberg".

Tavares da Silva, C. & Soares, J. (2012) Castro de Chibanes (Palmela) do III milénio ao séc. I a.C. *In*: Fernandes, I. C. F. & Santos, M. T. (Coord.), Palmela arqueológica no contexto da região interestuarina Sado-Tejo, Município de Palmela, Palmela, pp. 67-87.





## 4. MÉTODOS



## **Conteúdo:**

- 4.1 O uso das técnicas físico-químicas no estudo de materiais arqueológicos**
- 4.2 Observação em microscópio estereoscópico**
- 4.3 Análise Petrográfica**
- 4.4 Identificação das fases por difração de raios-X (DRX)**
- 4.5 Identificação das fases por espectroscopia Raman**
- 4.6 Análise química *in-situ* por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)**
- 4.7 Análise química por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS)**
- 4.8 Microscopia eletrônica de varrimento e microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS)**
- 4.9 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)**
- 4.10 Métodos estatísticos**
- 4.11 Bibliografia**

### **4.1. O uso das técnicas físico-químicas no estudo de materiais arqueológicos**

No processo de reconstrução da história humana, especialmente no estabelecimento das relações culturais entre diferentes comunidades, o estudo material de cerâmicas arqueológicas é essencial e neste âmbito tem sido desenvolvida uma ampla investigação. Estes estudos têm como objetivo compreender eventos e vivências passadas contribuindo para a compreensão de anteriores dinâmicas de ocupação da região, bem como entender os modos de vida das comunidades, as relações entre os grupos que habitaram a região e o seu desenvolvimento tecnológico.

Para este estudo, torna-se assim imprescindível conhecer estudos semelhantes, nomeadamente sobre materiais semelhantes e/ou contemporâneos na Península Ibérica. Por outro lado, é imprescindível perceber se as metodologias de análise que se propõe usar são as mais adequadas.

Nos últimos anos, tem aumentado o número de publicações onde as ciências físicas e naturais têm contribuído, em estreita colaboração com a arqueologia, para conhecer as sociedades antigas pelo estudo dos seus materiais, numa aproximação genericamente conhecida por Arqueometria. São diversas as publicações onde se encontram descritos métodos experimentais e analíticos aplicados ao estudo material de artefactos, entre as quais podemos salientar microscopia ótica (MO), a análise por ativação neutrónica, a fluorescência de raios-X (FRX), a difração de raios-X (DRX), a espectroscopia Raman, a microscopia eletrónica de varrimento com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS), a espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS), entre outras técnicas.

Os componentes e as fases presentes na microestrutura do material têm características bastante diferenciadas e exigem um número relativamente grande de técnicas complementares para a sua caracterização. Os materiais cerâmicos são predominantemente constituídos por fases cristalinas, mas estes materiais contêm também fases amorfas que também devem ser identificadas e caracterizadas. Além disso, a orientação preferencial das fases e a forma como se dispõem umas relativamente às outras (textura e microtextura) são itens que podem ser interpretados. A aplicação das técnicas anteriormente referidas ao estudo de proveniência de cerâmicas arqueológicas tem permitindo ainda inferir sobre as técnicas de fabrico da cultura material cerâmica. As

## 4 - Métodos

---

tecnologias antigas de manufatura têm sido reconhecidas, frequentemente, por meio das técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento.

Durante a cozedura a pasta sofre alterações microestruturais e de fases que podem ser caracterizadas (Pavia, 2006) com recursos a técnicas analíticas adequadas. As características da cozedura, tais como tempo de cozedura, temperatura máxima, taxa de aquecimento e atmosfera ambiente no decorrer da cozedura, têm sido estudadas, principalmente, por difração de raios-X e espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR).

Por outro lado, a composição química pode ser relacionada com a proveniência das matérias-primas, eventualmente alteradas pelo seu processamento. Os dados composicionais podem ser obtidos por diferentes técnicas e a metodologia escolhida deverá considerar se precisamos da composição química em elementos maiores, menores ou em traço e se é possível recolher amostras.

As técnicas de datação têm um papel de destaque nos estudos arqueológicos por estabelecerem a localização temporal do material em estudo permitindo a atribuição dos horizontes temporais absolutos e espaciais das diversas culturas ceramistas. Entre as técnicas de datação é reconhecida a importância da datação por C-14 e a técnica de datação por termoluminescência (Rice, 2005).

Para a caracterização das amostras em estudo a escolha do método analítico apropriado deve ser efetuada considerando fatores como: o tipo de informação pretendida; a quantidade de amostra disponível e a proporção do(s) constituinte(s) a analisar; a exatidão e a precisão do método analítico; as interferências analíticas assim como o seu controlo; as dificuldades com possíveis contaminações; o tempo necessário para analisar cada amostra; e o custo da análise de cada elemento por amostra. O conhecimento dos princípios dos fenómenos físicos presentes em cada um dos métodos, assim como as vantagens e as limitações de cada um deles é fundamental. De facto, cada um dos métodos possui um campo de aplicabilidade mais ou menos específico, o que permite uma utilização adequada e garante as condições experimentais necessárias para a sua aplicação. De seguida são apresentadas as características gerais dos vários métodos utilizados no decorrer deste estudo.

### 4.2. Observação em microscópio estereoscópico

Na técnica de microscopia ótica estereoscópica a análise do material ocorre pela reflexão da luz incidente na superfície da amostra que se pretende analisar. O contraste de imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas áreas do objeto. O sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e o sistema de lentes, com capacidade de modificar a ampliação. Como o percurso da luz é diferente nas duas oculares, estes equipamentos permitem a construção de uma imagem 3D ampliada. No caso de materiais que são opacos à luz visível, como os metais e a maioria das cerâmicas é possível apenas observar a sua superfície. A prévia preparação da superfície a observar é importante se se pretender uma fratura fresca, mas podem-se fazer observações sem qualquer preparação da amostra. A observação estereoscópica permite obter a análise microestrutural das amostras, mas a ampliação conseguida não permite detetar pequenos detalhes estruturais nem identificar todas as fases presentes, sendo este facto uma das limitações desta técnica. A necessidade de observar, analisar e explicar fenómenos que ocorrem numa escala micrométrica ou submicrométrica exige a aplicação de uma técnica mais adequada, como a microscopia ótica de transmissão ou a microscopia eletrónica de varrimento, que permitem maiores ampliações.

### 4.3. Análise Petrográfica

A análise petrográfica é uma técnica muito usada no estudo de rochas e de materiais arqueológicos como as cerâmicas ou as argamassas. De facto, a cerâmica pode ser “interpretada” como uma rocha sedimentar metamorfozizada. Sendo a aplicação desta técnica aos materiais cerâmicos fundamentada no conceito de materiais cerâmicos como pedra artificial (Rice, 2005). Esta técnica tem auxiliado a arqueologia na resposta sobretudo a questões relacionadas com as fontes de matérias-primas, nomeadamente de desengordurante, mas também, a questões inerentes aos aspetos tecnológicos da cerâmica, como a técnica de fabrico, o tipo de cozedura, a seleção de grãos e a adição de elementos não plásticos (ENP). Estes objetivos são alcançados porque a aplicação da microscopia petrográfica de luz transmitida ao estudo de cerâmicas permite a obtenção de informações sobre a natureza mineralógica dos ENP e das suas proporções, e, por conseguinte, a composição das pastas usadas na sua confeção, assim como das técnicas

## 4 - Métodos

---

de preparação da própria cerâmica. A análise petrográfica de cerâmicas permite ainda visualizar características do material em estudo, como a sua microestrutura; forma e orientação dos grãos; a abundância, associação e distribuição das inclusões presentes; assim como a presença ou não de orientação preferencial de determinados minerais (Rice 2005). Esta análise permite ainda avaliar as características do “coração negro” relativamente à matéria-prima utilizada e ao modo de cozedura do material.

Esta técnica é essencial e constitui um ponto de partida no estudo de proveniência, uma vez que a cerâmica tende a apresentar as mesmas características mineralógicas e granulométricas das matérias-primas usadas. O tipo de barro utilizado na elaboração das cerâmicas determinará as características petrográficas das mesmas e barros com ENP naturais podem fornecer informação sobre a procedência da matéria-prima. No entanto, a manipulação dos barros dificulta, e muitas vezes até impossibilita, a determinação da proveniência da matéria-prima uma vez que provocam a alteração da composição dos ENP naturais presentes que correspondem aos elementos que detêm a maior informação petrográfica. A inclusão de materiais não plásticos à massa cerâmica, é geralmente introduzida intencionalmente para obtenção de melhores condições de secagem e cozedura. De salientar ainda que, a informação obtida da análise petrográfica é com frequência complementada pelos resultados da geoquímica e para inferir sobre a procedência da matéria-prima é imprescindível o conhecimento do ambiente geológico envolvente do sítio arqueológico em estudo.

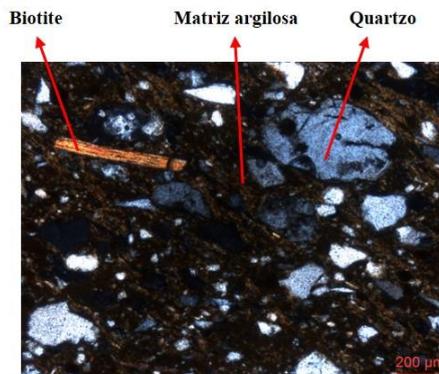
A microscopia petrográfica de luz transmitida baseia-se na interação de um feixe de luz polarizado com uma fina secção da amostra, como uma lâmina delgada de um fragmento de cerâmica, facilitando a análise do comportamento da luz de cada um dos minerais presentes. Os minerais são identificados pelas suas propriedades óticas (Rice, 2005).

O microscópio ótico petrográfico possui dois polarizadores (tradicionalmente designados por nicóis), permitindo a vibração em duas direções perpendiculares, interpostas no caminho do feixe de luz. Um situado abaixo da platina (chamado polarizador) e outro localizado acima desta (o analisador). Em luz natural polarizada (ou nicóis paralelos, só com o polarizador introduzido) podem ser identificados os minerais constituintes do material cerâmico com base em várias propriedades como o pleocroísmo e cor, presença de clivagem e relevo. Sob nicóis cruzados (com inserção do analisador), podem ser caracterizadas propriedades como a birrefringência (e as tintas de interferência), os ângulos extinção e a presença de maclas (Figura 4.1) (Rice, 2005). Pela introdução da

## 4 - Métodos

---

lente frontal do condensador, permitindo luz convergente na amostra e uma lente de Bertrand é possível decidir se os minerais são biaxiais (pertencentes aos sistemas cristalinos triclínico, monoclínico ou ortorrômbico) ou uniaxiais (do sistema trigonal, tetragonal e hexagonal).



**Figura 4. 1** - Exemplo de caracterização petrográfica da pasta cerâmica por análise de lâmina delgada.

©Laboratório HERCULES

### **4.4. Identificação das fases por difração de raios-X (DRX)**

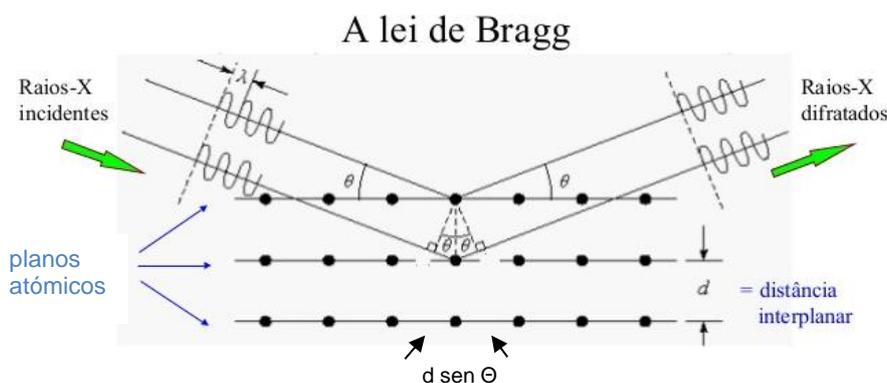
Quanto ao estudo da composição mineralógica de cerâmicas (componente plástica e não-plástica em conjunto), a técnica de difração de raios-X (DRX) permite a caracterização qualitativa e também semiquantitativa de materiais cristalinos presentes em amostras em pó ou em amostras preparadas sob a forma de agregados orientados (Artioli, 2010). A DRX é um método que se baseia na identificação de minerais através da sua estrutura cristalina (Rice, 2005). Das diversas técnicas de caracterização de materiais, a técnica de DRX é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes na amostra podendo fornecer uma identificação mais completa de um material cristalino (mesmo que presente em amostras polifásicas complexas) (Artioli, 2010).

A estrutura cristalina de minerais é uma função do espaçamento e arranjo regular ou periódico dos seus átomos constituintes. Cada mineral tem uma composição e estrutura química única e, portanto, uma estrutura de arranjo atômico exclusiva (Rice 2005). No caso particular das cerâmicas arqueológicas, permite identificar os minerais argilosos associados à matriz e os minerais como ENP ou outras fases que eventualmente se

## 4 - Métodos

formem durante o processo de cozedura ou até durante o período em que os artefactos estiveram enterrados.

No domínio da arqueometria, a DRX é uma técnica indispensável na caracterização dos mais diversos materiais que compõem artefactos arqueológicos como metais, pigmentos e cerâmicas (Artioli, 2010). O desenvolvimento de equipamentos que possuem módulos de microDRX tem contribuído para uma abordagem não invasiva e não destrutiva dos objetos. A microdifração de raios-X ( $\mu$ -DRX) além de permitir a análise diretamente na superfície do objeto permite ainda seleccionar com elevada precisão pequenas áreas, sendo este facto, muito importante na análise de pequenos detalhes em amostras heterogéneas. O fundamento da técnica baseia-se na irradiação do material a estudar com um feixe monocromático de raios-X. Ao incidir num cristal do material, a radiação interage com os átomos presentes e origina o fenómeno de difração, sendo detetada e medida a intensidade dos feixes difratados pelo material a diferentes ângulos (Rice, 2005; Stuart 2007). Os máximos de intensidade dos feixes detetados ocorrem em ângulos discretos, que são característicos da estrutura cristalina do material. A lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin \Theta$ ) traduz uma interferência construtiva, a qual ocorre sempre que a diferença de percurso entre os raios difratados ( $2d \sin \Theta$ ) for igual a um múltiplo inteiro ( $n$ ) do comprimento de onda ( $\lambda$ ) usado, sendo  $\Theta$  o ângulo entre o raio incidente e o plano considerado (Figura 4.2).



**Figura 4. 2** - Esquema da difração na condição de Bragg. A lei de Bragg estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característica para cada fase cristalina).

Adaptado do website <http://pt.slideshare.net/guilhermecuzzuo19/estrutura-cristalina-37503063>, acedido em Outubro de 2016.

A técnica de difração de raios-X mais usada é o método de pós. Nesta metodologia, uma amostra em pó com orientação aleatória de inúmeros cristais garante que algumas das partículas estão orientadas em relação ao feixe de raios-X de forma a ocorrer o fenómeno

## 4 - Métodos

---

de difração. O detetor de raios-X desloca-se num goniómetro circular e conta e regista a intensidade do feixe difratado, numa gama de valores  $2\theta$ . Os dados obtidos são apresentados e interpretados geralmente num difratograma (representação gráfica de intensidade vs.  $2\theta$ ). A identificação das substâncias cristalinas é obtida por comparação dos valores obtidos com os das bases de dados existentes. A identificação pode ser dificultada por sobreposição de picos de difração de diferentes compostos, defeitos cristalinos ou irregularidades na superfície do próprio material que têm consequências nos picos do difratograma (Rice, 2005; Stuart, 2007).

As principais vantagens desta técnica são a simplicidade, a rapidez, a fiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

No caso das cerâmicas, a sua complexidade em termos mineralógicos, frequentemente consistindo num grande número de minerais, incluindo muitas vezes misturas de diferentes argilas, uma variedade de minerais acessórios e a presença de fases de neoformação dificulta a análise por DRX. No entanto, é um dos poucos métodos com potencial para identificar os minerais constituintes das argilas. Por vezes, não é possível identificar minerais argilosos porque as argilas perdem a sua estrutura cristalina a partir de temperaturas de cozedura de 500-600 °C, embora existam evidências de que este processo possa ser reversível. A cerâmica cozida a baixas temperaturas (T inferiores a 800 °C) ou durante um curto período (ou ambos) pode rehidratar durante o enterramento e recuperar a sua estrutura cristalina, permitindo a identificação por DRX dos minerais constituintes das argilas de neoformação. De salientar ainda que, a DRX, não fornece qualquer informação sobre se os minerais estão presentes naturalmente na argila ou se foram adicionados deliberadamente como ENP (Rice, 2005).

### 4.5. Identificação das fases por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise molecular simples e rápida que não requer uma atmosfera controlada nem revestimento da amostra (Pérez & Esteve-Tébar, 2004). A versatilidade, sensibilidade e elevada especificidade molecular desta técnica, assim como a possibilidade da sua aplicação *in-situ*, evitando qualquer dano ao objeto em análise, tornou o seu uso muito popular em estudos históricos e análises arqueométricas (Pérez & Esteve-Tébar, 2004; Smith & Clark, 2004; Clark, 2007; Vandenaabeele *et al.*, 2007; Parras *et al.*, 2009; Ayora-Cañada *et al.*, 2011; Schiavon *et al.*, 2012). A possibilidade de analisar amostras sem a necessidade de qualquer preparação prévia tem-se revelado uma importante vantagem no estudo material de património com esta técnica (Centeno *et al.* 2012). A sua elevada resolução espectral e espacial (Clark, 2007; Parras *et al.*, 2009) é bastante útil na identificação da composição de uma mistura de pigmentos porque permite a análise de grãos individuais e a análise da fina camada de pintura das cerâmicas sem qualquer interferência do substrato (Pérez & Esteve-Tébar, 2004). Esta técnica é particularmente útil quando usada em conjunto com a DRX para a identificação de compostos não cristalinos e foi particularmente útil na identificação de partículas microscópicas de alguns dos pigmentos usados na decoração das cerâmicas em estudo.

A espectroscopia Raman baseia-se no princípio de que as substâncias moleculares vibram quando sujeitas a radiação eletromagnética (Stuart, 2007) com um determinado comprimento de onda. Para que um modo vibracional da molécula possa ser detetado por espectroscopia Raman o feixe de fótons incidente, com energia definida, tem de interagir de um modo muito específico com a molécula ou com grupos de átomos da molécula. Desta interação pode resultar uma colisão elástica na qual os fótons incidentes podem ser dispersos sem alterar a sua energia (dispersão de *Rayleigh*) ou uma colisão inelástica com alteração da energia (dispersão Raman) na qual os fótons dispersos podem possuir energia menor (radiação *Stokes*) ou maior (radiação anti-*Stokes*) que os fótons incidentes (Artioli, 2010).

A intensidade da radiação dispersa e as diferenças de energia entre os fótons dispersos e os fótons incidentes são medidas e representadas num espectro sob a forma de “intensidade relativa vs. desvio do número de onda”. A pesquisa dos picos presentes nas bases de dados ou na literatura de referência, de picos com características idênticas permite identificar a substância ou uma mistura de substâncias na amostra (Smith &

## 4 - Métodos

---

Clark, 2004). O espectro Raman representa assim uma assinatura única da substância, refletindo a sua composição e estrutura moleculares. A qualidade do espectro Raman depende da energia dos fótons do laser, da natureza das moléculas e da matriz envolvente. A associação de um microscópio ao espectrómetro Raman acrescenta imensas vantagens a esta técnica analítica, tendo sido esta técnica usada em diversos estudos de caracterização do património cultural (Burgio & Clark, 2001; Smith & Clark, 2004; Clark, 2007). Neste caso, a amostra é irradiada por um feixe de laser monocromático que, através de um microscópio, é focado num ponto e os fótons resultantes da interação Raman são posteriormente recolhidos pela mesma objetiva do microscópio ótico, selecionados por uma rede de difração e detetados por uma câmara com sensor de dispositivo de carga acoplada (CCD - *charge coupled device*) (Stuart, 2007).

As principais desvantagens da microscopia Raman resultam de fenómenos de fluorescência cujo sinal se pode sobrepor ao sinal de Raman e à possibilidade de aquecimento e conseqüente destruição e/ou degradação das amostras ao usar-se um laser com um feixe muito intenso.

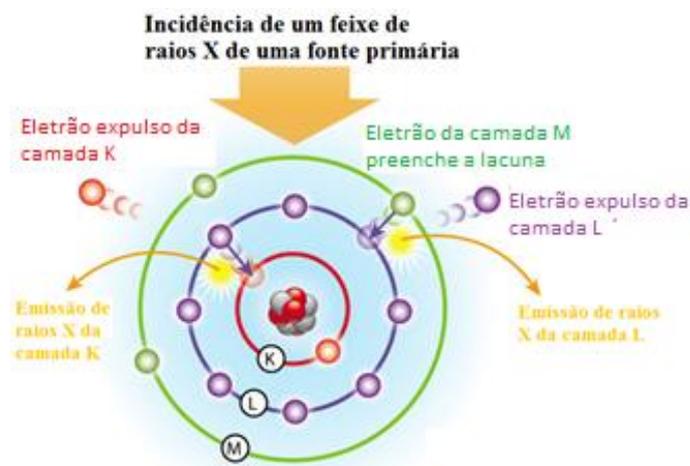
### **4.6. Análise química *in-situ* por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)**

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é um método de análise química elementar que permite obter não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção de cada elemento e a relação de abundância entre os diferentes elementos. Na sua versão portátil, trata-se de uma poderosa técnica não destrutiva que tem sido intensamente utilizada em estudos arqueométricos para investigar a composição elementar de pigmentos (Jadot *et al.*, 2016; Liou, 2015; Attaelmanan & Yousif, 2012; Calza *et al.*, 2007a), objetos cerâmicos (Akyus *et al.*, 2008; Calza *et al.*, 2007a, 2007b) e artefactos metálicos (Bonizzoni *et al.*, 2008; Bottaini *et al.*, 2017), demonstrando ser de grande utilidade no estudo material de objetos de património (Čechák *et al.*, 2007), auxiliando na sua preservação para as gerações futuras.

## 4 - Métodos

No contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a FRX progrediu bastante e é um método que, pela sua eficácia e versatilidade na análise elementar da maioria dos materiais de interesse arqueológico e histórico-artístico, está bem disseminado na comunidade científica. Esta técnica apresenta ainda características específicas por permitir uma rápida análise multielementar, de baixo custo operacional e sem destruição da matriz (Pollard & Heron, 2008).

Na fluorescência de raios-X, usa-se uma fonte que emite um feixe de raios-X primários, de elevada intensidade, que através de efeito fotoelétrico são absorvidos pelos átomos da substância que pretendemos analisar, provocando a sua excitação. Deste modo, os elétrons das camadas mais internas dos átomos são removidos, surgindo uma lacuna. Os átomos ficam excitados, energeticamente instáveis, e para promover a estabilidade ocorre o preenchimento da lacuna eletrónica por elétrons das camadas mais próximas, com mais energia (Figura 4.3). Essa transferência de elétrons produz uma emissão de energia característica de cada elemento, na forma de fotões de raios-X, correspondente à diferença de energia entre as camadas envolvidas no processo. Normalmente as transições eletrónicas  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow L$  ou  $N \rightarrow L$  são as mais usadas em FRX. Assim, os raios-X secundários emitidos são característicos de cada átomo presente na amostra e de intensidade proporcional à sua concentração (Pollard & Heron, 2008).



**Figura 4. 3** - Diagrama esquemático a ilustrar o processo de incidência de um feixe de raios-X na amostra, excitação do átomo e emissão de raios-X característicos.

Adaptado do website [http://en.openei.org/wiki/Hand-held\\_X-Ray\\_Fluorescence\\_\(XRF\)](http://en.openei.org/wiki/Hand-held_X-Ray_Fluorescence_(XRF)), acessido em Outubro de 2016.

## 4 - Métodos

---

As diferenças nos diversos tipos de equipamentos de fluorescência de raios-X baseiam-se em diferentes formas de modificar o feixe primário e de detetar a radiação emitida pela amostra. Os instrumentos mais comuns detetam os raios-X por dispersão de energia (EDS) ou de dispersão de comprimento de onda (WDS). Os instrumentos de EDS ainda podem ser subdivididos em fonte de excitação primária ou com alvo secundário. Frequentemente, sobretudo na determinação dos elementos menores, o feixe primário é ainda alterado através do uso de filtros que permitem monocromatizar a radiação proveniente do tubo. A utilização de filtros provoca alguma perda de intensidade, mas é compensada pela redução da radiação de fundo.

O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada elemento químico, permitindo fazer a sua identificação. Assim, recorrendo a uma tabela de energias, é possível identificar os elementos químicos presentes na amostra.

A terminologia usada para reconhecer os raios-X com diferente energia baseiam-se na designação das camadas de energia entre as quais se dão as transições eletrónicas correspondentes, sendo que, as mais comuns são a notação IUPAC e a notação de *Siegbahn*. As letras K, L, M e N dizem respeito à camada com a lacuna original, o subíndice grego ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) denota qual a camada energética superior envolvida na transição e o subíndice numérico indica um subnível dentro dessa camada energética superior.

Esta técnica apresenta limitações relativamente à baixa sensibilidade analítica na deteção de elementos com número atómico baixo (como H, C, O, Na) devido ao reduzido rendimento de fluorescência e à absorção de raios-X pela atmosfera. Os melhores resultados são obtidos para elementos com números atómicos iguais ou superiores ao enxofre ( $Z=16$ ). Mas existem equipamentos que usam condições como filtros para melhorar a eficiência nos elementos leves e câmaras de vácuo para auxiliar na deteção dos mesmos elementos, permitindo assim uma análise multielementar desde, pelo menos, o sódio ( $Z=11$ ) até ao urânio ( $Z=92$ ). A sensibilidade analítica desta técnica é também influenciada pelo material em estudo pois a topografia da superfície em análise assim como a posição e orientação do objeto relativamente à fonte de radiação e ao detetor são fatores a considerar.

Aquando da necessidade da realização de análises científicas em obras de arte e artefactos pertencentes ao acervo de museus são várias as dificuldades encontradas, nomeadamente relativas à remoção das obras até um laboratório, que incluem as dimensões das mesmas, além da segurança e infraestruturas necessárias para o

## 4 - Métodos

---

transporte. Em outros casos, as obras encontram-se em exposição e não podem ser removidas das galerias. Portanto, a utilização de um sistema portátil é fundamental nestes casos, permitindo que as análises sejam realizadas no próprio local onde a obra se encontra exposta (análises *in situ*), sem necessidade de transportar as peças a um laboratório, e em qualquer tipo de objeto, independentemente das suas dimensões. Uma grande vantagem desta técnica, usando um equipamento portátil, reside no facto de se tratar de uma técnica não invasiva, o equipamento não chega a tocar as regiões analisadas e não é causado qualquer dano às obras uma vez que não existe a necessidade de retirar amostras.

Na análise de cerâmicas arqueológicas, esta técnica permite identificar a composição elementar da pasta, auxiliando na determinação das fontes de matéria-prima utilizada na fabricação das mesmas. A utilização desta metodologia depende da disponibilidade de informação sobre a distribuição dos materiais geológicos e sobre as condições geológicas em que se formaram. A sua composição elementar parece ser pouco afetada pela cozedura das cerâmicas, mas o investigador deve estar atento a possíveis misturas de matérias-primas com diferentes proveniências. Para a avaliação da proveniência considera-se que objetos produzidos a partir de uma argila específica apresentarão uma composição química semelhante entre si, diferindo em relação a outros que sejam produzidos a partir de uma argila diferente (Hein *et al.*, 2004; Calza *et al.*, 2007b). A aplicação da análise estatística multivariada aos resultados obtidos permite estabelecer similaridades ou diferenças entre grandes grupos de amostras, de forma a caracterizar a sua procedência e/ou grupos de produção.

### **4.7. Análise química por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS)**

A espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS) é uma técnica multielementar, rápida, precisa e exata para a quantificação de elementos traço, menores e maiores, após diluição, em amostras líquidas e em amostras sólidas, após digestão. Acoplada a uma Ablação Laser permite a análise direta de microdomínios, de amostras sólidas, com elevada resolução espacial (até 4  $\mu\text{m}$ ). O uso desta técnica viabiliza a análise

## 4 - Métodos

---

em simultâneo de mais de 40 elementos numa amostra e permite ainda determinar razões isotópicas de amostras arqueológicas (Pollard & Heron, 2008).

O sistema de introdução da amostra no ICP-MS é constituído por uma bomba peristáltica, um nebulizador e uma câmara de nebulização. Por ação da bomba peristáltica, que assegura um fluxo constante, a amostra é introduzida no nebulizador. No nebulizador, a solução líquida, por intermédio de um gás (geralmente argon), é convertida num aerossol. Na câmara de nebulização, as partículas pequenas de aerossol são transferidas para o plasma por intermédio do gás de arraste, o argon, e as partículas de maior dimensão são drenadas para o esgoto.

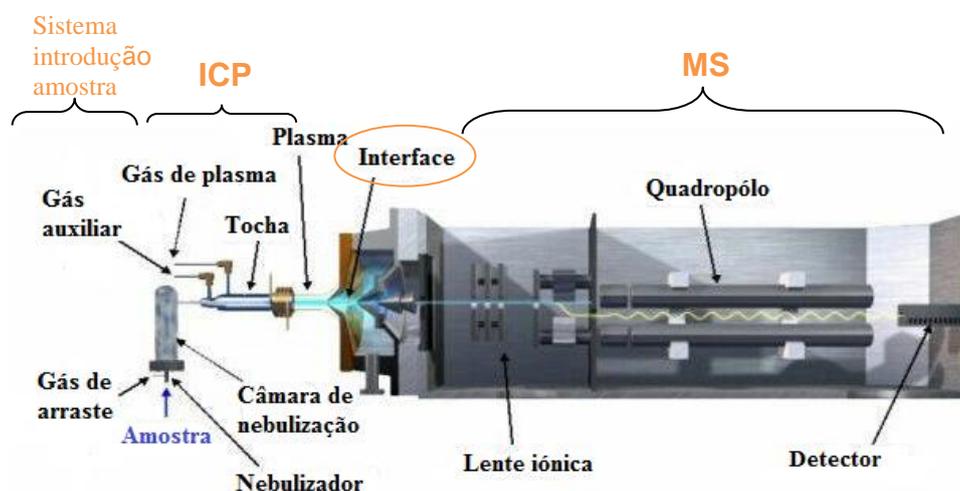
O gerador de altas frequências, utilizado para formar indutivamente o plasma, cria campos eletromagnéticos (onde o argon flui) induzidos por uma espiral de cobre (bobine de indução) que se encontra enrolada em torno de três tubos concêntricos, geralmente de quartzo, que constituem a tocha. O plasma corresponde a um gás inerte ionizado que se encontra a uma temperatura muito elevada (podendo atingir ~ 10000 K), sendo um meio altamente energético que assegura a passagem das amostras líquidas ao estado de plasma. A temperatura elevada do plasma proporciona uma atomização e ionização eficiente. O plasma apresenta uma configuração toroidal permitindo uma elevada sensibilidade analítica. Uma vez inserida no centro do plasma, a amostra é vaporizada, atomizada e ionizada (Pollard & Heron, 2008).

Entre o plasma de acoplamento indutivo (ICP) e o espectrómetro de massa (MS) existe uma interface apropriada que tem como função extrair uma fração representativa dos iões produzidos no plasma, neste processo são eliminadas partículas, carregadas negativamente, não-carregadas e fotões. Esta interface permeia também a zona de ionização que se encontra à pressão atmosférica e onde a temperatura é muito elevada, para o espectrómetro de massa, que se encontra sob reduzida pressão e à temperatura ambiente.

O espectrómetro de massa atua como um filtro de massas separando esses iões através da sua razão massa/carga. Existem vários tipos de espectrómetros de massa, cada um possui características e vantagens específicas. Os três tipos mais comuns de analisadores de massa são: *high-resolution double-focusing sector-field*; *time-of-flight* (TOF); e o quadrupolo, que é o tipo mais usado em ICP-MS. O funcionamento dos diversos analisadores de massa é distinto, mas a função é a mesma, permitir que os iões cheguem ao detetor, eliminando todos os iões não solicitados ou interferentes. Finalmente, os iões

## 4 - Métodos

saem do espectrômetro de massa e atingem a superfície do detetor gerando um sinal eletrônico mensurável (Figura 4.4) (Pollard & Heron, 2008).



**Figura 4. 4** - Diagrama esquemático da configuração do equipamento ICP-MS  
Adaptado do website <http://eecelabs.seas.wustl.edu/ICP-MS.aspx>, acessado em Outubro de 2016.

As principais vantagens do ICP-MS são (1) a diminuição dos limites de detecção e quantificação (possibilidade de obtenção de resultados na ordem dos ppt (ng/L) da generalidade dos elementos químicos), (2) a diminuição do tempo de análise por amostra e (3) a análise de vários isótopos em simultâneo.

A elevada sensibilidade desta técnica exige especial cuidado quer na manipulação de amostras quer na preparação das soluções padrão. As exigências relativamente ao sucesso de análise aumentam os custos dos materiais e de reagentes associados a esta técnica. As soluções “stock” dos elementos a analisar devem possuir um elevado grau de pureza, devem usar-se ácidos ultrapuros e água desionizada ultrapura de grau 1 (resistividade >18 M $\Omega$ -cm) na preparação das soluções. O material corrente de laboratório usado em ICP-MS deve ser de fluoropolímero inerte (PFA), material específico para análise de elementos traço e com boa estabilidade térmica e química. A introdução de amostras requer por vezes pré-tratamento das amostras, como filtração, dissolução, digestão ou fusão das mesmas, com especial cuidado para evitar contaminações.

Na técnica de ICP-MS podem ocorrer interferências não espectrais e espectrais. As interferências não espectrais estão relacionadas com efeitos da matriz, sendo variáveis de caso para caso. Estas interferências podem alterar a eficiência no transporte ou na nebulização da amostra, resultado de propriedades físicas da amostra (viscosidade,

## 4 - Métodos

---

volatilidade ou tensão superficial), provocando um aumento ou diminuição da quantidade de amostra no plasma. As interferências espectrais, classificadas em interferências poliatômicas e interferências isobáricas, são causadas por íons atômicos e poliatômicos com a mesma razão  $m/z$  do analito de interesse, aumentando o verdadeiro sinal do analito ou até o mascarando. No caso das interferências poliatômicas temos a recombinação dos analitos com componentes da matriz (e também da água e ácidos usados na dissolução e diluição das amostras), do plasma ou do próprio ambiente. Assim, o argônio pode-se recombinar com outros analitos ou espécies provenientes da matriz interferindo em diversas razões  $m/z$  (May & Wiedmeyer 1998). Dependendo da matriz e da forma de preparação de algumas amostras podem surgir interferências poliatômicas em cátions como  $^{75}\text{As}^+$  (ex:  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ ),  $^{80}\text{Se}^+$  (ex:  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ ),  $^{56}\text{Fe}^+$  (eg.  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ;  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ ;  $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$ ;  $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$  e  $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$ ), causadas por íons poliatômicos com igual razão massa/carga que os analitos em interesse (May & Wiedmeyer, 1998).

A interferência isobárica verifica-se quando na razão  $m/z$  do isótopo a ser analisado existir um isótopo de outro analito, estando ambos os isótopos presentes na mesma massa (ex:  $^{114}\text{Sn}^+$  com  $^{114}\text{Cd}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$  com  $^{40}\text{Ca}^+$ ).

De forma a ultrapassar estas interferências pode ser monitorizado um isótopo alternativo, à exceção do  $\text{As}^+$  que é um elemento monoisotópico. Quando não existe alternativa podem ser aplicadas equações matemáticas de correção elementares. O uso de equações complica-se no caso de matrizes que apresentam elevadas concentrações de interferentes. No entanto, atualmente os modelos de ICP-MS são mais eficientes e a maioria apresenta uma célula de colisão/reação (*collision/reaction cell* - CRC) que permite eliminar ou reduzir a maioria das possíveis interferências espectrais. Trata-se de um componente instrumental que pode operar no modo de colisão ou reação, dependendo do gás usado. No modo de colisão, com a introdução de um gás inerte (He) é possível reduzir seletivamente as interferências poliatômicas com base no seu tamanho. O modo de reação pode remover algumas interferências e são usados gases reativos (p.ex:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) que desencadeiam reações de transferência de carga, transferência de próton ou oxidação. Nos equipamentos esta célula encontra-se na região de vácuo, no caso de *single* quadroplo localiza-se antes do analisador de massa, mas no caso do triplo quadropolo localiza-se entre dois analisadores de massa, aumentando a eficiência e seletividade do equipamento.

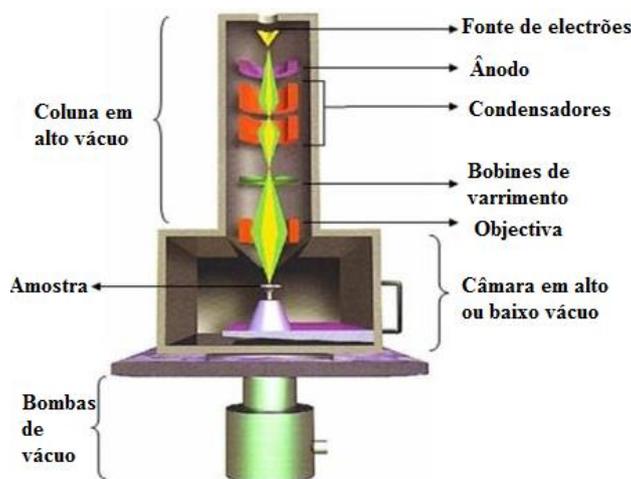
### **4.8. Microscopia eletrônica de varrimento e microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS)**

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) produz imagens da amostra com elevada ampliação e resolução. Quando acoplada com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) permite a microanálise dos materiais em estudo ou a produção de mapas composicionais. A caracterização química microestrutural é uma das aplicações mais importantes desta técnica podendo obter-se informação sobre o *fabric* (textura), análise pontual e o mapeamento elementar que mostra a distribuição espacial dos elementos químicos na área analisada.

O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de elétrons de elevada energia, geralmente gerados a partir de um filamento de tungstênio, num ponto da superfície da amostra alvo, o qual interage com os átomos da amostra. As amostras são varridas sequencialmente por um feixe de elétrons que é focado com precisão por um sistema de lentes eletromagnéticas. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pelo varrimento do feixe sobre a amostra (Figura 4.5). Como resultado desta interação são emitidos uma série de sinais, nomeadamente elétrons secundários (SE), elétrons retrodifundidos (BSE), raios-X característicos e elétrons Auger. Estes sinais são captados por diferentes detetores posicionados estrategicamente numa câmara de pressão atmosférica controlada. A recolha dos diferentes tipos de sinais emitidos irá fornecer informações sobre as características da amostra (e.g. topografia superficial, textura, composição química) (Creagh & Bradley, 2000; Janssens & Van Grieken, 2004; Stuart, 2007). Quando o feixe de elétrons varre a superfície da amostra o sistema de deteção regista os diferentes sinais. Os de maior interesse no estudo de cerâmicas antigas são os raios-X característicos e os elétrons secundários e retrodifundidos. Os elétrons secundários (SE - Secondary Electrons), de baixa energia, são emitidos pelas orbitais mais externas dos átomos da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, com boa diferenciação da topografia da amostra, como a sua morfologia e textura. Os elétrons retrodifundidos (BSE - BackScattering Electrons) são elétrons do feixe incidente, parcialmente retrodifundidos na amostra. São partículas com maior energia que

## 4 - Métodos

penetraram na amostra perdendo uma fração da sua energia. Como a eficiência da retrodifusão depende do número atômico médio da amostra, estes elétrons fornecem imagem característica da variação de composição, apesar de com menor resolução do que as imagens produzidas pelos elétrons secundários. A imagem obtida através dos BSE permite assim a distinção de fases com composição química diferente, realçando os elementos com peso atômico elevado, que aparecem na imagem com tonalidade mais clara (*i.e.* com mais retrodifusão de elétrons), dos elementos com peso atômico baixo que surgem escuros (Pollard & Heron, 2008).

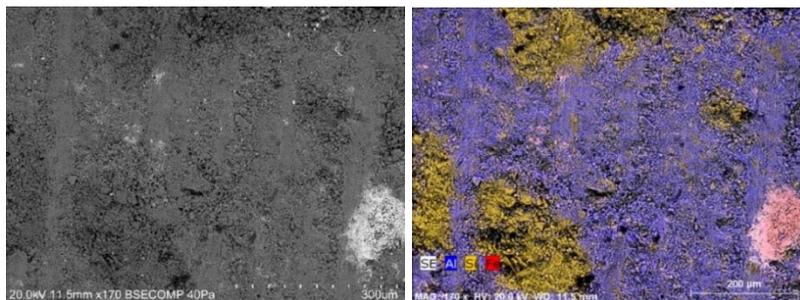


**Figura 4.5** - Desenho esquemático da coluna do microscópio eletrônico de varrimento. Adaptado do website <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>, acessado em Outubro de 2016.

A conjugação das técnicas de SEM e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) além de permitir obter imagens de alta resolução e ampliação, possibilita a identificação dos elementos químicos presentes, a sua quantificação e a obtenção de mapas de composição elementar (Figura 4.6) (Creagh & Bradley, 2000). Os raios-X secundários emitidos pelos átomos da amostra, à semelhança na espectrometria de FRX, são detetados pelo sistema EDS (Pollard & Heron, 2008). Resultam da expulsão de elétrons de orbitais internas, mas agora por interferência dos elétrons emitidos sobre a amostra, e do seu preenchimento por transições eletrônicas a partir de orbitais mais externas. Assim, cada elemento químico presente na amostra analisada gera um conjunto de picos característicos num espectro, permitindo a determinação qualitativa e quantitativa de todos os elementos presentes.

## 4 - Métodos

---



**Figura 4. 6** - Imagem BSE e mapa SEM-EDS com a distribuição espacial dos elementos, amostra (3) de cerâmica de paredes finas de *Emerita Augusta* (Mérida).  
©Laboratório HERCULES

Para a obtenção de uma boa caracterização por SEM-EDS as amostras devem ser estáveis, física e quimicamente, nas condições de observação/interação, incluindo em vácuo (Pollard & Heron, 2008) e apresentar boa condutividade elétrica superficial, ou a acumulação de carga impedirá que o feixe se concentre na amostra. No passado, a única forma de evitar o excesso de carga nas amostras isolantes era metalizar a amostra, através da aplicação de um revestimento ultrafino condutor, como por exemplo, de Au ou C. Em determinados equipamentos recentes, o excesso de carga é eliminado pela existência de algum ar na câmara que conduz eletricidade, podendo a observação e a análise da amostra ser realizada sob condições de baixo vácuo. Desta forma, estes equipamentos funcionam em condições de pressão variável (PV-SEM-EDS) permitindo a análise direta do objeto, mesmo que este não seja condutor, sem metalização. Isto é possível porque a atmosfera na câmara assegura que existem iões suficientes na vizinhança da amostra para neutralizar a acumulação de carga (Pollard & Heron, 2008).

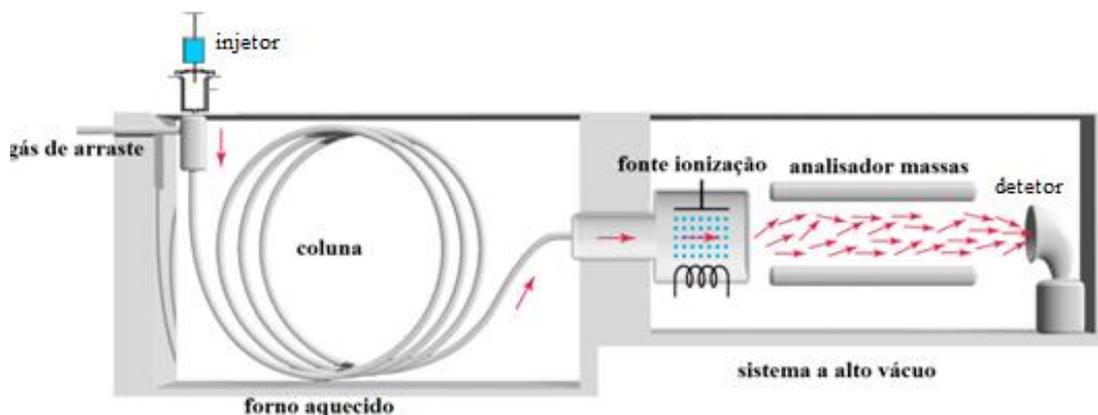
Apesar de geralmente serem analisadas microamostras, alguns instrumentos modernos possuem câmaras de amostras de maior dimensão. Deste modo, é possível colocar diretamente no interior da câmara o objeto em estudo, não sendo necessário recolher amostra, tornando a aplicação desta técnica, nestes casos, uma análise não destrutiva. As características referidas tornam a técnica SEM-EDS, do ponto de vista arqueométrico, uma excelente e indispensável técnica no estudo material de muitos objetos arqueológicos, permitindo a sua análise sem provocar qualquer dano e alteração ao artefacto. Por exemplo, na caracterização da decoração executada sob a forma de pintura aplicada na superfície das cerâmicas arqueológicas, a análise por SEM-EDS permite observar de forma não-intrusiva a morfologia da camada de pintura e da pasta. Assim como caracterizar, do ponto de vista químico, os pigmentos usados para decorar a peça cerâmica.

### 4.9. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) combina duas poderosas técnicas. Esta técnica permite a identificação de uma ampla gama de biomarcadores remanescentes em amostras arqueológicas sendo muito usada na identificação de resíduos orgânicos como resinas, óleos vegetais, gorduras e ceras, em cerâmicas arqueológicas e respetivos produtos de degradação (Colombini & Modugno, 2009; Evershed *et al.*, 2001). A cromatografia gasosa permite a separação de analitos ao longo do tempo e a espectrometria de massa fornece informação sobre a estrutura de cada composto separado.

Na cromatografia gasosa, a amostra, contendo uma mistura de compostos orgânicos, é transportada através da fase estacionária por um fluxo de fase móvel (composta por um gás inerte, também designado de gás de arraste) que se move através de uma coluna capilar aquecida. A taxa de fluxo da fase móvel deve ser controlada com precisão para obtenção de reprodutibilidade. Os componentes são separados na coluna, de acordo com a sua distribuição entre a fase móvel e a fase estacionária, dependendo a ordem de eluição também do ponto de ebulição e polaridade dos analitos. De um modo geral, analitos não-polares são mais facilmente separados por uma fase estacionária não-polar, enquanto os analitos polares são mais facilmente separados por uma fase estacionária polar. Os compostos separados saem da coluna a diferentes tempos (tempo de retenção) e são detetados por dispositivos específicos produzindo um cromatograma. O tempo de retenção depende de vários fatores como a combinação da fase estacionária e móvel, da temperatura do sistema, do comprimento da coluna e do caudal da fase móvel. A seleção cuidadosa destas variáveis permite a separação de misturas complexas. As moléculas são ionizadas na coluna cromatográfica capilar que é diretamente inserida na fonte de ionização do espectrómetro de massa (Pollard & Heron, 2008). As fontes de ionização mais comuns são as interfaces de impacto eletrónico (EI) e ionização química (CI). As moléculas ionizadas são depois conduzidas para o analisador, que separa os iões pela sua razão massa/carga ( $m/z$ ) que são depois detetados (Figura 4.7). Os analisadores mais comuns são o quadrupolo e o *ion trap*.

## 4 - Métodos



**Figura 4. 7** - Diagrama esquemático de um sistema GC-MS.

Adaptado do website <https://orgspectroscopyint.blogspot.pt/2014/11/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc.html>, acedido em Outubro de 2016.

O espectro de massa traduz a abundância relativa de cada ião em função da  $m/z$ , fornecendo informação qualitativa que pode ser usada para identificar o composto em si. Os espectros de massa obtidos podem ser comparados automaticamente com os espectros existentes em bases de dados, utilizando para tal programas informáticos que facilitam a identificação dos compostos (Colombini & Modugno, 2009).

As técnicas de cromatografia gasosa envolvem a análise de compostos voláteis pelo que os compostos a separar devem ser adequadamente voláteis e termicamente estáveis, sendo importante proceder a tratamentos da amostra baseados em reações químicas ou por pirólise, que garantam a volatilidade dos compostos a analisar (Pollard & Heron, 2008). A análise por GC-MS na pesquisa de resíduos orgânicos em cerâmicas envolve uma reação química de derivatização prévia dos compostos não voláteis, sendo as mais comuns as reações de esterificação, acilação ou sililação dos grupos acídicos e dos álcoois polares. Os agentes de derivatização mais utilizados são o hidróxido de tetrametilamónio (TMAH), o hidróxido de *m*-(trifluorometil)feniltrimetilamonio (TMTFTH), o hexametildisilozano (HMDS) e o *N,O*-Bis-(trimetilsilil)trifluoro-acetamida (BSTFA) (Colombini & Modugno, 2009). Como esta técnica requer preparação da amostra e a destruição da mesma por meio de tratamento químico, não pode ser recuperada e usada em análises posteriores.

### 4.10. Métodos estatísticos

O crescente avanço das técnicas analíticas multielementares nos estudos arqueométricos tem também contribuído para o aumento significativo da quantidade de dados gerados em estudos composicionais. Esta grande massa de informação deve ser processada antes de ser transformada em conhecimento. De modo a interpretar os resultados obtidos por meio das diferentes técnicas analíticas modernas torna-se assim necessário o uso de métodos estatísticos cada vez mais sofisticados, tais como a análise estatística multivariada, que utiliza simultaneamente todas as variáveis na interpretação do conjunto de dados obtidos. De um modo geral, estas técnicas consideram que cada amostra analisada pode ser representada como um ponto no espaço multidimensional, onde, cada dimensão desse hiperespaço corresponde a eixos determinados pelas composições químicas das amostras. O agrupamento das amostras, conforme a sua similaridade química, irá gerar nuvens de pontos de acordo com alguns critérios estatísticos.

Têm sido utilizados vários métodos estatísticos para a análise de dados composicionais, como análise de componentes principais (PCA), análise de conglomerados (CA) e diversos filtros baseados na distância Mahalanobis (Mommensen, 2001; Santos *et al.*, 2006), apresentando cada um deles vantagens e desvantagens em relação ao tipo de padronização, aos valores perdidos e às amostras aberrantes. A análise multivariada requer um exame preliminar dos dados em virtude da influência de outliers (valores estranhos ao conjunto). Desta forma, uma análise exploratória dos dados é de extrema importância e relevante com o intuito de que o método selecionado para agrupamento seja robusto, possibilitando contornar as dificuldades encontradas durante os processos de agrupamentos das amostras.

A análise multivariada de componentes principais (PCA) permite avaliar o comportamento de variação conjunta das variáveis em estudo e é uma técnica usada vulgarmente em estudos de composição de cerâmicas. Além de reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados não faz suposições sobre o número de grupos no conjunto de dados.

### 4.11. Bibliografia

Akyus, S., Akyus, T., Basaran, S., Bolcal, C. & Gulec, A. (2008) Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. *Vibrational Spectroscopy* 48, pp. 276-280.

Artioli, G. (2010) *Scientific methods and cultural heritage. An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science.* Oxford University Press Inc., New York.

Attaelmanan, A.G. & Yousif, E.A. (2012) EDXRF analysis of pigment used for the decoration of Mleiha pottery. *Journak of Archaeological Science* 39, pp. 2231-2237.

Ayora-Cañada, M.J., Domínguez-Arranz, A. & Dominguez-Vidal, A. (2011) Raman Microspectroscopic study of Iberian pottery from the La Vispesa archaeological site, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 43, pp. 317-322.

Bottaini, C., Vilaça, R., Montero-Ruiz, I., Mirão, J. & Candeias, A. (2017) Archaeometric contribution to the interpretation of the Late Bronze age “hoard” from Porto do Concelho (Mação, Central Portugal) *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, v.17 (1), pp. 217-231.

Bonizzoni, L., Galli, A. & Poldi, G. (2008) In situ EDXRF analyses on Renaissance plaquettes and indoor bronzes patina problems and provenance clues. *X-Ray Spectrom.*, 37, pp. 388-394.

Burgio, L. & Clark, R.J.H. (2001) Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta, Part A* 57, pp. 1491-1521.

Centeno, S.A., Williams, V.I., Little, N.C. and Speakman, R.J. (2012) Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF. *Vibrational Spectroscopy* 58, pp. 119-124.

Calza, C., Anjos, M. J., Bueno, M.I.M.S., Souza, S.M., Brancaglioni Jr., A., Lima, T.A. & Lopes, R.T. (2007a) XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from the sarcophagus cartonage of an Egyptian mummy, *X-Ray Spectrometry* 36, pp. 348-354.

Calza, C., Anjos, M. J., Bueno, M.I.M.S., Lima, T.A. & Lopes, R.T. (2007b) EDXRF analysis of Marajoara pubic covers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 263, pp. 245-248.

Čechák, T., Hložek, M., Musílek, L. & Trojek (2007) X-ray fluorescence in investigation of archaeological finds T. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 26, pp. 54–57.

## 4 - Métodos

---

Clark, R.J.H. (2007) Raman microscopy as a structural and analytical tool in the fields of art and archaeology. *Journal of Molecular Structure* 834–836, pp. 74–80.

Colombini, M. P. & Modugno, F. (2009) Organic materials in art and archaeology. *In: Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, M. P. Colombini and F. Modugno (eds.), John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, pp. 3-36.

Creagh, D.C. & Bradley, D.A. (2000) *Radiation in Art and Archeometry*. Elsevier Science.

Evershed, R. P., Dudd, S. N., Lockheart, M. J. & Jim, S. (2001) Lipids in archaeology. *In: Handbook of Archaeological Sciences*, D. R. Brothwell and A. M Pollard (eds.), Wiley, Chichester, pp. 331-349.

Hein, A., Day, P. M. & Ontiveros, M. A. C. (2004) Red clays from Central and Eastern Crete: geochemical and mineralogical properties in view of provenance studies on ancient ceramics, *Applied Clay Science* 24, pp. 245-255.

Jadot, E., Schiavon, N. & Manso, M. (2016) The ceramics of Malpaís of Zacapu, Michoacán, Mexico, during the Early and Middle Postclassic periods (900–1450 AD): Micro-chemical characterization of surface paintings. *Spectrochimica Acta Part B* 119, pp. 10–16.

Janssens, K. & Van Grieken, R. (2004) *Non-destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials*, Elsevier, Volume XLII.

Liou, Y.S. (2015) Multi-technique study of archaeological cordmarked wares decorated with red coatings from Taiwan. *J. Raman Spectrosc.* 46, pp.133-140.

May, T.W. & Wiedmeyer, R.H. (1998) A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, vol.19(5), pp.

Mommseen, H. (2001) Provenance determination of pottery by trace elements analysis.: Problems, solutions and applications. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247 (3), pp. 657-662.

Parras, D., Vandenabeele, P., Sánchez, A., Montejo, M., Moens, L. & Ramos, N. (2009) Micro-Raman spectroscopy of decorated pottery from the Iberian archaeological site of Puente Tablas (Jaén, Spain, 7th-4th century B.C.). *Journal of Raman Spectroscopy* 41, 68-73.

Pavia, S. (2006) The determination of brick provenance and technology using analytical techniques from the physical sciences. *Archaeometry* 48, pp. 201-218.

Pérez, J.M. & Esteve-Tébar, R. (2004) Pigment identification in Greek pottery by Raman microspectroscopy. *Archeometry* 46, pp. 607-614.

## 4 - Métodos

---

Pollard, A. M. & Heron, C. (2008) *Archaeological Chemistry*. Chapter 1 The development of archaeological chemistry. (second ed.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Rice, P. M. (2005) *Pottery analysis: A Sourcebook*. Second Edition University of Chicago Press.

Santos, J-O., Munita, C.S., Valério, M.E.G., Vergne, C. & Oliveira, P.M.S. (2006) Determination of trace elements in archaeological ceramics and application of Kernel Density Estimates: Implications for the definition of production locations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 269 (2), pp. 441–445.

Schiavon, N., Candeias, A., Ferreira, T., Da Conceição Lopes, M., Carneiro, A., Calligaro, T. & Mirao, J.P. (2012) A combined multi-analytical approach for the study of Roman Glass from Southwest Iberia: Synchrotron  $\mu$ -XRF, external-PIXE/PIGE and VP-BSEM-EDS., *Archaeometry* 54 (6), pp. 974–996.

Smith, G.D. & Clark, R.J.H. (2004) Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science*, 31(8), pp. 1137-1160.

Stuart, B. H. (2007) *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Vandenabeele, P., Edwards, H.G.M., Moens, L. (2007) A decade of Raman spectroscopy in art and archaeology. *Chemical Reviews* 107 (3), pp. 675-686.

<http://pt.slideshare.net/guilhermecuzzuol9/estrutura-cristalina-37503063>, acessado em Outubro de 2016.

<http://pt.slideshare.net/guilhermecuzzuol9/estrutura-cristalina-37503063>, acessado em Outubro de 2016.

[http://en.openei.org/wiki/Hand-held\\_X-Ray\\_Fluorescence\\_\(XRF\)](http://en.openei.org/wiki/Hand-held_X-Ray_Fluorescence_(XRF)), acessado em Outubro de 2016.

<http://eecelabs.seas.wustl.edu/ICP-MS.aspx>, acessado em Outubro de 2016.

<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>, acessado em Outubro de 2016.

<https://orgspectroscopyint.blogspot.pt/2014/11/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc.tml>, acessado em Outubro de 2016.

## 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



## **Conteúdo:**

- 5.1 Triagem, inventário e amostragem**
- 5.2 Preparação das amostras**
  - 5.2.1. Preparação de lâminas delgadas**
  - 5.2.2. Preparação de superfícies polidas**
  - 5.2.3. Pulverização de amostras**
- 5.3 Observação em microscópio estereoscópico**
- 5.4 Análise petrográfica**
- 5.5 Identificação das fases por difração de raios-X (DRX)**
  - 5.5.1 Método dos pós**
  - 5.5.2 Preparação de lâminas de argilas orientadas**
    - 5.5.2.1 Tratamento orgânico de argilas orientadas**
    - 5.5.2.2 Tratamento térmico de argilas orientadas**
  - 5.5.3  $\mu$ DRX diretamente nos fragmentos sobre fragmentos cerâmicos**
- 5.6 Identificação das fases por espectroscopia Raman**
- 5.7 Análise química *in-situ* por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)**
- 5.8 Análise química por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS)**
- 5.9 Microscopia eletrônica de varrimento e microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS)**
- 5.10 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)**
- 5.11 Bibliografia**

## 5 – Procedimento Experimental

---

O estudo material das cerâmicas arqueológicas pertencentes ao Depósito Votivo de Garvão iniciou-se com uma avaliação global das cerâmicas melhor conservadas. As peças completas ou quase completas, modeladas manualmente e elaboradas a torno, são especialmente importantes porque permitem reavaliar e alterar as tipologias anteriormente definidas por Beirão *et al.* (1985), apresentadas no Capítulo 3 (Componente Artefactual). Foram recolhidos fragmentos de peças com tipologia conhecida, correspondentes aos dois fabricos e às diferentes tipologias, assim definidas. A metodologia de caracterização química, mineralógica e microtextural de cerâmicas, usada neste estudo envolveu o uso de várias técnicas como a microscopia ótica (MO), difração de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS), espectroscopia Raman e espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS). Deve-se destacar que estas técnicas são complementares e cada uma delas tem o seu campo específico de aplicação e as suas limitações.

A identificação das fases cristalinas foi efetuada por DRX. Esta técnica permite um estudo global das fases presentes e é especialmente importante no estudo das fases em granulometrias finas, como argilas. No entanto, não fornece qualquer informação sobre fases amorfas ou sobre a distribuição e associação das fases mineralógicas. A microscopia Raman foi particularmente útil na identificação de componentes amorfos. A quantidade, tamanho, morfologia e distribuição das fases dos elementos não plásticos (ENP) foi estudada com auxílio de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Esta última técnica, acoplada a um espectrómetro de raios-X de energia dispersiva (SEM-EDS), permite analisar quimicamente cada fase individual. A composição química foi extensamente avaliada por FRX *in-situ*. O uso desta técnica não provoca qualquer dano nas peças, mas os resultados são apenas semiquantitativos. Por outro lado, os dados de ICP-MS exigem a digestão da amostra, mas são precisos e totalmente quantitativos.

A presença de compostos orgânicos foi avaliada em alguns recipientes recorrendo à técnica analítica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), a qual permite a separação de compostos orgânicos presentes no extrato cerâmico e posterior avaliação dos produtos que poderão ter estado em contacto com a cerâmica.

### 5.1. Triagem, inventário e amostragem

O estudo do abundante espólio cerâmico presente no depósito de Garvão pretendeu contribuir para a compreensão das vivências materiais do quotidiano e também reforçar o conhecimento geral da olaria, no Sudoeste da Península Ibérica, durante a II Idade do Ferro.

A amostragem mostrou-se uma fase de trabalho complexa devido à grande abundância de materiais. Perante esta situação e de forma a estudar o acervo reunido optou-se por realizar, em simultâneo, a triagem e o inventário da generalidade dos exemplares, de modo a permitir a amostragem de materiais com interesse para o estudo.

A triagem das peças a estudar foi um processo difícil e moroso já que o material se encontrava acondicionado em caixas com as referências antigas e sem a existência de um inventário atualizado e de fácil acesso. Assim, surgiu a necessidade de se rever o inventário com o registo das peças e algumas das suas características. Este processo foi efetuado em colaboração com a equipa do Centro de Arqueologia Caetano de Mello Beirão (CACMB) e apoiado pela Dr.<sup>a</sup> Françoise Mayet. A par da metodologia adotada, a componente de desenho arqueológico foi desenvolvida pela Dr.<sup>a</sup> Françoise Mayet. O processo permitiu a familiarização com os termos arqueológicos e a obtenção de outras competências. No entanto, a imensa quantidade de material existente nas salas de reservas do CACMB (Figura 5.1), obrigou a uma pré-seleção dos materiais a inventariar de modo a permitir a amostragem dos mesmos em tempo útil para a realização do trabalho analítico. Assim, devido à existência de um grande número de cerâmicas com fragmentos ainda por identificar tornou-se imprescindível efetuar uma triagem inicial de modo a separar fragmentos que perfaçam o perfil de uma peça, fragmentos de bordo, fundo e asas. Esta triagem primária permitiu a continuação da amostragem pois sempre que os fragmentos separados revelaram interesse de estudo atribuiu-se um número de inventário e procedeu-se à sua amostragem.

Para o estudo material das cerâmicas é fundamental uma amostragem representativa das várias tipologias e dos diferentes fabricos tecnológicos observados. Este passo é fundamental e condiciona todas as tarefas subsequentes. Para a obtenção de um correto estudo analítico, a amostragem focou-se em peças com características morfológicas e estilísticas identificadas, de forma a garantir que se sabe a tipologia do que se está a analisar. Desta forma, as amostras recolhidas pertencem a peças que se encontram

## 5 – Procedimento Experimental

---

fragmentadas, mas nas quais a ausência dos fragmentos não comprometem a reconstrução do perfil da peça.

Foram identificados dois grandes grupos tecnológicos: cerâmicas manuais e cerâmicas a torno. A metodologia de amostragem utilizada visou assegurar a representatividade das cerâmicas que se encontram inventariadas, tendo sido amostradas: (1) cerâmica dos dois grandes grupos de fabrico identificados, nomeadamente cerâmica manual e cerâmica a torno, com o principal intuito de identificar diferenças nos centros de produção; (2) cerâmica pertencente ao mesmo grupo de fabrico mas com tipologias diferentes (diferentes tipologias de cerâmica manual e de cerâmica a torno); (3) cerâmica de tipologia semelhante mas que pertencem a grupos de cerâmicas diferentes, como por exemplo queimadores elaborados manualmente e outros elaborados ao torno; e (4) cerâmica do mesmo grupo e da mesma tipologia para obtenção de representatividade.



**Figura 5. 1** - Pormenor da sala de reservas do CACMB.  
©Foto: Mariana Feijão.

Dentro do grupo de cerâmicas manuais destacam-se os queimadores (tipo VI), modelados manualmente. Durante a inventariação, verificou-se ainda a existência de dois queimadores elaborados a torno e tornou-se muito importante a sua amostragem para estudar a pasta usada nestes queimadores e comparar os resultados com os dos queimadores manuais.

No caso dos vasos contentores que deveriam ser usados para armazenamento, a maioria são de fabrico a torno e alguns poderão ter sido manufacturados a torno lento.

Dentro do grupo de cerâmicas a torno, destacou-se uma tipologia, pratos/tigelas (tipo I), na qual foram utilizados dois tipos de pasta, sendo visível, na maioria dos pratos, quer no

## 5 – Procedimento Experimental

---

exterior quer no interior do fundo do prato um núcleo inicial com desengordurante mais grosseiro e a construção da restante peça com material mais fino. Neste caso, foram amostrados vários fragmentos de fundos de pratos, para comparação das duas pastas.

As cerâmicas de Garvão encerram, sem dúvida, um potencial museológico e uma fonte de informação acessível a futuros investigadores que importa não perder pelo que, no processo de amostragem, foi realizado o registo adequado das amostras e sempre que possível recorreu-se a sistemas analíticos não destrutivos. Mas, importa salientar que nos casos em que se tornou necessária a perda de material arqueológico a prioridade consistiu sempre na valorização do espólio em estudo.

### 5.2. Preparação das amostras

Após a seleção dos fragmentos de cerâmica recolhidos para análise procedeu-se ao registo dos mesmos. Todas as amostras foram fotografadas e depois acondicionadas.

A escolha do tratamento adequado das amostras é um passo essencial para a obtenção de um bom resultado, a prioridade foi o uso de métodos não-destrutivos, mas em determinados métodos usados o processamento do material exigiu a destruição do mesmo. Embora se tenha verificado esta necessidade o objectivo maior foi sempre a valorização do espólio em estudo. Optou-se pela preparação de lâminas delgadas e superfície polidas com vista à obtenção de uma superfície plana de um corte da cerâmica para posterior avaliação da sua composição, nomeadamente os minerais constituintes presentes assim como a sua forma, tamanho e distribuição, usando as técnicas adequadas. Algumas amostras foram pulverizadas para análise de DRX, ICP-MS (após digestão) e GC-MS (após extração).

#### 5.2.1. Preparação de lâminas delgadas

O fabrico de lâminas delgadas de qualidade é um processo moroso, mas essencial. A sua elaboração consiste basicamente nas seguintes operações: 1) corte de fragmento de cerâmica após a sua impregnação, desgaste e colagem da amostra na lâmina; 2) corte e desbaste; e 3) polimento.

## 5 – Procedimento Experimental

---

Para a preparação das lâminas delgadas cortou-se uma secção dos fragmentos de cerâmica selecionados, com auxílio de uma serra de corte. Essa fração foi impregnada com resina epóxida (Epofix Fix, Struers A/S, Ballerup, Denmark), em vácuo (Epovac da Struers), durante cerca de 24 horas. Após o processo de endurecimento da resina e sua completa secagem, os provetes foram desmontados, definiu-se a secção pretendida e em seguida, as amostras foram cortadas, numa serra de precisão (Discoplan TS da Struers, Figura 5.2), de modo a obter-se uma superfície plana.

O desgaste da superfície de corte é efetuado graças a pós abrasivos de carboneto de silício (SiC), visando um perfeito nivelamento das amostras. Segue-se o processo de colagem da secção de cerâmica numa lâmina de vidro usando cola Araldite (1:1), com período de secagem de 12 horas. De modo a reduzir a espessura do conjunto (amostra + lâmina) usou-se uma serra de precisão, para separar uma secção da amostra colada ao vidro. Por fim procedeu-se ao desgaste com auxílio de um composto abrasivo à base de SiC, de granulometria mais fina, até à obtenção de uma espessura de 30 microns de material cerâmico. A determinação das tintas de polarização dos grãos de quartzo permite a definição da espessura adequada da lâmina de cerâmica, uma vez que a 30  $\mu\text{m}$ , o quartzo apresenta tinta de polarização cinza ligeiramente amarelado (Magalhães, 2015). Uma vez atingida a espessura desejada, as lâminas são submetidas a um polimento final com pastas adiamantadas (DP-Paste, da Struers) sobre o pano de polimento indicado, usando-se granulometrias decrescentes (respetivamente 15, 6 e 3  $\mu\text{m}$ ). O uso de pastas diamantadas provoca um desgaste suave e delicado proporcionando amostras absolutamente finas, sem riscos e deformações. Este polimento foi efetuado numa máquina de desgaste e polimento (Planopol-V da Struers, Figura 5.2) em processo automático com um disco rotativo no qual se coloca o pano apropriado, com controlo das condições de polimento (*i.e.* rotações e lubrificação). De referir que o lubrificante usado foi a parafina líquida, para evitar dissolução de eventuais sais, e para limpeza da superfície polida usou-se éter de petróleo. No final de cada etapa, observou-se ao microscópio ótico de luz transmitida. Com o desgaste e o polimento obteve-se uma superfície completamente plana e polida cuja principal vantagem é que todos os cristais e/ou minerais presentes apresentam espessura idêntica e propriedades óticas conhecidas, apresentando-se a superfície otimizada para análises por microscopia ótica e SEM-EDS.



**Figura 5. 2** - Máquina de corte de precisão Discoplan TS e polidora automática Planopol-V, ambos os equipamentos da Struers.

©Laboratório HERCULES

### 5.2.2. Preparação de superfícies polidas

Foram preparadas algumas superfícies polidas com o intuito de avaliar a pasta e também pigmentos usados para decorar as peças cerâmicas. Na elaboração de superfícies polidas foram reaproveitadas muitas das secções cortadas aquando da redução da espessura do conjunto (amostra + lâmina de vidro) preparado anteriormente para a execução de lâminas delgadas.

As superfícies polidas foram preparadas por impregnação, de pequenas secções de fragmentos de cerâmicas, em resina epóxida a vácuo (Epovac da Struers), durante cerca de 24 horas. Após a secagem e respetivo endurecimento da resina procedeu-se ao desgaste da superfície para análise usando pós abrasivos à base de SiC. Após este processo, em algumas amostras foi realizado um polimento final com pastas diamantadas, com granulometrias distintas (com um gradiente de granulometria decrescente) na Planopol-V da Struers para obtenção de uma superfície plana e polida.

### 5.2.3. Pulverização de amostras

A difração de raios-X convencional exige a pulverização da amostra (ver procedimento no capítulo experimental 5.5). Para análise de ICP-MS, a amostra foi digerida por ataque ácido (ver procedimento no subcapítulo 5.8), reutilizando o pó que foi anteriormente usado para a análise de DRX.

Os métodos de extração usados para a determinação dos resíduos orgânicos presentes

## 5 – Procedimento Experimental

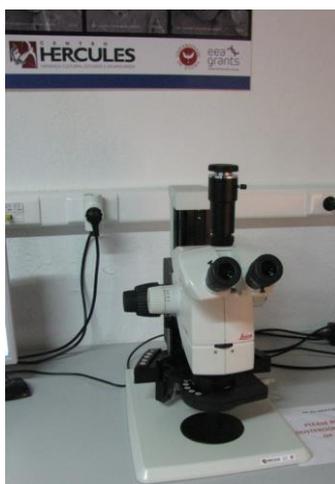
---

foram aplicados em amostras previamente pulverizadas (procedimento descrito no subcapítulo 5.10).

As amostras de cerâmica foram moídas em almofariz de ágata para obtenção de um pó fino e homogêneo das amostras em análise.

### 5.3. Observação em microscópio estereoscópico

A observação de secções da cerâmica em superfícies polidas foi realizada recorrendo a um microscópio estereoscópico (Leica M205C) com câmara de aquisição de imagem (Leica DFC 290HD) (Figura 5.3), permitindo visualizar a pasta e registar a cor, dimensão e forma dos elementos não plásticos (ENP).



**Figura 5.3** - Microscópio estereoscópico.  
©Laboratório HERCULES

### 5.4. Análise petrográfica

Para a análise petrográfica das cerâmicas selecionadas foram elaboradas algumas lâminas delgadas, as quais foram observadas sob luz polarizada transmitida usando um microscópio petrográfico (Leica DM2500P) com aquisição de imagem (câmara Leica MC 170HD) (Figura 5.4), com a finalidade de identificar os ENP, incluindo a sua morfologia, dimensão e tipo de alteração.



**Figura 5. 4** - Microscópio petrográfico (Leica DM2500M e DM2500 P).  
©Laboratório HERCULES

### **5.5. Identificação das fases por difração de raios-X**

As fases cristalinas das cerâmicas foram identificadas por difração de raios-X (DRX) em amostras de diferentes tipologias. Com a finalidade de obter mais informação e de acordo com o material investigado foram aplicados diversos métodos, que serão descritos de seguida.

#### **5.5.1. Método dos pós**

Usou-se maioritariamente amostras pulverizadas, tendo-se procedido à prévia limpeza, com um *drill*, da superfície de um fragmento de cerâmica. Depois procedeu-se à moagem do fragmento limpo usando para tal um almofariz e pilão de ágata. As amostras moídas foram então submetidas a análise.

#### **5.5.2. Preparação de lâminas de argilas orientadas**

Procedeu-se à montagem de lâminas de argilas orientadas nas amostras que exibiram picos correspondentes a minerais argilosos na análise por DRX, com a finalidade de identificar os minerais argilosos presentes. Para a montagem, as amostras pulverizadas foram agitadas com água Milli-Q durante 1 min, após 15 s a fração mais pesada acumula-

## 5 – Procedimento Experimental

---

se no fundo e o material à superfície foi pipetado e colocado sobre um substrato de vidro de forma a obter um agregado orientado. As preparações foram secas à temperatura ambiente durante a noite. Este procedimento foi realizado em todas as amostras em duplicado, para serem posteriormente submetidas a distintos tratamentos, tratamento orgânico e tratamento térmico (a duas temperaturas diferentes). O método foi adaptado a partir do Manual de Difração de Raios-X em Pó, da USGS (Poppe *et al.*, 2001). As preparações foram analisadas por DRX antes dos tratamentos e após os mesmos.

### 5.5.2.1. Tratamento orgânico de argilas orientadas

Um dos duplicados preparado foi submetido a glicolagem com etilenoglicol, para tal a preparação de lâmina de argila orientada foi colocada num exsiccador, com o fundo preenchido com etilenoglicol. O exsiccador contendo as preparações foi colocado numa estufa a uma temperatura de 60 °C durante cerca de 12h, recebendo estas amostras um “banho de vapor de glicol”. Após este tratamento as preparações foram analisadas por DRX (Poppe *et al.*, 2001).

### 5.5.2.2. Tratamento térmico de argilas orientadas

O outro duplicado preparado foi colocado numa mufla a 400 °C durante 30 min. Após este tratamento as preparações foram analisadas por DRX e depois sujeitas a novo tratamento térmico a uma temperatura de 550 °C durante 30 min (Poppe *et al.*, 2001).

### 5.5.3. $\mu$ DRX diretamente sobre fragmentos

Como a seleção de uma argila diferente para a pasta e para o engobe/pintura pode ser interpretado como um avanço tecnológico, a comparação entre as duas subunidades é essencial (Shoval *et al.*, 2006). No caso da análise dos pigmentos presentes nas cerâmicas decoradas com pintura, as análises de  $\mu$ -DRX foram realizadas diretamente sobre os objetos. Esta técnica permitiu a identificação de compostos cristalinos diretamente em secções pintadas de diferentes fragmentos, sem provocar qualquer dano para o artefacto e sem necessidade de qualquer tratamento prévio das amostras. No entanto, não é útil

## 5 – Procedimento Experimental

---

quando os pigmentos são constituídos por material amorfo e também não fornece informações sobre a composição química elementar.

### *Análise por DRX*

No decorrer deste estudo foram realizadas análises de DRX em dois difratômetros diferentes. Numa primeira fase foi usado um difratômetro Bruker AXS D8 Advance, no qual foram analisadas todas as amostras recolhidas e pulverizadas, usando as seguintes condições de análise: 40 kV, 30 mA, intervalo  $2\theta$  de 3 a 75°, com incremento de 0,05° e 2s por incremento.

Numa fase posterior, após a instalação de um difratômetro no Laboratório HERCULES, as análises de DRX e  $\mu$ -DRX foram realizadas num difratômetro Bruker AXS D8 Discover (Figura 5.5) equipado com uma fonte de radiação de Cu K $\alpha$  (40 kV, 40 mA) e um detetor unidimensional Bruker LynxEye (Bruker AXS) com 192 unidades de detecção, que fornece um sinal ampliado. Os difratogramas foram adquiridos no intervalo  $2\theta$  de 3 a 75°, com incremento de 0,05° e 1s por incremento. Foram ainda obtidos alguns difratogramas em condições distintas com vista à obtenção de um menor background, tendo sido usadas as seguintes condições: intervalo  $2\theta$  de 3 a 75°, com incremento de 0,02° e 8s por incremento. No caso das lâminas de argilas orientadas os difratogramas foram obtidos no intervalo  $2\theta$  de 3 a 55°, com incremento de 0,05° e 2s por incremento. Para a análise  $\mu$ -DRX o sistema de DRX foi reconfigurado, instalado um espelho Goebel e um colimador de feixe com 0,3mm de diâmetro.

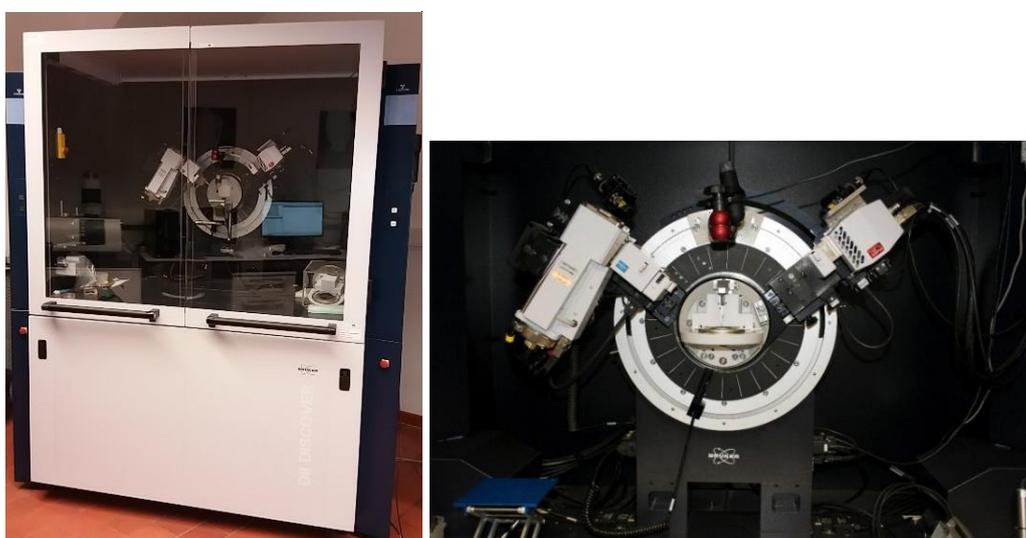
A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada com o *software* V3.0 DIFFRAC.SUITE EVA (também da Bruker AXS), e o *software* X'Pert HighScore Plus (da PANalytical) utilizando as bases de dados *Crystallography Open Database* (COD) e PDF-2 (ICDD - International Centre for Diffraction Data). A determinação semiquantitativa de fases foi obtida pelo método das relações de intensidade de referência (RIR) (Connolly 2010) com recurso à base de dados PDF-2. Este método baseia-se na quantificação das intensidades de picos de difração e a sua posterior comparação com a intensidade dos mesmos picos, numa amostra de fase pura. De forma a permitir a comparação de intensidades nos padrões, as intensidades dos picos em diferentes fases foram normalizadas para uma escala comum, comparando-as com a intensidade dum pico

## 5 – Procedimento Experimental

---

duma fase de referência, neste estudo foi usado o corundo como referência. A determinação da quantidade de cada fase é independente, mas normalizada para 100% das fases identificadas, ignorando as fases não identificadas ou amorfas, numa mistura complexa. Os dados finais são apresentados apenas sob a forma semi-quantitativa.

A aplicação da técnica de DRX permitiu aprofundar o estudo material através da caracterização mineralógica dos pigmentos e da pasta, contribuindo para obtenção de conhecimento sobre a seleção das matérias-primas e proveniência dos materiais. A análise de  $\mu$ DRX foi muito útil no caso das cerâmicas pintadas devido à reduzida espessura das camadas de pintura e/ou engobe.



**Figura 5. 5** - Equipamento de DRX Bruker AXS D8 Discover.  
©Laboratório HERCULES

### 5.6. Identificação das fases por espectroscopia Raman

O uso da técnica de microespectroscopia Raman ( $\mu$ -Raman) neste estudo surgiu da necessidade de identificar fases amorfas ou pouco cristalinas. Esta técnica foi usada principalmente para a identificação das fases mineralógicas presentes nos pigmentos usados na pintura das cerâmicas, os quais aparecem sob a forma de grãos de dimensões micrométricas numa matriz bastante complexa. Foi usado um microscópio Raman confocal da Horiba, modelo XploRA (Figura 5.6), com capacidade de ampliação até 100x e com um detetor acoplado de carga (CCD). Como fonte de excitação foram usados os lasers de comprimentos de onda de 632.8 nm (*red, HeNe laser*) e 785.0 nm (*NIR laser*)

## 5 – Procedimento Experimental

---

para excitar as amostras, tendo sido escolhido o melhor espectro em termos de razão sinal/fluorescência de fundo.

Uma câmara de vídeo a cores acoplada ao microscópio (Olympus BX41) permitiu a inspeção visual das amostras e a seleção das áreas a partir da qual os espectros Raman foram recolhidos. A calibração foi efetuada num cristal de silício com um pico Raman a  $520,7\text{ cm}^{-1}$ . O feixe do laser foi focado nos grãos da amostra a analisar, sem qualquer preparação prévia, com as lentes das objetivas de 50x e 100x (tamanho de laser  $<4\text{ mm}$ ). A potência do laser na superfície da amostra foi sempre mantida tão baixa quanto possível, a  $\leq 1.0\text{ mW}$  para o laser de  $632.8\text{ nm}$  e a  $\leq 2.8\text{ mW}$  no caso do laser de  $785.0\text{ nm}$ , a fim de evitar a degradação térmica de materiais sensíveis, especialmente óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Os espectros Raman foram obtidos em modo de varrimento, após 5-10 varrimentos, *grating* de 600 linhas/mm e os tempos de acumulação por espectro situaram-se entre 10 e 300 s. Apesar de por vezes existir uma forte fluorescência de fundo não foi efetuado nenhum ajuste nem suavização da linha de base.



**Figura 5. 6** - Micro-Raman confocal XploRA da Horiba.  
©Laboratório HERCULES

### 5.7. Análise química *in-situ* por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A técnica de análise química de fluorescência de raios-X *in-situ*, não destrutiva, fornece informação sobre a composição elementar das cerâmicas e dos materiais presentes na pintura aplicada a alguns objetos. Todas as análises de FRX foram realizadas usando um sistema portátil de fluorescência de raios-X de energia dispersiva, marca Amptek (Figura 5.7), constituído por um tubo de raios-X (Mini X) com ânodo de Ag, como fonte de excitação e um detetor de SDD (X-123 SDD, Silicon drift detetor). A fonte de raios-X e o detetor apresentam reduzidas dimensões garantindo a portabilidade do sistema e encontram-se montados sobre um suporte articulado, dispostos de forma a otimizar a geometria de análise. As condições de análise foram as seguintes: voltagem de aceleração de 30 kV, corrente de 15  $\mu$ A e tempo de acumulação de espectro de 300 s. A área de análise na amostra tem um diâmetro de 5 mm.

No caso das superfícies pintadas, o volume analisado na fina camada de pigmento acaba por incluir algum volume do corpo cerâmico subjacente porque os raios-X penetram na amostra. Assim, de modo a compreender quais são os elementos característicos do pigmento e assim determinar a composição química dos pigmentos (preto, vermelho e branco) presentes nas cerâmicas com pintura também foi analisada a área da pasta de cerâmica imediatamente adjacente à camada pintada.

As análises foram efetuadas em duplicado e foram determinados os seguintes elementos: Ag (dispersão Rayleigh), Ar (contaminação atmosférica), Si, Al, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y e Zr. Os dados químicos foram normalizados dividindo as contagens (área do pico) pela área do pico de Ag (dispersão Rayleigh).

Esta técnica é não destrutiva, permitindo o seu uso exaustivo *in-situ*, nas peças, algumas delas completamente inteiras, das reservas do Centro de Arqueologia Caetano de Mello Beirão (CACMB), Ourique. Usando esta metodologia, pretendeu-se determinar a composição química do maior número possível de amostras para obtenção de uma assinatura geoquímica por parte das cerâmicas e deste modo dividi-las por grupos com composição química semelhante.



**Figura 5.7** - Equipamento portátil de fluorescência de raios-X da Amptek no decurso da análise de uma cerâmica decorada com pintura.

©Laboratório HERCULES

### **5.8. Análise química por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS)**

As amostras foram analisadas por ICP-MS com vista à obtenção da composição química dos elementos maioritários, menores e traço presentes em cada uma das amostras.

Durante o procedimento laboratorial foram tomadas medidas de segurança (p.e., luvas, óculos de proteção). Todos os instrumentos e utensílios utilizados foram adequadamente descontaminados. Para avaliar a contaminação laboratorial, foi executado 1 branco em cada lote de 10 amostras.

Para digerir os silicatos presentes, num frasco de teflon, colocou-se a amostra em pó (cerca de 100 mg) e foram adicionados 0,5 mL de HNO<sub>3</sub> (65%, suprapuro, Merck) e 2 mL de HF (50%). A reação decorreu numa placa de aquecimento a uma temperatura de 140-150 °C durante 48h. Depois de arrefecerem, as amostras foram secas numa placa de aquecimento. Em seguida, após a adição de 2 mL de água-régia (HNO<sub>3</sub>:HCl, 1:3), a mistura foi colocada numa placa de aquecimento a uma temperatura de 120-140 °C durante 24h. A mistura após arrefecimento foi seca. Adicionaram-se então 2 mL de HNO<sub>3</sub> e colocou-se novamente a mistura numa placa de aquecimento a 120-140 °C durante 24h. As amostras, totalmente digeridas, foram totalmente secas, depois adicionou-se 1,6 mL de HNO<sub>3</sub> e diluiu-se com H<sub>2</sub>O ultrapura (18,2 MΩ.cm a 25 °C, MilliQ) até perfazer o volume de 50 mL em frascos de polietileno. As amostras foram armazenadas a 3-4 °C até ao momento da análise e colocadas à temperatura ambiente aproximadamente 30 minutos antes da última manipulação.

## 5 – Procedimento Experimental

---

Para construir uma curva de calibração para a quantificação dos analitos de interesse neste estudo foram preparadas soluções multielementares (padrões de elevada pureza: ICP-MS-68-A e ICP-MS-68-B) com HNO<sub>3</sub> 2%, para assegurar a mesma matriz das amostras examinadas. A curva de calibração foi efetuada com 6 níveis de calibração para os elementos maiores (0, 250, 500, 1000, 2000 e 3000 ppb) e com 12 níveis de calibração para os elementos menores (0, 0.5, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 25, 50, 75, 100 e 200 ppb).

De forma a validar o método, neste estudo foram utilizados dois materiais de referência certificados: AGV-2 e W-2a (CRMs do US Geological Survey Geochemical Reference Materials and certificates: AGV-2, Andesite do estado de Oregon e W2-a, dolerito do estado de Virginia). Os valores da taxa de recuperação, para os materiais de referência utilizados, situam-se entre 85 e 110%. Em cada conjunto de amostras foi também analisado um branco da digestão efetuada e os dois materiais de referência certificados. Para análise de elementos maiores as amostras foram diluídas 100x e para elementos menores foram diluídas 10x, a um volume final de 10 mL (usando HNO<sub>3</sub> 2 % para manter a mesma matriz nas soluções).

As análises foram realizadas, num ICP-MS Agilent 8800 Triple Quadrupole (Figura 5.8). O sistema do equipamento foi calibrado antes das análises e a sua sensibilidade, formação de óxidos (CeO/Ce<1.2%) e iões de carga dupla (Ce<sup>2+</sup>/Ce<sup>+</sup>< 2%), foram monitorizados, através da análise de uma solução de ajuste Agilent Technologies.



**Figura 5. 8** - Equipamento de ICP-MS Agilent 8800 Triple Quadrupole.  
©Laboratório HERCULES

Para o presente estudo, a análise por ICP-MS foi realizada no modo espectro e com o modo de varrimento MS/MS com e sem gás, He na célula de colisão/reacção). Foi usado Ir como padrão interno para correção de possíveis efeitos de matriz. Os elementos

## 5 – Procedimento Experimental

monitorizados, os seus tempos de integração, bem como as condições ICP encontram-se indicados na Tabela 5.1.

O *software* do equipamento, MassHunter, permite traçar automaticamente para cada elemento a respetiva reta de calibração (concentração versus contagens por segundo) para cada um dos metais analisados, sendo a concentração das amostras obtida por interpolação linear. Os elementos maioritários foram convertidos em óxidos e serão apresentados em percentagem (wt %), para posterior comparação com referências e outros estudos.

**Tabela 5. 1** - Condições instrumentais usadas para a análise de elementos maioritários, menores e traço nas cerâmicas por ICP-MS.

Modo de Aquisição	Espectro
<b>Opção modo espectro</b>	Padrão pico Q2: 1 ponto Réplicas: 3 Varreduras por réplica: 10
<b>Modo de varrimento</b>	MS/MS
<b>Parâmetros do plasma</b>	
<i>RF power</i>	1550W
<i>RF matching</i>	1,8V
<i>Sample depth</i>	10 mm
Taxa de fluxo do gás de arraste (Ar)	1,01 L/min
Taxa de fluxo do gás do plasma (Ar)	15 L/min
Bomba do nebulizador	0,10 rps
<b>Célula de colisão, fluxos</b>	
Gás de colisão: He	4,0 mL/min
<b>Modo de análise</b>	Sem gás, He
<b>Tempo de integração/Modo análise</b>	
0.1s/He	<sup>23</sup> Na, <sup>24</sup> Na, <sup>24</sup> Mg, <sup>25</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>39</sup> K, <sup>47</sup> Ti, <sup>49</sup> Ti, <sup>56</sup> Fe, <sup>57</sup> Fe
0.3s/sem gás	<sup>45</sup> Sc, <sup>55</sup> Mn, <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr, <sup>90</sup> Zr, <sup>91</sup> Zr <sup>93</sup> Nb
0.5s/sem gás	<sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>146</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>149</sup> Sm, <sup>151</sup> Eu, <sup>153</sup> Eu, <sup>159</sup> Tb, <sup>161</sup> Dy, <sup>163</sup> Dy, <sup>165</sup> Ho, <sup>166</sup> Er, <sup>169</sup> Tm, <sup>171</sup> Yb, <sup>172</sup> Yb, <sup>175</sup> Lu, <sup>181</sup> Ta, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U

## 5 – Procedimento Experimental

---

Foram efetuadas três réplicas para cada amostra e o limite de detecção (LD) foi calculado através da análise de 11 repetições da solução de branco e de 11 réplicas da solução de calibração com concentração de 200 ppb, usando a seguinte equação matemática:

$$LD = 3\sigma \frac{(C_1 - C_0)}{(I_1 - I_0)}$$

Na equação anterior, “3” corresponde ao fator de confiança, “ $\sigma$ ” representa o desvio padrão de 11 leituras do branco da curva de calibração, “ $C_1$ ” é a concentração da solução padrão de concentração 200 ppb, usada para a curva de calibração, “ $C_0$ ” é a concentração do branco da curva de calibração (0 ppb), “ $I_1$ ” é a média da intensidade da solução padrão de concentração mais elevada da curva conhecida (em cps) e “ $I_0$ ” é a média da intensidade do branco da curva de calibração (em cps). O limite de quantificação (LQ) foi assumido como sendo 10 vezes o valor obtido para o LD.

Para verificar a possível ocorrência de drift instrumental, os dois CRMs foram medidos antes e depois de cada lote de amostras. Quando a diferença entre os valores é superior a 10% revelou-se necessário efetuar correção.

### **5.9. Microscopia eletrónica de varrimento e microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS)**

A caracterização microestrutural e a microanálise são das aplicações mais importantes da microscopia eletrónica de varrimento (SEM), equipada com um espectrómetro de raios-X por dispersão em energia (EDS).

Todas as amostras foram analisadas usando um microscópio eletrónico de varrimento de pressão variável (HITACHI S-3700N) acoplado a um espectrómetro de raios-X por dispersão em energia do tipo SDD, de marca Bruker e modelo XFlash 5010 (Figura 5.9). Os dados elementares EDS foram adquiridos por microanálises pontuais e sob a forma de mapas de distribuição elementar com o *software* Esprit 1.9. As imagens de SEM foram capturadas no modo de elétrons retrodifundidos (BSE). As condições de análise no modo de elétrons retrodifundidos, na maioria dos casos, foram as seguintes: pressão variável (30-40 Pa) com uma voltagem de aceleração de 20 kV.

## 5 – Procedimento Experimental

---

Foram analisadas diversas amostras usando a técnica SEM-EDS, nomeadamente amostras de pastas em diferentes tipologias e amostras de cerâmica pintada. As amostras são: a) fragmentos sem qualquer preparação prévia, b) lâminas delgadas depois de observadas em microscópio petrográfico, e c) superfícies polidas depois de observadas em microscópio estereoscópico. Algumas amostras correspondentes aos dois últimos tipos foram revestidas com carbono antes da análise e analisados sob alto vácuo. Os fragmentos sem preparação prévia e a maioria das lâminas delgadas não foram revestidos de modo a serem preservados no seu estado original e analisados em modo de pressão variável (PV-SEM-EDS). O uso de condições de pressão variável é uma grande vantagem, pois permite a análise de fragmentos inteiros sem o uso de qualquer revestimento, sem necessidade de danificar os mesmos, revelando-se um processo não destrutivo.

No caso das amostras de cerâmicas pintadas, com a principal intenção de preservar os fragmentos de cerâmica disponíveis foram analisados fragmentos originais, ou seja, sem qualquer tratamento prévio e algumas amostras em lâmina e superfície polida. Esta metodologia permitiu a perceção da textura da pasta e das relações texturais entre as fases minerais presentes, assim como identificar a composição química da pasta e dos pigmentos usados na decoração da cerâmica pintada. A observação de lâminas da cerâmica pintada permitiu a distinção entre a camada de pintura e a pasta cerâmica. A análise EDS foi usada para análise pontual e para obtenção de mapas elementares combinados que proporcionaram informação acerca da distribuição dos diferentes elementos químicos presentes, quer nos grãos de pigmentos usados para decorar a cerâmica quer nos ENP da própria pasta cerâmica. Os espectros de EDS forneceram a análise elementar.



**Figura 5. 9** - Microscópio eletrónico de varrimento de pressão variável (HITACHI S-3700N) acoplado a um espectrómetro de energia dispersiva de raios-X (Bruker XFlash 5010 com detetor SDD acoplado), equipado com o *software* Esprit1.9.

©Laboratório HERCULES

### 5.10. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)

Com o intuito de identificar resíduos orgânicos nas cerâmicas do Depósito Votivo de Garvão foram analisadas um total de 46 amostras de cerâmica de produção manual. Todas as amostras foram submetidas a dois tipos de extração: extração com clorofórmio-metanol e extração com metanol acidificado. A extração com metanol acidificado foi aplicada apenas a 21 destas amostras (Tabela 5.2).

A superfície dos fragmentos a analisar foi limpa com uma ferramenta rotativa (mini drill) de modo a eliminar eventuais contaminações que possam ter ocorrido durante o enterramento e/ou armazenamento e manuseamento das peças. Da zona previamente limpa foram removidos cerca de 4 gramas de cerâmica, os quais foram moídos num almofariz para posterior extração.

A metodologia analítica envolveu a prévia otimização dos métodos de extração de compostos orgânicos em cerâmicas já existentes, tendo a escolha incidido nos métodos anteriormente publicados por Mukherjee *et al.* (2008) e Correa-Ascencio & Evershed (2014), respetivamente, mas com a introdução de algumas modificações com vista ao seu melhoramento. Para a extração de compostos orgânicos presentes na cerâmica foram usados dois métodos: 1) Método 1, extração com clorofórmio-metanol; e Método 2, extração com metanol acidificado.

**Método 1:** A 2 g de cerâmica foram adicionados 20 µL de um padrão interno (*n*-tetratriacontano) e 10 mL de uma mistura 2:1 (*v/v*) de clorofórmio:metanol. A extração ocorreu em banho de ultrassons durante 15 minutos. A amostra foi então centrifugada (2500 rpm, 15 min), tendo-se procedido à recolha do sobrenadante. Após este processo repetiu-se a extração uma segunda vez. O solvente recolhido (sobrenadantes combinados) foi seco num banho de areia a 40 °C sob corrente de azoto. O extrato orgânico obtido foi depois redissolvido em 250 µL de uma mistura 2:1 (*v/v*) de clorofórmio:metanol, tendo sido retirados 50 µL (total lipid extract, TLE), que depois foram secos num banho de areia a 40 °C sob corrente de azoto. O extrato TLE (total lipid extract) foi redissolvido em 50 µL de *n*-hexano e derivatizado com 50 µL de *N,O*-Bis-(trimetilsilil)trifluoroacetamida + 1% trimetilclorosiloxano (BSTFA + 1% TMCS) num micro-ondas (700 W, 30 segundos).

## 5 – Procedimento Experimental

---

O extrato derivatizado foi seco num banho de areia a 40 °C sob corrente de azoto de forma a retirar o excesso de BSTFA. Este extrato orgânico (TLE) derivatizado foi redissolvido em 50 µL de *n*-hexano e transferido para um vial para injeção no GC-MS, do qual foi injectado 1 µL de amostra.

**Método 2:** A 2 g de cerâmica (tubo I) foram adicionados 20 µL de um padrão interno (*n*-tetratriacontano) e 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MeOH (2%, *v/v*), tendo a extração ocorrido a uma temperatura de 70 °C durante 2 horas. No final, o pH foi medido: caso fosse superior a 3 teria que se adicionar mais H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MeOH (2%, *v/v*) e repetir a extração, o que não foi necessário. Após centrifugação (2500 rpm, 10 min) o sobrenadante foi recolhido (tubo II), tendo sido adicionados a este 2 mL de água ultrapura (18.2 mΩ, 25°C). Ao pó cerâmico remanescente (tubo I) foram então adicionados 3 ml de *n*-hexano, tendo o conteúdo sido centrifugado em seguida (2500 rpm, 10 min). Após este processo, o sobrenadante foi combinado com o extrato do tubo II e, após agitação, foi recolhida a fração orgânica para um tubo III. Este processo foi repetido três vezes. Em seguida, ao tubo II, adicionaram-se 2 ml de *n*-hexano e, após agitação, foi recolhido novamente a fração orgânica para um tubo III (esta operação foi repetida duas vezes). Seguidamente, os extratos de hexano combinados (tubo III) foram secos num banho de areia a 40 °C sob corrente de azoto. O extrato orgânico (tubo III) foi redissolvido em 250 µL de *n*-hexano (total lipid extract, TLE), tendo sido retirados 50 µL e derivatizado com 50 µL de *N,O*-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida + 1% trimetilclorosiloxano (BSTFA + 1% TMCS) num micro-ondas (700 W durante 30 segundos). O extrato derivatizado foi seco em banho de areia a 40 °C sob corrente de azoto de forma a retirar o excesso de BSTFA. Este extrato orgânico (TLE) derivatizado foi redissolvido em 50 µL de *n*-hexano e transferido para um vial para injeção no GC-MS, do qual foi injectado 1 µL de amostra.

Todos os solventes e reagentes utilizados neste trabalho utilizados possuem grau de pureza adequado para GC-MS. Na preparação das soluções foi usada água ultrapura Milli-Q. O clorofórmio, o metanol e o *n*-hexano foram adquiridos à VWR International. O ácido sulfúrico (99,9%) assim como os padrões utilizados, como o ácido esteárico e palmítico, óleos vegetais (azeite, mamona, linhaça, colza), *n*-tetratriacontano (C34) e o derivatizante *N,O*-Bis-(trimetilsilil)trifluoro-acetamida + 1% trimetilclorosiloxano (BSTFA + 1% TMCS) foram adquiridos à Sigma-Aldrich.

## 5 – Procedimento Experimental

**Tabela 5. 2** - Amostras de cerâmica do Depósito Votivo de Garvão avaliadas por GC-MS, com referência à tipologia da peça em estudo e ao tipo de extração aplicada em cada uma das amostras.

Tipologia	Amostra/DGA	Método 1	Método 2
Copos	105	✓	
	122	✓	
	135	✓	
	1313	✓	✓
	1351	✓	✓
	1372	✓	✓
	1447	✓	
Bases	3074	✓	
	3078	✓	
	3080	✓	
	3084	✓	
Contentores	1442	✓	✓
	1445	✓	✓
	1866	✓	✓
	1887	✓	✓
	1894	✓	
	1902	✓	
	1905	✓	✓
Taças	1314	✓	✓
	1439	✓	✓
Urnas	1307	✓	
	1362	✓	✓
	1367	✓	✓
	1453	✓	
	1460	✓	
	1465	✓	✓
	1593	✓	✓
	1610	✓	✓
Queimadores	504	✓	
	506	✓	
	515	✓	
	1421	✓	✓
	1436	✓	✓
	1450	✓	
	1452	✓	
	1455	✓	✓
	1546	✓	
	1558	✓	
	1560	✓	
	1561	✓	✓
	1570	✓	
	1573	✓	
	1591	✓	✓
1598	✓		
3082	✓	✓	

## 5 – Procedimento Experimental

---

As amostras foram analisadas recorrendo à técnica de GC-MS, num cromatógrafo gasoso Shimadzu GC2010 acoplado a um espectrómetro de massa Shimadzu GCMS-QP2010-Ultra (Figura 5.10), tendo sido usada uma coluna capilar de sílica fundida Phenomenex Zebron ZB-5HT (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano), de baixa polaridade (15 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno, 0.10  $\mu\text{m}$  de espessura de filme).



**Figura 5. 10** - Sistema GC/MS QP2010-Ultra, Shimadzu.  
©Laboratório HERCULES

O espectrómetro de massa operou com uma temperatura da interface de 280 °C, com uma ionização eletrónica (EI) de 70 eV. A fonte de ionização foi aquecida a 240 °C. Os fragmentos dos iões positivos foram analisados em intervalos  $m/z$  diferentes para os dois métodos de extração utilizados. O programa de temperaturas foi otimizado em laboratório tendo em conta o tipo de metodologia utilizada em cada extração (Tabela 5.3).

A identificação dos compostos orgânicos foi realizada por comparação dos seus tempos de retenção e espectros de massa, com os tempos de retenção e espectros de massa de referência, sob as mesmas condições cromatográficas e espectrométricas recorrendo ao *software* AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System), utilizando as bases de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology) e Wiley.

## 5 – Procedimento Experimental

**Tabela 5.3** - Condições cromatográficas utilizadas nos métodos 1 e 2 na análise por GC-MS.

Parâmetros	Condições	
	Método 1	Método 2
	Extração com clorofórmio-metanol	Extração com metanol acidificado
Volume injetado	1 µL	1 µL
Modo de injeção	Splitless	Splitless
Gás de arraste	Hélio	Hélio
Fluxo de gás	1,5 mL.min <sup>-1</sup>	1,5 mL.min <sup>-1</sup>
Programa de temperatura do forno	T=50 °C durante 2 min Rampa 10 °Cmin <sup>-1</sup> até 300 °C. Isotérmico durante 5 min. Rampa 10 °Cmin <sup>-1</sup> até 400 °C. Isotérmico durante 5 min.	T=50 °C durante 2 min Rampa 5 °Cmin <sup>-1</sup> até 300 °C. Isotérmico durante 10 min.
Temperatura do injetor (°C)	250	250
Temperatura da linha de transferência (°C)	280	280
Temperatura da fonte (°C)	240	240
Delay do solvente (min.)	2,5	2,5
MS em modo TIC (intervalo de m/z)	40-1090	40-850

### 5.11. Bibliografia

Connolly, J. R. (2010) Introduction to Quantitative X-Ray Diffraction Methods, Introduction to X-ray Powder Diffraction, Spring.

Correa-Ascencio, M. & Evershed, R.J. (2014) High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction, Analytical Methods 6, pp. 1330-1340.

Magalhães, W. (2015) O emprego da microscopia petrográfica no estudo da cerâmica arqueológica e de fontes de proveniência: um exemplo prático, Cadernos do CEOM, Arqueometria para Bens Culturais 28 (43). ISSN 2175-0173

Mukherjee, A., Gibson, A. & Evershed, R.J. (2008) Trends in pig product processing at British Neolithic Grooved Ware sites traced through organic residues in potsherds, Journal of Archaeological Science 35 (7) pp. 2059-2073.

## 5 – Procedimento Experimental

---

Shoval, S., Beck, P. & Yadin, E. (2006) The ceramic technology used in the manufacture of Iron Age pottery from Galilee. In: Maggetti, M. & Messiga, B. (eds). *Geomaterials in Cultural Heritage*. Geological Society, London, Special Publications, 257, pp. 101–117.

## 6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS





## **Conteúdo:**

- 6.1. Caracterização da pasta cerâmica no Depósito Votivo de Garvão**
  - 6.1.1. Análise mineralógica por difração de raios-X (DRX) da pasta da cerâmica**
    - 6.1.1.1. Composição mineralógica da cerâmica manual**
    - 6.1.1.2. Composição mineralógica da cerâmica a torno**
  - 6.1.2. Microscopia ótica e análise petrográfica**
    - 6.1.2.1. Petrografia da cerâmica manual**
    - 6.1.2.2. Petrografia da cerâmica a torno**
  - 6.1.3 Análise química semiquantitativa *in-situ* por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)**
    - 6.1.3.1. Representações gráficas de dispersão de elementos**
    - 6.1.3.2. Peças únicas**
    - 6.1.3.3. Análise Multivariada**
  - 6.1.4. Análise química quantitativa por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS)**
    - 6.1.4.1 Representações gráficas da abundância de elementos**
    - 6.1.4.2. Representações gráficas da dispersão de elementos**
    - 6.1.4.3. Avaliação dos elementos de terras raras (ETRs)**
    - 6.1.4.4. Análise Multivariada**
  - 6.1.5. Microscopia eletrônica de varrimento e análise química por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS)**
    - 6.1.5.1. Caracterização morfológica, estrutural e textural**
    - 6.1.5.2. Análise química pontual e mapeamento químico**
    - 6.1.5.3. Composição dos elementos não plásticos na cerâmica manual**
    - 6.1.5.4. Composição dos elementos não plásticos na cerâmica a torno**
    - 6.1.5.5. Tratamento de superfície em amostra de queimador**
  - 6.1.6. Discussão**
  - 6.1.7. Bibliografia**
- 6.2. Análise multianalítica e pouco invasiva dos pigmentos usados na decoração da cerâmica**
  - 6.2.1. Avaliação do pigmento vermelho**
  - 6.2.2. Avaliação do pigmento preto**
  - 6.2.3. Avaliação do pigmento branco**
  - 6.2.4. Discussão**
  - 6.2.5. Bibliografia**

### **6.3. Caracterização dos resíduos orgânicos nas cerâmicas do Depósito Votivo de Garvão**

#### **6.3.1. Cera de abelha**

##### **6.3.1.1. Presença de cera de abelha nas amostras analisadas**

#### **6.3.2. Resinas**

##### **6.3.2.1. Presença de resina nas amostras analisadas**

#### **6.3.3. Gorduras e óleos**

##### **6.3.3.1. Presença de gorduras e óleos nas amostras analisadas**

#### **6.3.4. Relação entre o conteúdo e a forma tipológica dos recipientes estudados**

#### **6.3.5. Discussão**

#### **6.3.6. Bibliografia**

### **6.4. Conclusões**

### 6.1. Caracterização da pasta cerâmica no Depósito Votivo de Garvão

A lista das amostras selecionadas para este estudo e a informação arqueológica, que consta no inventário do CACMB (*i.e.* forma da peça, registo no depósito e alguns aspetos macroscópicos fundamentalmente da decoração), encontram-se no Anexo A.

O conhecimento dos materiais, nomeadamente da composição da pasta cerâmica permite caracterizar os processos de fabrico, como a seleção das matérias-primas e da tecnologia dos fornos, nomeadamente no que concerne aos processos de cozedura e às temperaturas alcançadas. O processo de produção da pasta determina a textura (ou *fabric*) da pasta cerâmica. Para a avaliação da pasta foram usadas várias técnicas complementares (*i.e.* DRX, MO, FRX, ICP-MS e SEM-EDS).

A Difração de Raios-X (DRX) permitiu a identificação das fases cristalinas, tendo-se obtido informação semiquantitativa sobre os minerais nas referidas pastas. A DRX de um número significativo de amostras permitiu perceber a variabilidade mineralógica das peças em função da tipologia e do processo de fabrico.

A avaliação da textura da pasta por Microscopia Ótica (MO) pode fornecer informação acerca da eventual mistura de argila com elementos não plásticos (ENP) e das técnicas de manufatura usadas pelo oleiro. Trata-se de uma técnica especialmente útil na identificação de ENP, no que também é designado *petrografia* das cerâmicas.

As técnicas de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X portátil (FRX) e Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) permitiram obter a composição química elementar das amostras de cerâmica. A FRX *in-situ* foi aplicada a um grande número de amostras por ser uma técnica não invasiva e muito versátil. Além de não danificar as amostras permitiu a análise de fragmentos de amostras e de peças completas que se pretendem conservar intactas.

A microanálise química por SEM-EDS permitiu a obtenção de imagens da microestrutura da pasta e a análise e, distribuição dos elementos químicos. Forneceu também a composição da pasta e dos ENP presentes em cada uma das amostras analisadas. Os ENP como os minerais silicatados, são particularmente interessantes porque são pouco afetados pelo cozimento. Ao não sofrerem grandes alterações e mantendo a sua identidade, permitem inferir a proveniência das matérias-primas. Por outro lado, as

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

argilas, a matéria-prima fundamental para o fabrico de cerâmicas, durante o processo de cozedura, tendem a ser completamente transformadas, perdendo a sua estrutura cristalina inicial. O seu aquecimento a altas temperaturas pode mesmo resultar na amorfização destes materiais ou na sua recristalização.

### **6.1.1. Análise mineralógica por difração de raios-X (DRX), da pasta da cerâmica**

A técnica de difração de raios-X foi usada com a finalidade de identificar a composição mineralógica das cerâmicas. Esta técnica é a mais indicada na determinação das fases cristalinas finas presentes em materiais cerâmicos. No caso da caracterização de minerais de argila, a utilização desta técnica é fundamental, na medida em que uma análise química destes materiais indica os elementos químicos presentes, mas não a forma como eles estão organizados. A preparação de amostras em lâminas orientadas, eventualmente glicoladas e aquecidas é uma metodologia<sup>1</sup> essencial na identificação dos minerais argilosos.

O tratamento com etilenoglicol é usado para provocar a expansão dos minerais de argilas expansivas, como a esmectite, de forma a ser possível, a sua identificação e separação dos restantes minerais com idêntico espaçamento basal. O tratamento térmico propicia mudanças nas distâncias interplanares ( $d$ ) ou a amorfização da estrutura cristalina, sendo também utilizado com a finalidade de identificar os minerais de argila.

Na Tabela 6.1 encontram-se as distâncias interplanares ( $d$ ) da reflexão principal, com Índice de Miller 001 e de algumas reflexões secundárias, características da maioria das argilas.

---

<sup>1</sup> Ver subcapítulo 5.5.2 – Preparação de lâminas de argilas orientadas

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

**Tabela 6. 1** - Distâncias interplanares (d) características da maioria das argilas (Gomes, 1998).

d (Å) pico principal	d (Å) Pico secundário	Minerais argilosos (grupo)
7	3,58	Caulinite
10	5,0 e 3,33	Ilite
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorite
12 ou 14	5,1 e 3,5	Esmectite
14	-	Vermiculite

### 6.1.1.1. Composição mineralógica da cerâmica manual

Da cerâmica manual foram analisadas amostras do grupo I (copos ovoides, MI), grupo II (taças, MII), grupo IV (urnas, MIV) e grupo VI (queimadores, MVI). Observando a tabela resumo da análise de DRX (Tabelas 6.2 e 6.3) e os difratogramas representativos da pasta das cerâmicas manuais (Figuras 6.1 e 6.2) verificamos que nas amostras de cerâmica manual, o quartzo é a fase mineral predominante, seguida de plagioclase.

Apenas nas amostras DGA 667 e DGA 1411 (ambas taças do tipo II) não foi detetada a presença de plagioclase (Figura 6.1). A plagioclase pertence ao grupo dos feldspatos e consiste numa solução sólida, que tem como extremos a albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e a anortite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). A presença de plagioclase nas cerâmicas pode dever-se à própria matéria-prima usada como ENP ou ser resultado de processos de decomposição de fases pré-existent, como a cristalização de anortite por decomposição de calcite (Trindade *et al.*, 2009). No caso das cerâmicas em análise, os dados de DRX indicam que a fase mineralógica plagioclase parece tratar-se essencialmente de uma plagioclase cálcica, identificada maioritariamente como labradorite, e como é evidente na  $\text{MO}^2$ , está presente como ENP.

Foi identificada a presença de óxidos de ferro, nomeadamente hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em algumas amostras de cerâmica manual.

Em várias amostras de cerâmica manual foi detetada a presença de anfíbolos, em amostras de diferente tipologia: tipo I (DGAs 105 e 1360), tipo II (DGA 667), tipo VI (DGAs 39, 42 e 513). Na amostra DGA 667, o quartzo e a anfíbola são os minerais predominantes.

<sup>2</sup> Ver subcapítulo 6.2 – Microscopia ótica e análise petrográfica

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

**Tabela 6.2** - Fases mineralógicas identificadas nas amostras de cerâmica manual, tipo I e II, analisadas por DRX.

++++ proporção muito elevada (composto predominante); +++ proporção elevada; ++ proporção média; + existe em fraca proporção.

Mineral	Tipo I									Tipo II			
	105	131	135	137	139	543	1359	1360	1375	306	667	1411	1439
Quartzo	+++	++	+++	++++	+++	+++	+++	+++	+++	++++	+++	++++	++++
Clorite		+	++		++				++		++		
Interestratificado <sup>3</sup>			++							++	++		+
Mica		+	+++	+		++	+	++	+			++	
Plagioclase	+++	++	+++	+++	+	+++	++	+++	++++	++			+++
Hematite				++		+	++					++	++
Zeólito	+		+		++			+	++	++	++	+	
Anfíbola	++							++	+	++	+++		++
Anátase												++	

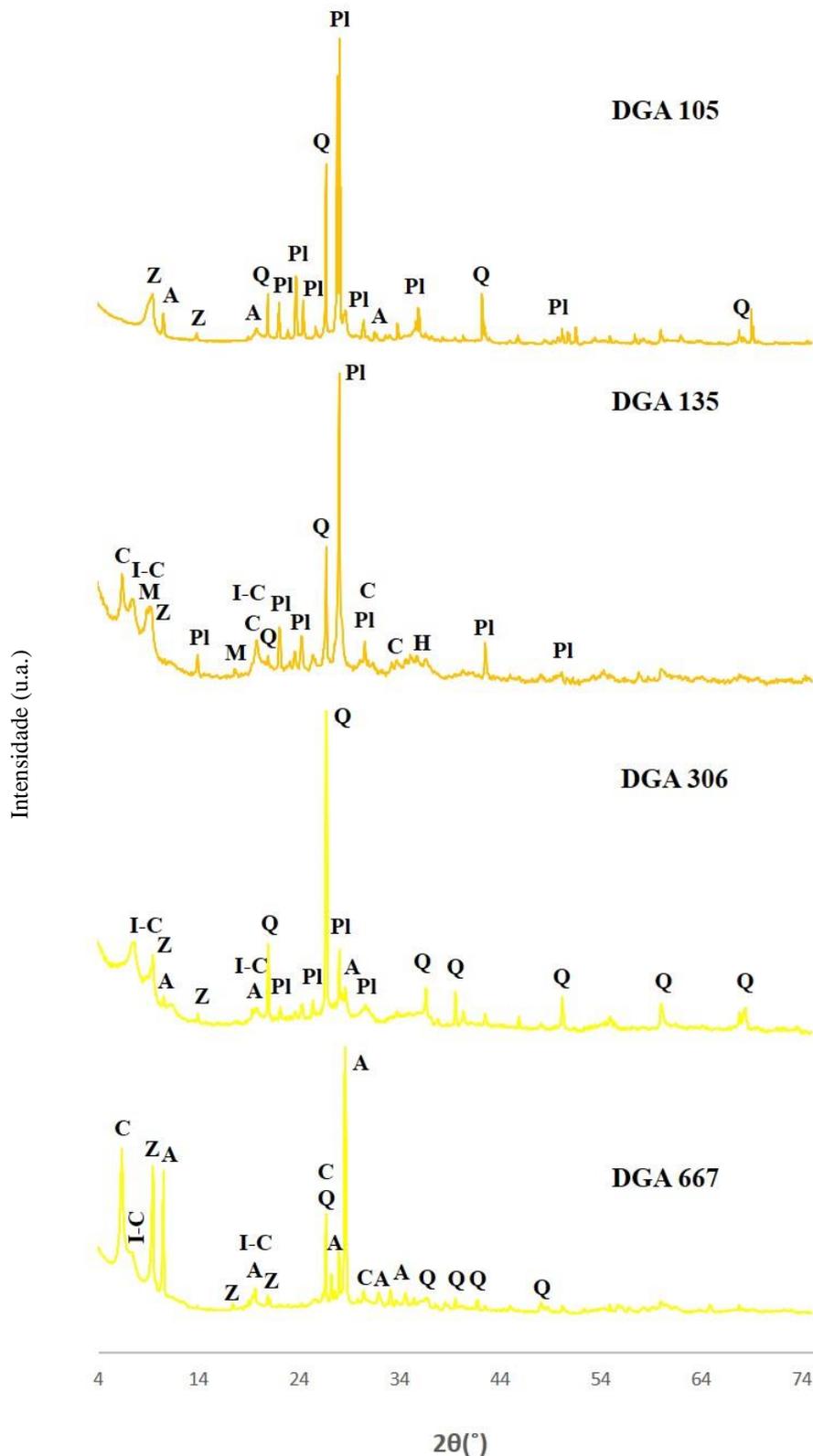
**Tabela 6.3** - Fases mineralógicas identificadas nas amostras de cerâmica manual, tipo IV e VI, analisadas por DRX.

++++ proporção muito elevada (composto predominante); +++ proporção elevada; ++ proporção média; + existe em fraca proporção.

Mineral	Tipo IV							Tipo VI										
	124	138	1418	1438	1514	1368	397	39	42	43	46	54	508	513	546	1421	1436	1505
Quartzo	+++	+++	++++	++	+++	++++	++++	+++	++	++++	++++	++++	+++	+++		++++	+++	++++
Clorite			++			++					++		++					
Interestratificado <sup>1</sup>												++	+				+	+
Mica	++	+	++		++	++		++	++	+	++		++	++		+++	+	++
Plagioclase	++	++	++	+++	+++	++		+++	+++	++	+++		++	+++	++++	+++	+++	++
Hematite					++	++								++		+++		
Zeólito	+	+	+	++		+		+	++						+	++		+
Anfíbola								++	++					++	+			
Anátase												++	++					
Rútilo							++											
Píroxena															++			

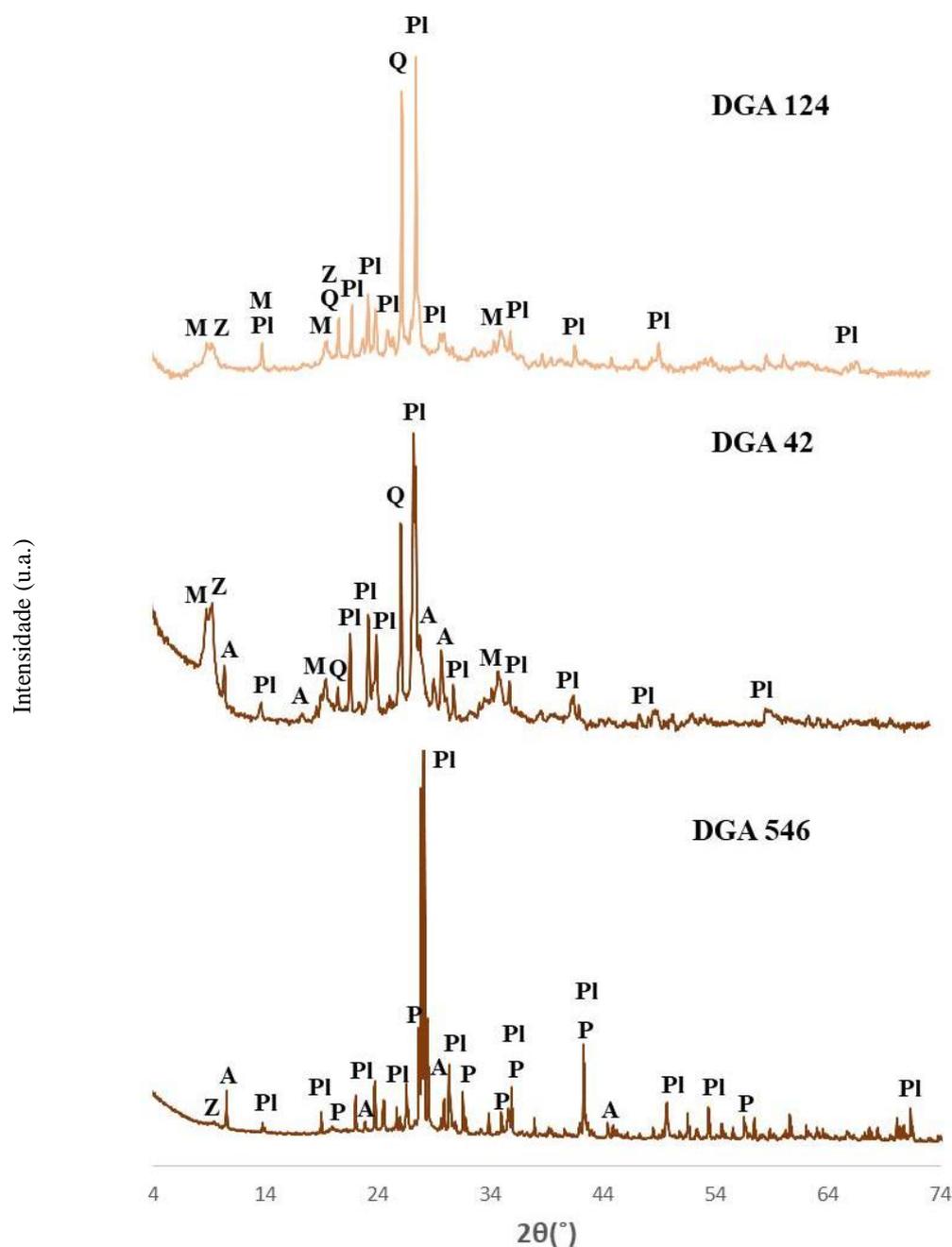
<sup>3</sup>Fase interestratificada, ilite-clorite

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 1** - Difratomogramas representativos de cerâmica manual. — MI e — MII  
 A-anfíbola; C-clorite; H-hematite; I-C- fase interestratificada, ilite-clorite; M-mica; PI-  
 plagioclase; Q-quartzo; Z-zeólito.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 2-** Difratogramas representativos de cerâmica manual. — MIV e — MVI. A-anfíbola; M-mica; P-piroxena; PI-plagioclase; Q-quartzo; Z-zeólito.

Em algumas amostras de cerâmica manual foram também encontrados minerais do grupo dos zeólitos como faujasite, chabazite e gmelinite. A presença destes minerais resulta essencialmente nos processos de alteração pós-depositacionais e contaminação da matriz da cerâmica decorrente do enterramento das mesmas (Schwedt *et al.*, 2006).

O quartzo está apenas ausente numa amostra de cerâmica manual, DGA 546, um queimador, e na qual a fase predominante é a plagioclase. Esta amostra distingue-se das restantes pela presença conjunta de anfíbola e piroxena (provavelmente diópsido). As

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

piroxenas pertencem à classe de inossilicatos e são encontradas em rochas ígneas e metamórficas. A presença de diópsido pode dever-se à sua formação durante o cozimento, durante o qual as pastas dolomíticas sujeitas a prolongados ciclos de cozedura ou a temperaturas elevadas resultam em diópsido. No entanto, a microscopia ótica mostra as piroxenas como ENP.

Na generalidade das amostras de cerâmica manual, recorrendo a DRX convencional, foi possível detetar a presença de eventuais minerais das argilas, nomeadamente pertencente ao grupo da clorite, ilite/moscovite e em alguns casos, ao grupo da sepiolite-palygorskite ou fases interestratificadas ( $d \sim 12 \text{ \AA}$ ). No entanto, importa lembrar que a presença de alguns destes minerais se pode justificar pela alteração dos corpos cerâmicos durante o seu enterramento (Pavia, 2006; Ghergari & Stäncel, 2012). As micas, como a moscovite ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ), correspondem a filossilicatos facilmente presentes nas matérias-primas argilosas ou em alguns ENP e a sua presença fornece uma indicação da temperatura de cozedura pois decompõem-se a uma temperatura entre  $700\text{-}750^\circ\text{C}$  (Trindade, 2007; Ntah *et al.*, 2017) ou a  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ , no caso de atmosferas oxidantes (Ntah *et al.*, 2017).

A preparação de lâminas de argilas orientadas permitiu obter informação sobre os minerais de argila. Nas Figuras 6.3 e 6.4 apresentam-se difratogramas representativos obtidos em duas amostras do grupo petrográfico<sup>4</sup> A (amostra DGA 667, taça e DGA 1368, urna) e grupo petrográfico B (amostras DGA 137, copo e DGA 508, queimador) de lâminas de argilas orientadas.

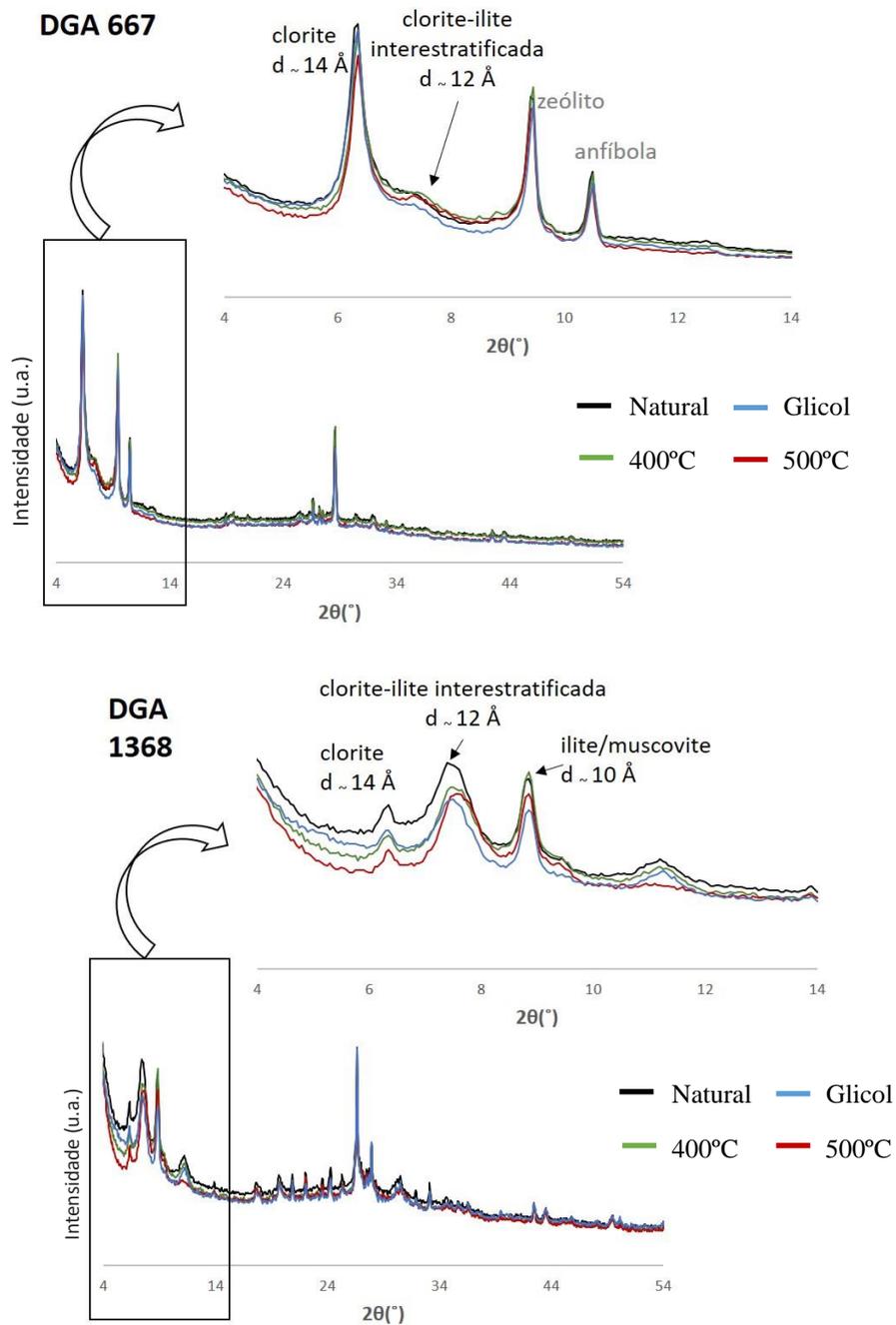
Nas amostras de ambos os grupos petrográficos foi identificada a presença de clorite, pelo pico identificado a cerca de  $14 \text{ \AA}$ , muito intenso em algumas amostras do grupo A e que não sofre qualquer alteração na presença de glicol ou aquecimento (Poppe *et al.* 2001). A ilite/moscovite também foi identificada, a uma distância interplanar de  $10 \text{ \AA}$ , em várias amostras de ambos os grupos petrográficos. A presença de uma fase interestratificada, nomeadamente ilite-clorite, foi identificada pelos picos entre  $10$  e  $14 \text{ \AA}$ , que também não sofrem qualquer alteração, nem com o tratamento com etilenoglicol nem com os tratamentos térmicos (Poppe *et al.* 2001). Este mineral interestratificado foi identificado em cerâmica manual pertencentes ao grupo petrográfico A (taças e urnas) e também do grupo petrográfico B (copos e alguns queimadores)<sup>4</sup>.

---

<sup>2</sup> Ver subcapítulo 6.2 – Microscopia ótica e análise petrográfica

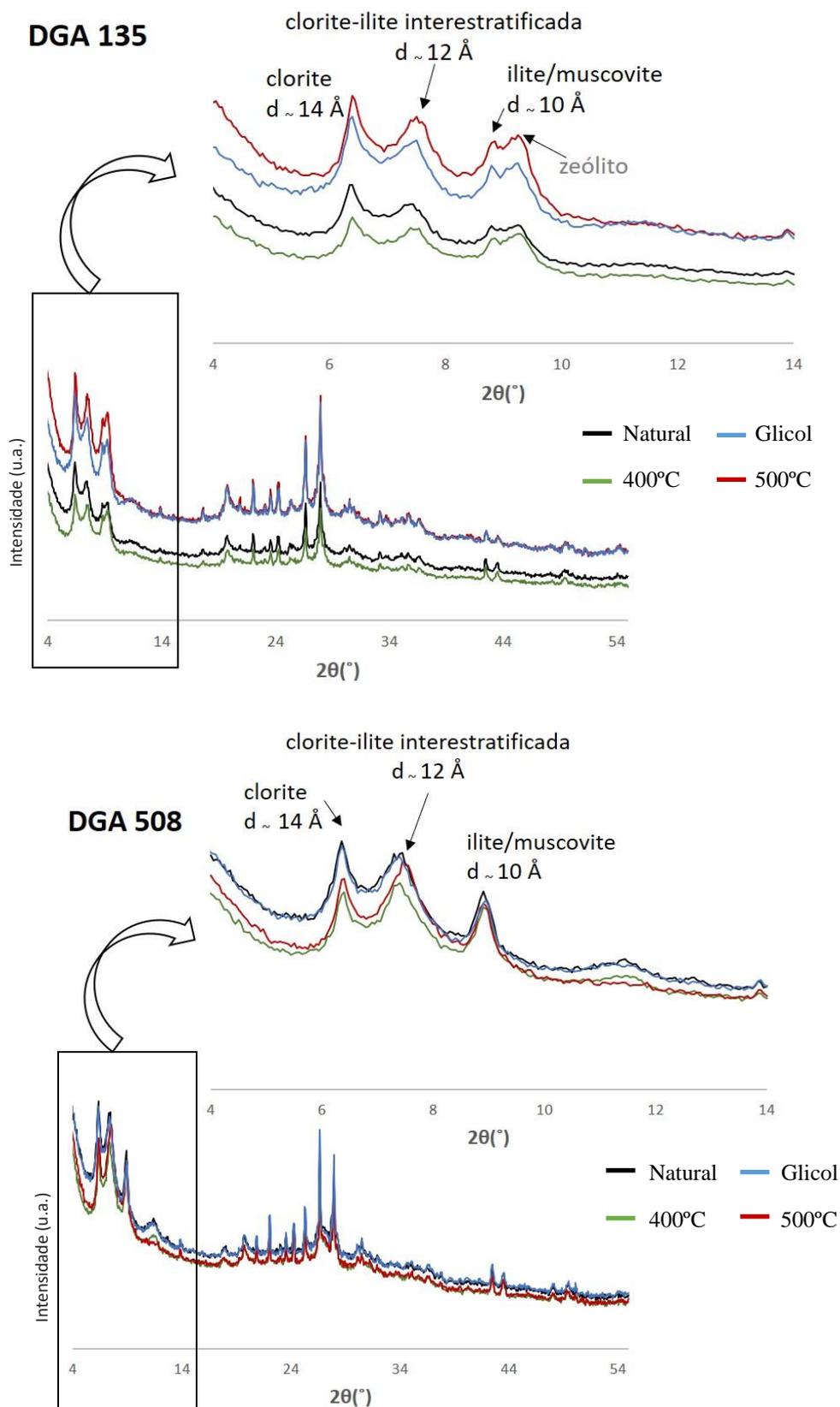
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Assim, os minerais de argila predominantes nas cerâmicas manuais são clorite, ilite-clorite interestratificada e ilite (no Anexo C encontram-se mais alguns difratogramas obtidos em amostras manuais dos grupos petrográficos A e B). Estes minerais argilosos estão presentes tanto nas cerâmicas do grupo petrográfico A como do grupo petrográfico B.



**Figura 6. 3** - Difratogramas de duas amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico A (ao natural), após tratamento com etilenoglicol e após tratamento térmico.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 4** - Difratoqramas de duas amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico B (ao natural), após tratamento com etilenoglicol e após tratamento térmico.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

### 6.1.1.2. Composição mineralógica da cerâmica a torno

Com o intuito de conhecer as diferenças entre as duas pastas de granulometria diferente usadas na manufatura da mesma peça, nos pratos a torno do tipo I, foram analisadas ambas as pastas de um número representativo de amostras pertencentes a este grupo. Do grupo de cerâmicas a torno foram ainda analisadas amostras do grupo II (TII), do grupo V (TV), do grupo dos grandes contentores e do grupo das cerâmicas pintadas, respetivamente. Sendo os queimadores uma peça emblemática, procedeu-se também à análise de três amostras de queimadores realizados a torno. Nas Tabelas 6.4, 6.5 e 6.6 encontra-se um resumo das fases mineralógicas identificadas para as amostras de cerâmica a torno.

Na Figura 6.5, apresentam-se difratogramas representativos das amostras de cerâmica a torno. Nas amostras a torno, o quartzo é sem dúvida o mineral predominante, apresentando algumas amostras também plagioclase e ilite/moscovite em abundância variável. Na cerâmica a torno, apenas na amostra DGA 359, uma urna grande, foi detetada a presença de anfíbola.

A maioria das amostras a torno apresenta hematite, mais frequente em algumas peças únicas e nos grandes contentores. A presença deste mineral indica, no caso de se tratar de um mineral neoformado, de uma temperatura de cozedura superior a 700-750 °C numa atmosfera oxidante, condições nas quais se forma hematite conferindo às cerâmicas uma cor laranja/avermelhada (Ortega *et al.*, 2005; García-Heras *et al.*, 2006; Rogerio-Candelera *et al.*, 2013), muito característica das cerâmicas a torno estudadas.

Em algumas amostras de cerâmica a torno foi ainda identificada a fase rútilo. A presença desta fase sugere uma temperatura de cozedura próxima da temperatura de transição de fase anátase-rútilo de 750-900°C (Liou, 2015). No entanto, há que salientar que o rútilo pode estar presente inicialmente como ENP.

Algumas amostras a torno apresentam na sua composição mineralógica a espinela hercinite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), um mineral de neoformação formado a partir dos produtos de decomposição dos minerais de argila e incorporação de Al (e por vezes Ti e Mg) num novo mineral, a uma temperatura de cerca de 1100°C, sob condições redutoras (Cianchetta *et al.*, 2015; Vieira *et al.*, 1999). A presença deste mineral além de nos fornecer informação acerca da temperatura de cozedura permite também reconhecer a atmosfera usada, compatível com a observação visual da cor da pasta, um tom cinzento e não laranja/avermelhada como a maioria da cerâmica a torno.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

A maioria das amostras de grandes contentores apresenta na sua composição aluminossilicatos de cálcio, como a akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). Este é um mineral de neoformação e indica que a cerâmica foi cozida a uma temperatura superior a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (Trindade *et al.* 2009). A mineralogia identificada nestas amostras indica uma matéria-prima com algum calcário dolomítico, como aconteceria em depósitos de argila com carbonatos ricos em magnésio. Os difratogramas de duas destas amostras estão representados na Figura 6.5.

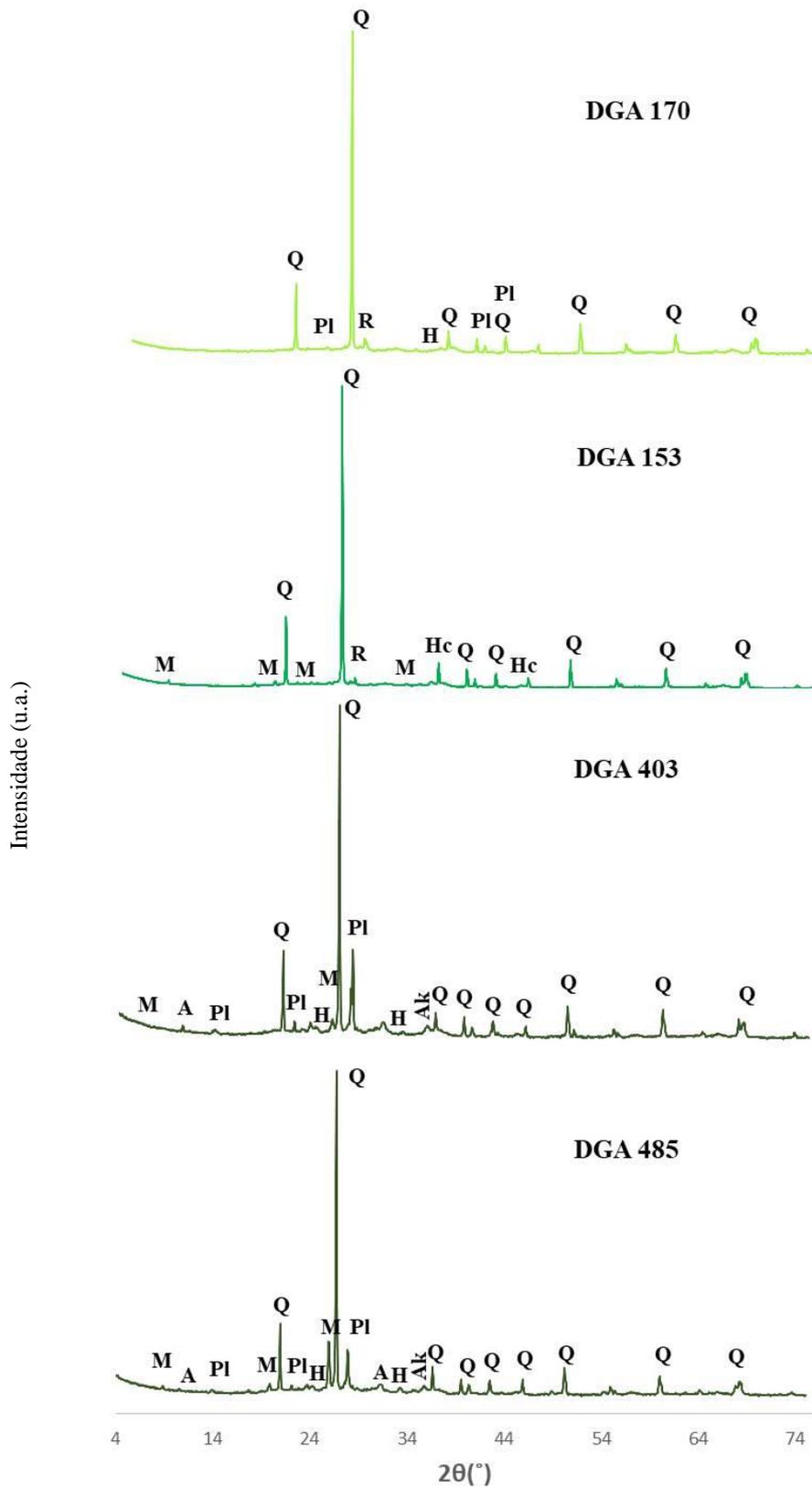
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

**Tabela 6.4** - Fases mineralógicas identificadas nas amostras analisadas, correspondentes a cerâmica a torno do tipo II, V, VI, peças isoladas e ainda grandes contentores.

++++ proporção muito elevada (composto predominante); +++ proporção elevada; ++ proporção média; + existe em fraca proporção.

Mineral	Tipo II		Tipo V			Queimadores			Urna grande	Funil	Tipo VII (var.)	Tigela/ alguidar	Contentores							
	162	170	153	155	176	48	1294	1346	359	366	389	2744	403	417	485	642	770	1984	2463	
Quartzo	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Plagioclase		++				++		++	+++	++		+	++	++	++	+++	+++	+++	++	++
Mica			+		++	+	++		++		+	++	+		+	+	++			++
Hematite	+	++		+	+		+		++	++	++	++	++	++	++	++	+			++
Anfibola									+++				+							
Piroxena																		++		
Rútilo		++	+		++		++					++								
Hercinite	++		+	++				++												
Akermanite													+	+	+		+			

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 5** - Difratomogramas representativos de cerâmica a torno.

— TII, — TV e — contentores.

A-anfíbola; Ak-akermanite; H-hematite; Hc-hercinite; M-mica; Pl-plagioclase; Q-quartzo; R-rútilo.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Na Tabela 6.5 e na Figura 6.6 apresentam-se os minerais identificados na pasta das amostras a torno correspondentes à cerâmica pintada. Nestas amostras, foi detetada a presença de minerais do grupo da espinela nas amostras DGA 2213 e DGA 2236. Nas amostras DGA 2190 e DGA 2193 foi também identificada a presença de moscovite. A hematite está presente em todas as amostras de cerâmica a torno decorada com pintura, evidenciando uma tecnologia envolvendo a cozedura da cerâmica em atmosfera oxidante. A presença de hematite indica também o uso de uma matéria-prima rica em ferro e provavelmente, temperatura de cozedura de pelo menos 750°C, temperatura a partir da qual os óxidos de ferro são convertidos em hematite (Ortega *et al.*, 2005; Jadot *et al.*, 2016).

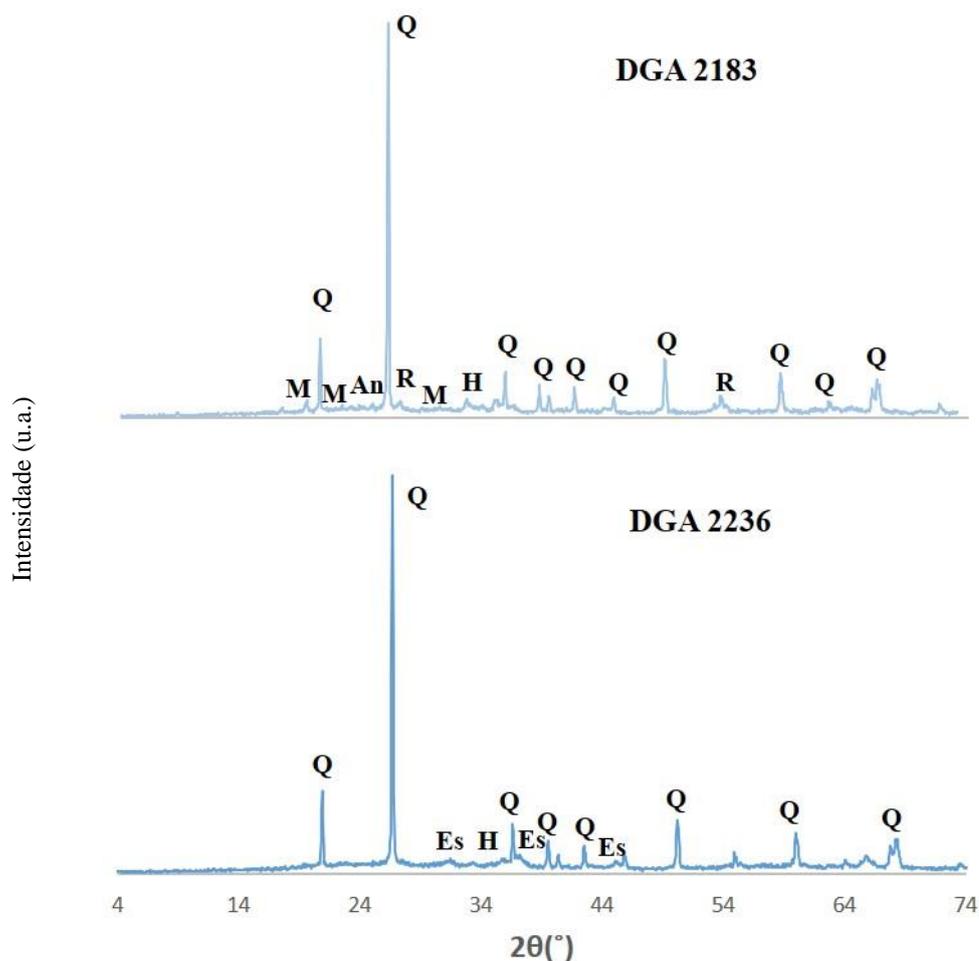
Por outro lado, a presença de anátase nas amostras DGA's 2176, 2183 e 2212 indicia que estas cerâmicas foram cozidas a uma temperatura inferior à temperatura de transição de fase que ocorre na gama de temperatura 750-900°C, a temperaturas superiores, a anátase torna-se instável (Jadot *et al.*, 2016, Liou, 2015). A presença conjunta de anátase e rútilo na primeira destas amostras sugere que a cozedura desta amostra foi realizada a uma temperatura de 800°C, e que possivelmente não ocorreu a total conversão da anátase, ou então que estes minerais estão presentes como ENP (Liou, 2015).

**Tabela 6. 5** - Fases mineralógicas identificadas nas amostras da pasta da cerâmica a torno decorada com pintura.

++++ proporção muito elevada (composto predominante); +++ proporção elevada; ++ proporção média; + existe em fraca proporção; vtg vestígios.

Mineral	2176	2177	2183	2186	2187	2190	2193		2203	2212	2213	2236	2291	2310
Quartzo	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++		++++	++++	++++	++++	++++	++++
Mica	+		++	+++	++	+++	+			++			++	++
Hematite	++	+	++	+	++	++	++		+	+	++	vtg	++	vtg
Anátase	+		+							+				
Rútilo			++			++								+
Espinela											+	++		

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 6** - Difrátogramas de algumas amostras de cerâmica a torno, decorada com pintura.

— Pratos\_pintados — Potes\_pintados

An-anátase; Es-espinela; H-hematite; M-mica; Q-quartzo; R-rútilo.

Na Tabela 6.6 encontra-se um resumo das fases mineralógicas identificadas para as amostras de cerâmica a torno do tipo I analisadas, com a análise separada das pastas de granulometria diferente. O núcleo que corresponde à fração grosseira e a pasta de granulometria mais fina foi usada para a construção da restante peça. Observando as Figuras 6.7 e 6.8, nas quais se encontram os difratogramas obtidos em ambas as pastas constituintes destes pratos (fina e grosseira), verifica-se que em ambas o mineral predominante é o quartzo. A natureza dos minerais argilosos varia de amostra para amostra e foi possível identificar ilite e rara clorite. O feldspato é rico em Ca, plagioclase, e a sua presença é claramente mais abundante na pasta grosseira do que na fina. Apenas na pasta grosseira foi detetada a presença de piroxena, em algumas das amostras analisadas.

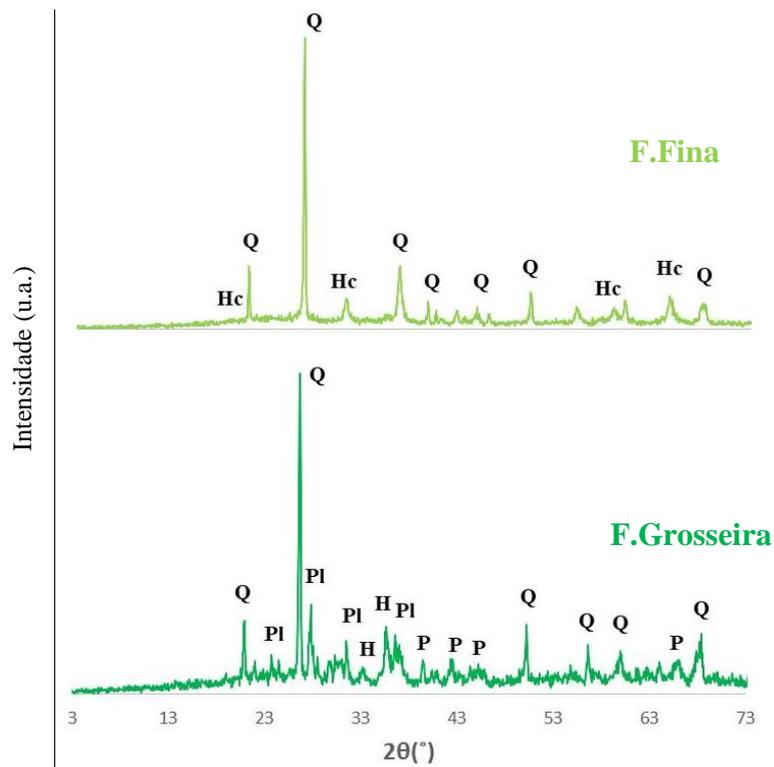
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

**Tabela 6. 6** - Fases mineralógicas identificadas, nas amostras de cerâmica a torno do tipo I, tanto na pasta de granulometria mais fina como na pasta de granulometria mais grosseira que constitui o núcleo central da peça de cerâmica.

++++ proporção muito elevada (composto predominante); +++ proporção elevada; ++ proporção média; + existe em fraca proporção; vtg vestígios.

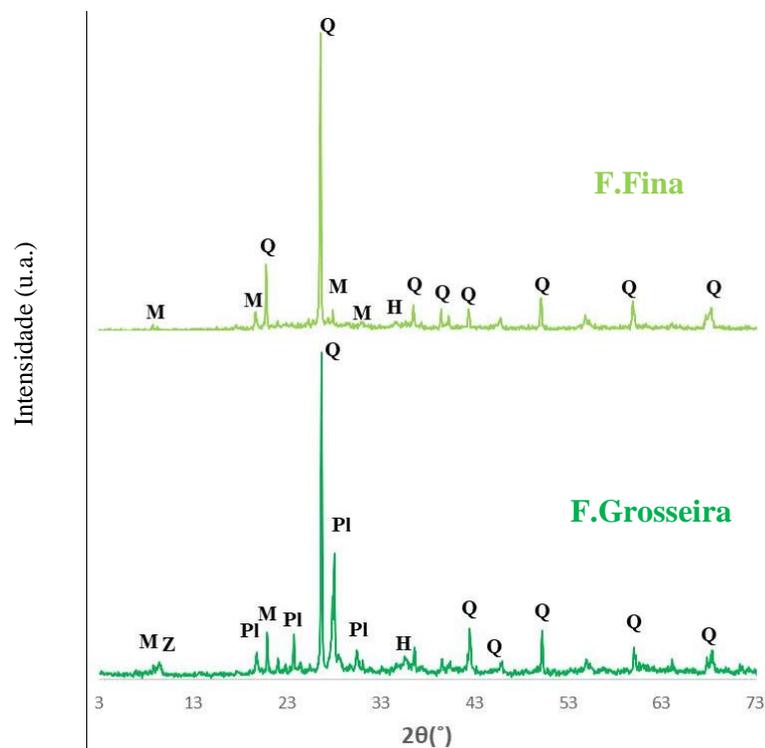
Amostra	Pasta	Quartzo	Clorite	Mica	Hercinite	Plagioclase	f-K	Hematite	Magnetite	Piroxena	Zeólito
307	F	++++			++						
	G	+++				++		+		+	
559	F	++++			+	-		vtg			
	G	++++				++				+	
560	F	++++	+	++							
	G	++++	+vtg	++		++	+vtg		+	+	+
581	F	++++		+	+			+			
	G	++++		vtg	vtg	++		vtg		+	
615	F	++++	+vtg	++			+vtg	+			
	G	++++		vtg		+++		vtg		+	
617	F	++++		+				+			
	G	++++	+	vtg		++		+			+
Saco3	F	++++						+			
	G	+++				++		++			
Saco3a	F	++++			+			+			
	G	++++						++			
Saco5	F	++++						+			
	G	++++						++		+	
Saco5a	F	++++						+			
	G	++++						++			
684	F	++++									
807	F	++++				+		+			
	G	++++				+++		++			
814	F	++++				+vtg		+			
	G	++++				+++		+		+	
623	F	++++	+		+	+vtg					
	G	++++	+			++					

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 7** - Difratomogramas da amostra DGA 307, prato a torno tipo I, respeitantes à pasta fina e à pasta grosseira.

**H**-hematite; **Hc**-hercynite; **M**-mica; **P**-piroxena; **Pl**-plagioclase; **Q**-quartzo.



**Figura 6. 8** - Difratomogramas da amostra DGA 617, prato a torno tipo I, respeitantes à pasta fina e à pasta grosseira.

**H**-hematite; **M**-mica; **Pl**-plagioclase; **Q**-quartzo; **Z**-zeólito.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

### 6.1.2. Microscopia ótica e análise petrográfica

O recurso à microscopia ótica permitiu obter a caracterização textural das pastas cerâmicas, relacionando parâmetros tais como a homogeneidade da pasta, coesão, porosidade aparente, cor, percentagem de elementos não plásticos (ENP), bem como a sua orientação, tamanho e geometria.

De um modo geral, a pasta da cerâmica manual apresenta tons mais escuros que a cerâmica a torno. A cor das pastas, no caso da cerâmica manual varia entre tons de castanho/avermelhado a cinzento-escuro. A cor mais escura observada em algumas destas cerâmicas pode dever-se a fatores como a presença de uma maior percentagem de material orgânico ou às condições redutoras durante o processo de cozedura. As pastas da cerâmica a torno apresentam uma coloração mais homogénea, geralmente vermelha acastanhada ou vermelha alaranjada, sugerindo uma cozedura e arrefecimento em atmosfera oxidante. Verificam-se também alguns casos em que as pastas apresentam uma coloração mais escura apenas no cerne, o que sugere uma cozedura em atmosfera redutora e arrefecimento em atmosfera oxidante, e ainda casos em que apenas a superfície interior dos artefactos está totalmente escurecida. Neste caso, a cozedura poderá ter sido realizada em atmosfera redutora, mas apenas a superfície mais clara foi arrefecida em atmosfera oxidante, ou então durante a cozedura, apenas a superfície interior esteve exposta a uma atmosfera redutora.

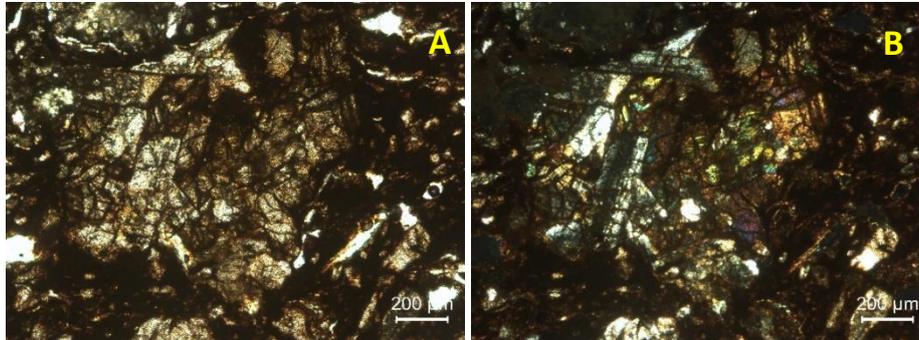
Para efetuar algum trabalho de estudo comparativo, foram recolhidas amostras de rocha característica da geologia regional. Os resultados da petrografia são apresentados no Anexo C.

#### 6.1.2.1. Petrografia da cerâmica manual

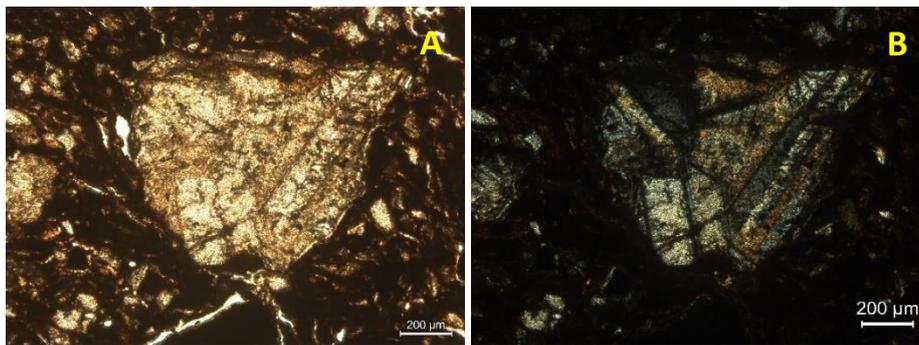
As cerâmicas manuais do tipo I, copos, correspondem a um grupo petrográfico marcado pela abundância de plagioclases, muitas vezes em grãos de litoclastos apenas com este mineral acompanhado por piroxenas, apesar do quartzo ser o mineral mais abundante. Os grãos de ENP são subangulosos e mostram-se muito alterados. A granulometria é extremamente heterogénea, culminando na granulometria máxima de cerca de 1 mm (Figuras 6.9 e 6.10). A matriz é escura ou avermelhada, mostrando um provável enriquecimento em óxidos de ferro.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Assim, a análise petrográfica está de acordo com a composição mineralógica obtida por DRX, com a predominância de minerais de quartzo e plagioclases, que constituem a maioria dos ENP identificados.



**Figura 6. 9** - Grão de rocha gabroica com plagioclase e piroxenas, identificado na amostra DGA 1359 do tipo estilístico I de cerâmica manual (copo).  
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

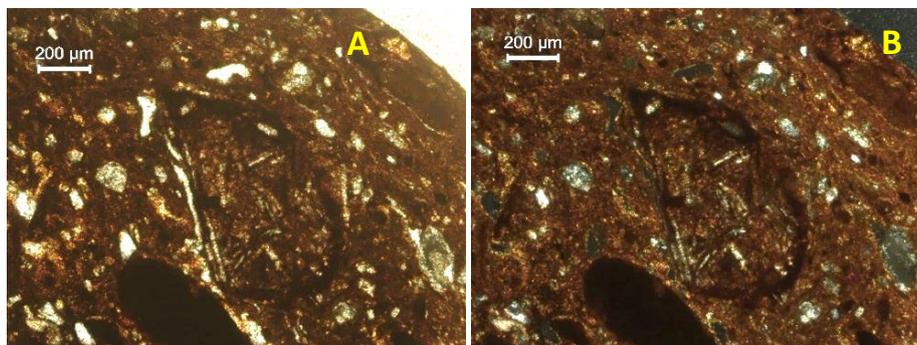


**Figura 6. 10** - Grão poliminerálico apenas com plagioclases, identificado na amostra DGA 1359, tipo I de cerâmica manual (copo).  
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

O grupo cerâmico Tipo II (taças de fabrico manual) é marcado, petrograficamente, pela presença de inúmeros litoclastos de material argiloso, eventualmente resultado da alteração de rochas pré-existentes não identificadas. Em alguns casos a textura desses litoclastos parece sugerir a presença de rochas vulcânicas (Figura 6.11). Noutros casos, são semelhantes a arenitos de sedimentos ferruginosos (Figura 6.12). Regista-se a presença de rochas metamórficas filíticas de baixo grau, extremamente alteradas. A dimensão dos clastos é altamente variável, com litoclastos na ordem dos mm e os grãos monominerálicos na ordem dos 100-200 µm. A anfíbola só ocorre em frações extremamente finas, exceto na amostra DGA 667, onde este mineral atinge maiores dimensões (Figura 6.13).

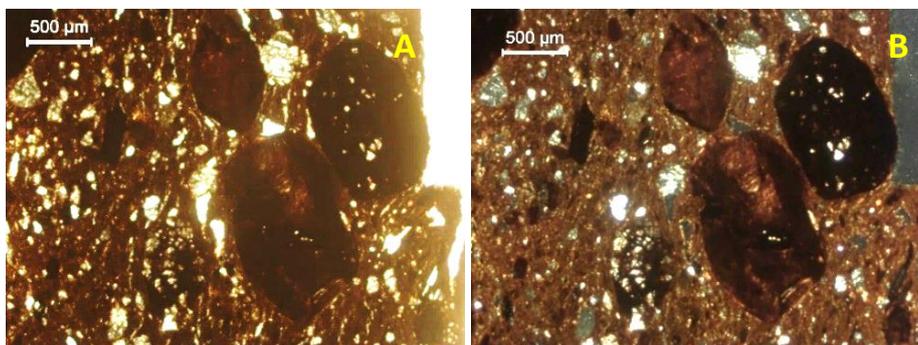
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

A análise petrográfica permitiu identificar a presença de anfíbola neste grupo, confirmando os dados de DRX.



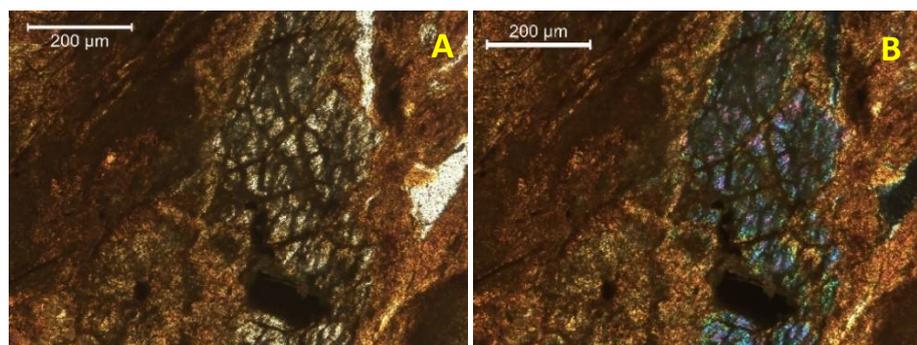
**Figura 6. 11** - Eventual clasto de rocha vulcânica, extremamente alterado, amostra DGA 306, tipo II da cerâmica manual (taça).

A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados



**Figura 6. 12** - Imagem geral da amostra DGA 306 do tipo II da cerâmica manual (taça).

A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

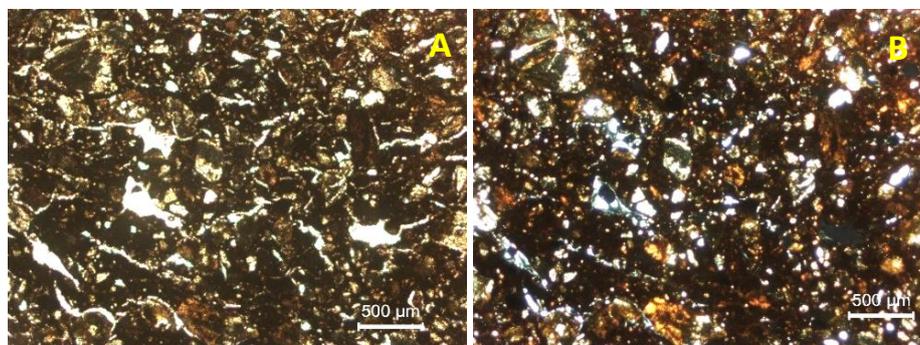


**Figura 6. 13** - Grão de anfíbola alterada , amostra de taça DGA 667 (tipo II de cerâmica manual).

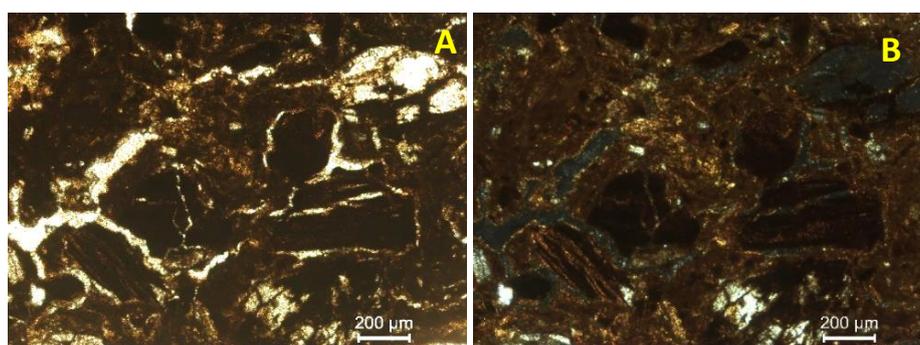
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

As amostras de urnas de cerâmica manual (tipo IV, urnas) avaliadas petrograficamente (DGAs 124, 138, 1368 e 1459) formam um grupo petrográfico de composição muito semelhante ao grupo representado pelas cerâmicas manuais do tipo II (taças), eventualmente com menor abundância de anfíbolos e com os minerais mais arredondados (Figuras 6.14 e 6.15). De facto, a composição dos ENP identificados por petrografia está de acordo com os resultados obtidos para a composição mineralógica por DRX, nomeadamente uma maior quantidade de quartzo e plagioclases como ENP. Na Figura 6.16, é possível observar um litoclasto de rocha com aparência vulcânica, onde são visíveis os cristais de plagioclase e na Figura 6.17 encontram-se litoclastos de rocha sedimentar ou metamórfica de baixo grau e eventualmente litoclasto de rocha vulcânica.

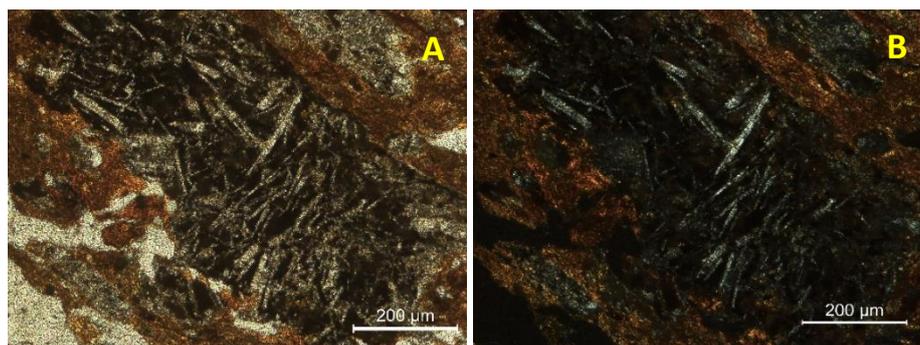


**Figura 6. 14** – Aspeto geral da amostra DGA 1459, grupo IV de cerâmica manual (urnas). A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados



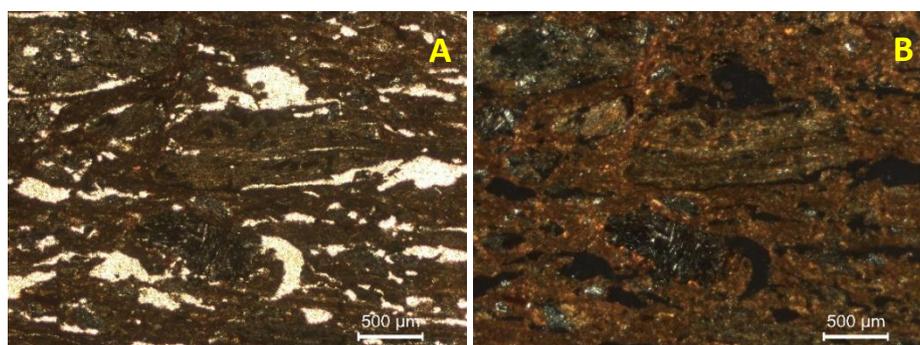
**Figura 6. 15** – Aspeto geral da amostra DGA 138, grupo IV de cerâmica manual (urnas). A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 16** – Litoclasto com aparência vulcânica, amostra DGA 1368, grupo IV de cerâmica manual (urnas).

A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados



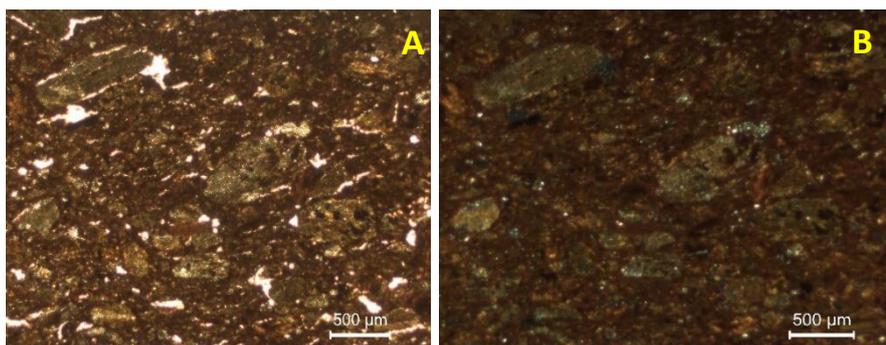
**Figura 6. 17** – Aspeto geral da amostra DGA 1368, grupo IV de cerâmica manual (urnas), com litoclastos de rocha sedimentar ou metamórfica de baixo grau e aparente litoclasto de rocha vulcânica.

A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

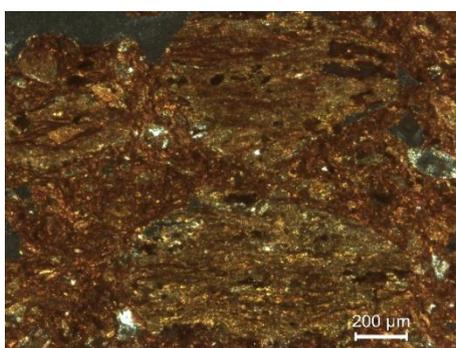
No caso do grupo estilístico tipo VI de cerâmica manual (queimadores), a análise petrográfica revelou-se essencial na identificação de dois grupos com ENP de diferente proveniência. Assim foram definidos dois grupos, grupo A (DGAs 46, 54 e 1474; 1505 e 1421) e grupo B (DGAs 42, 43, 508, 546 e 1436) que serão descritos de seguida.

O grupo A corresponde a um grupo petrográfico de composição semelhante aos dois grupos anteriores, nomeadamente grupo de cerâmica manual do tipo II (taças) e do tipo IV (urnas), eventualmente com maior contributo de rochas sedimentares ou metamórficas de baixo grau (Figuras 6.18 e 6.19).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 18** – Aspeto geral da amostra DGA 54, pertencente ao grupo estilístico do tipo VI (queimadores) e ao grupo petrográfico A. A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados



**Figura 6. 19** – Detalhe de litoclastos de rocha sedimentar ou metamórfica de baixo grau, na amostra DGA 54 (tipo VI - queimador e grupo A, em termos de petrografia) (nicóis cruzados).

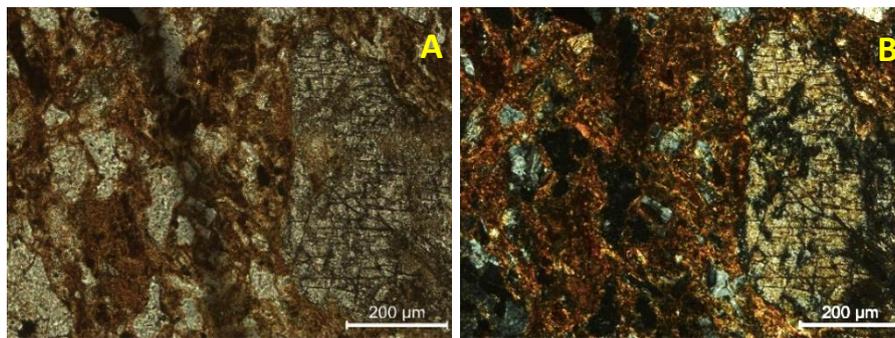
O grupo petrográfico B é formado por algumas amostras de cerâmica manual, do tipo VI (queimadores) e do tipo I (copos). Neste grupo é notória a presença de quartzo e plagioclase em ENP monominerálicos. Mas é a presença de litoclastos com plagioclase, anfíbolos e/ou piroxenas e algum quartzo que marcam a composição dos ENP deste grupo. Aparentemente tratam-se de litoclastos de rocha plutónica melanocrata (Figura 6.20). Algumas piroxenas e anfíbolos estão presentes também sob a forma de grãos monominerálicos (Figura 6.21). Existem raros grãos de rochas metamórficas de baixo grau. Estes litoclastos e os fragmentos monominerálicos mostram-se relativamente pouco alterados, pelo menos comparados com os litoclastos dos grupos de taças (tipo II), urnas (tipo IV) e queimadores (tipo VI) do grupo A. A pasta mostra-se avermelhada, provavelmente devido ao teor de Fe (Figura 6.22). A granulometria é extremamente heterogénea, atingindo os ENP (sobretudo litoclastos) dimensões de 1 mm.

A composição da amostra DGA 546 é muito semelhante à observada para as restantes amostras deste grupo (grupo B dos queimadores), no entanto, os litoclastos são raros. A

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

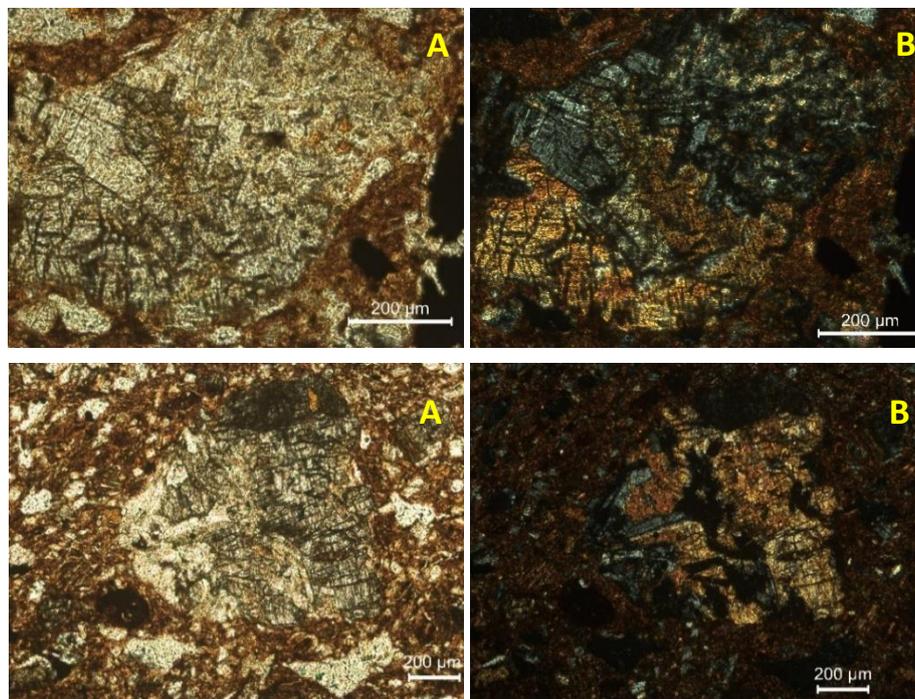
granulometria desta amostra é muito inferior e a plagioclase é mais abundante (minerais angulosos) (Figura 6.23). De facto, esta é a única amostra que apresenta uma composição mineralógica, obtida por DRX, diferente das restantes, onde não foi detetada a presença de quartzo e a plagioclase é sem dúvida a fase mineral predominante, conjuntamente com alguma piroxena.

No que diz respeito à composição mineralógica, obtida por DRX, não são observadas grandes diferenças que permitam a discriminação dos dois grupos petrográficos (A e B) identificados pela análise petrográfica.



**Figura 6. 20** - Piroxena como ENP na amostra DGA 42, pertencente ao grupo petrográfico B dos queimadores manuais.

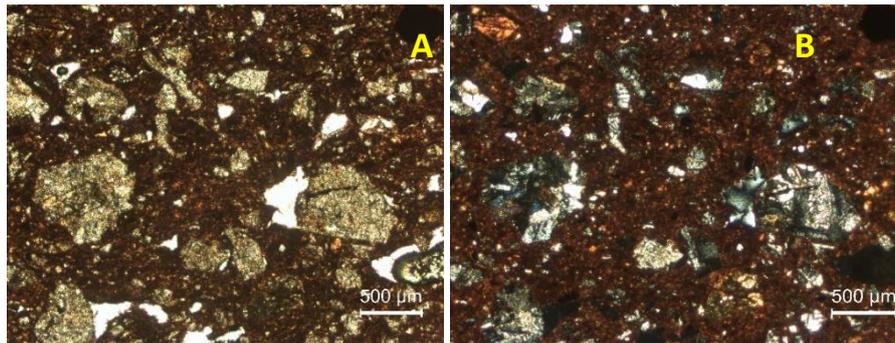
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados



**Figura 6. 21** – Litoclasto de rocha gabroica, como ENP, nota-se a presença de plagioclase e piroxena, amostra DGA 42, tipo VI (queimador) e grupo petrográfico B.

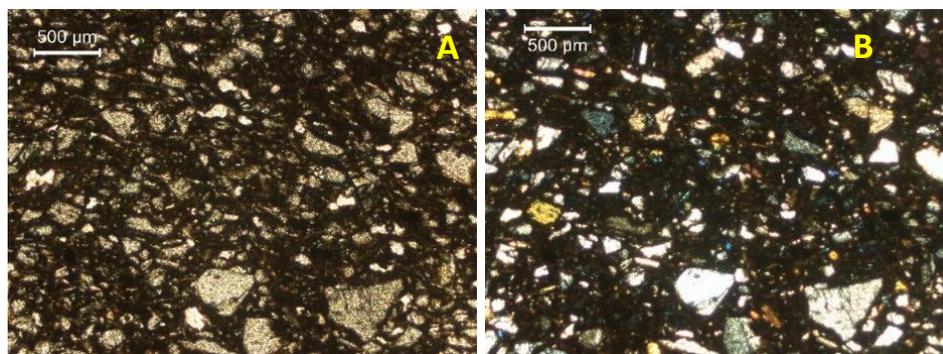
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 22** – Perspetiva global da amostra DGA 43, grupo petrográfico B e tipo VI de cerâmica manual (queimador).

A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados



**Figura 6. 23** – Perspetiva global da amostra DGA 546, grupo petrográfico B e tipo VI de cerâmica manual (queimador).

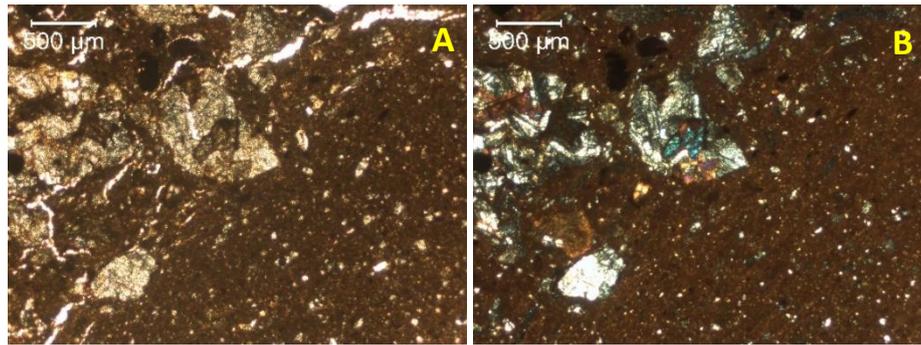
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

### 6.1.2.2. Petrografia da cerâmica a torno

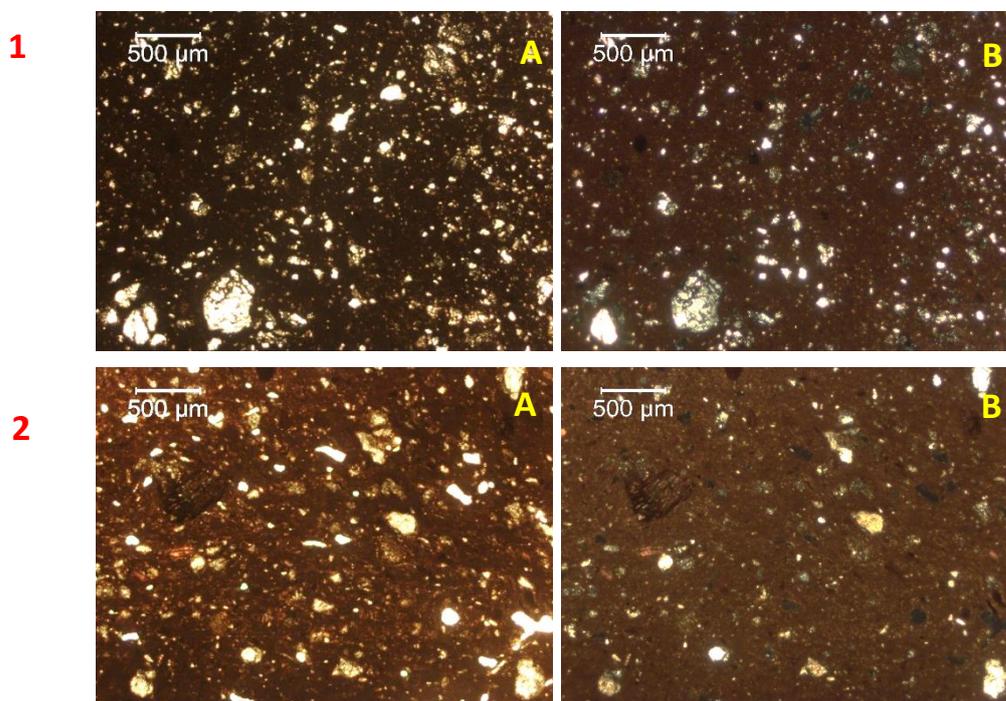
No caso dos pratos a torno (Tipo I), como é evidente em análise macroscópica, estas cerâmicas são compostas por dois grupos de pastas, uma pasta grosseira constituída pelo descrito núcleo e uma pasta fina que foi usada na construção das paredes do prato. O contato entre a fração fina e a fração grosseira é brusco, com algumas evidências de ENP da fração grosseira que penetram na fração fina (Figura 6.24).

Os ENP da pasta fina são sobretudo quartzo e plagioclase, em granulometrias que se aproximam dos 100 µm, subangulosos a subarredondados (Figura 6.25). Por vezes é possível detetar moscovite.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 24** – Limite de contato entre a fração grosseira e a fração fina, com ENP de rocha gabroica, da pasta grosseira a penetrar na pasta fina, amostra DGA 581 (prato tipo I). A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados



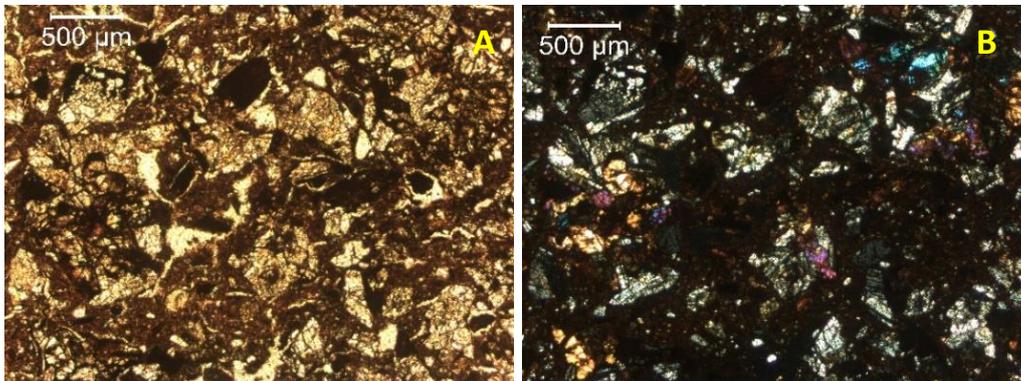
**Figura 6. 25** - Pasta fina das amostras DGA 807 e DGA 814, pratos a torno tipo I. A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

A pasta grosseira possui igualmente bastantes ENP monominerálicos de quartzo e plagioclase, subangulosos e de granulometria máxima até cerca de 1mm (Figura 6.26). A pasta grosseira distingue-se pela presença de inúmeros litoclastos. Estes litoclastos são de rochas gabroicas, compostos por plagioclases e piroxenas (Figuras 6.27 e 6.28). O grupo relativo aos núcleos de pasta grosseira dos pratos a torno aproxima-se mais do grupo petrográfico B, identificado nos copos manuais e em algumas amostras de queimadores manuais.

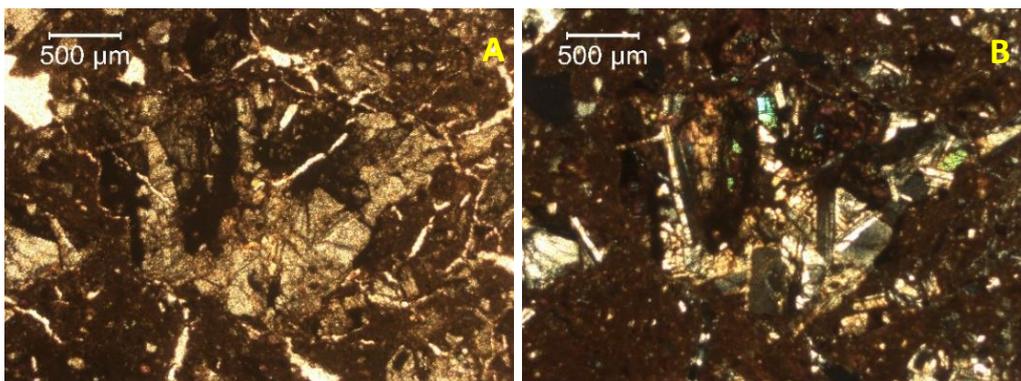
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Os resultados da análise petrográfica vão de encontro aos resultados obtidos por DRX, sendo que as principais diferenças entre as duas pastas constituintes dos pratos são a maior quantidade de quartzo na fração fina e a elevada quantidade de plagioclases na fração grosseira.

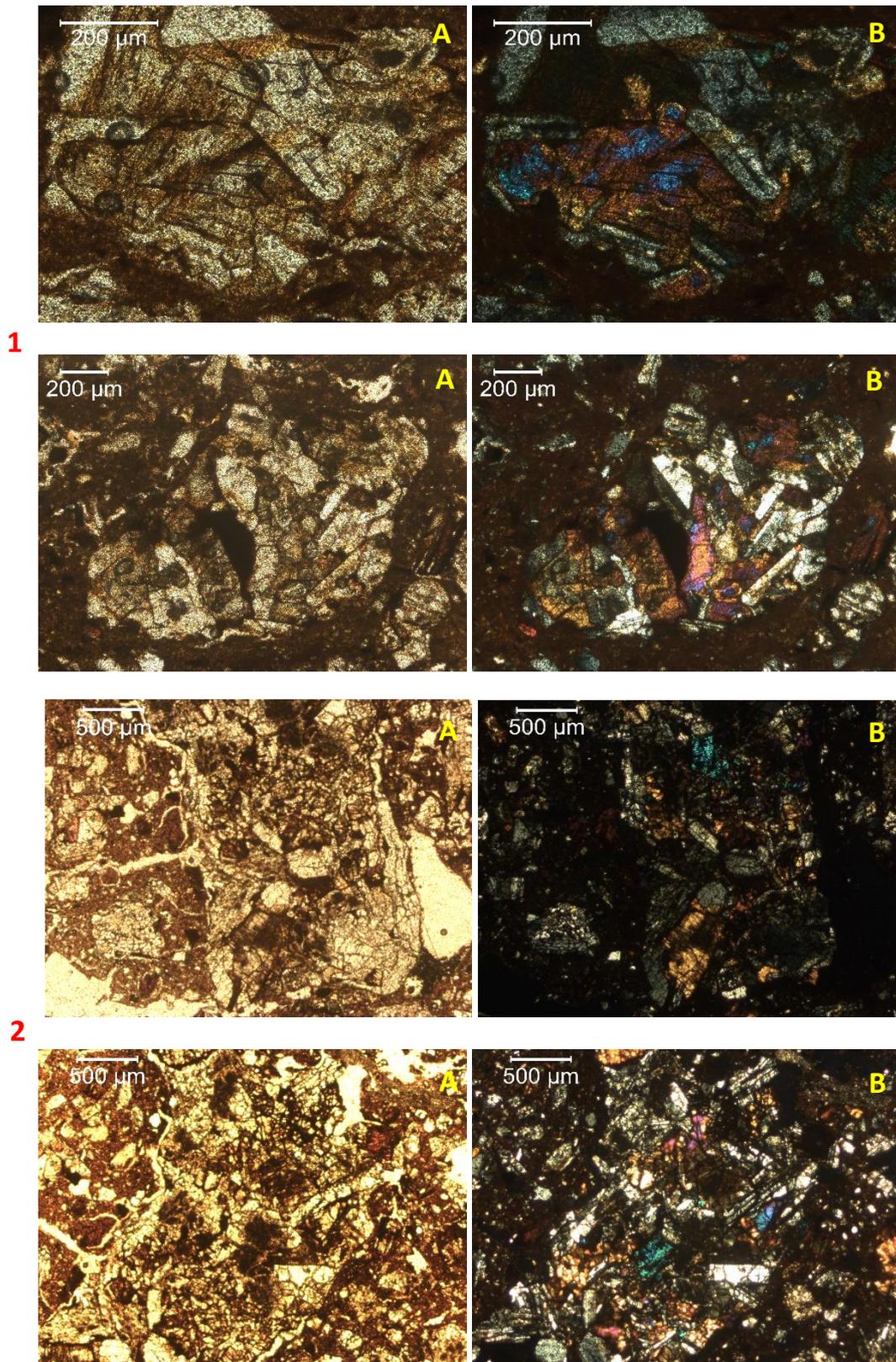


**Figura 6. 26** – Aspeto geral da pasta grosseira, amostra DGA 807, prato a torno tipo I. A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados



**Figura 6. 27** – Elementos não plásticos (ENP) de rocha gabroica presentes na pasta grosseira, amostra DGA 814 (tipologia I a torno). A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



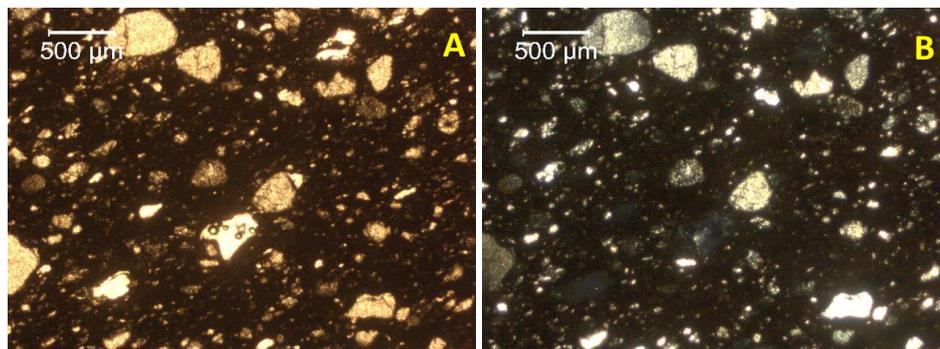
**Figura 6. 28** – Elementos não plásticos (ENP) de rocha gabroica presentes na pasta grosseira, amostras DGA 581 (1) e 807 (2) (tipologia I a torno), constituídos sobretudo por piroxena e plagioclase.

A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

A tipologia taças, do tipo II (elaboradas a torno) constitui um grupo petrográfico marcado pela extrema abundância de quartzo, eventualmente com alguma plagioclase (Figura 6.29), a qual foi anteriormente detetada por DRX, sendo o quartzo o mineral claramente mais abundante. Os grãos têm dimensão de cerca de 0,5 mm e em alguns casos são bastante arredondados.

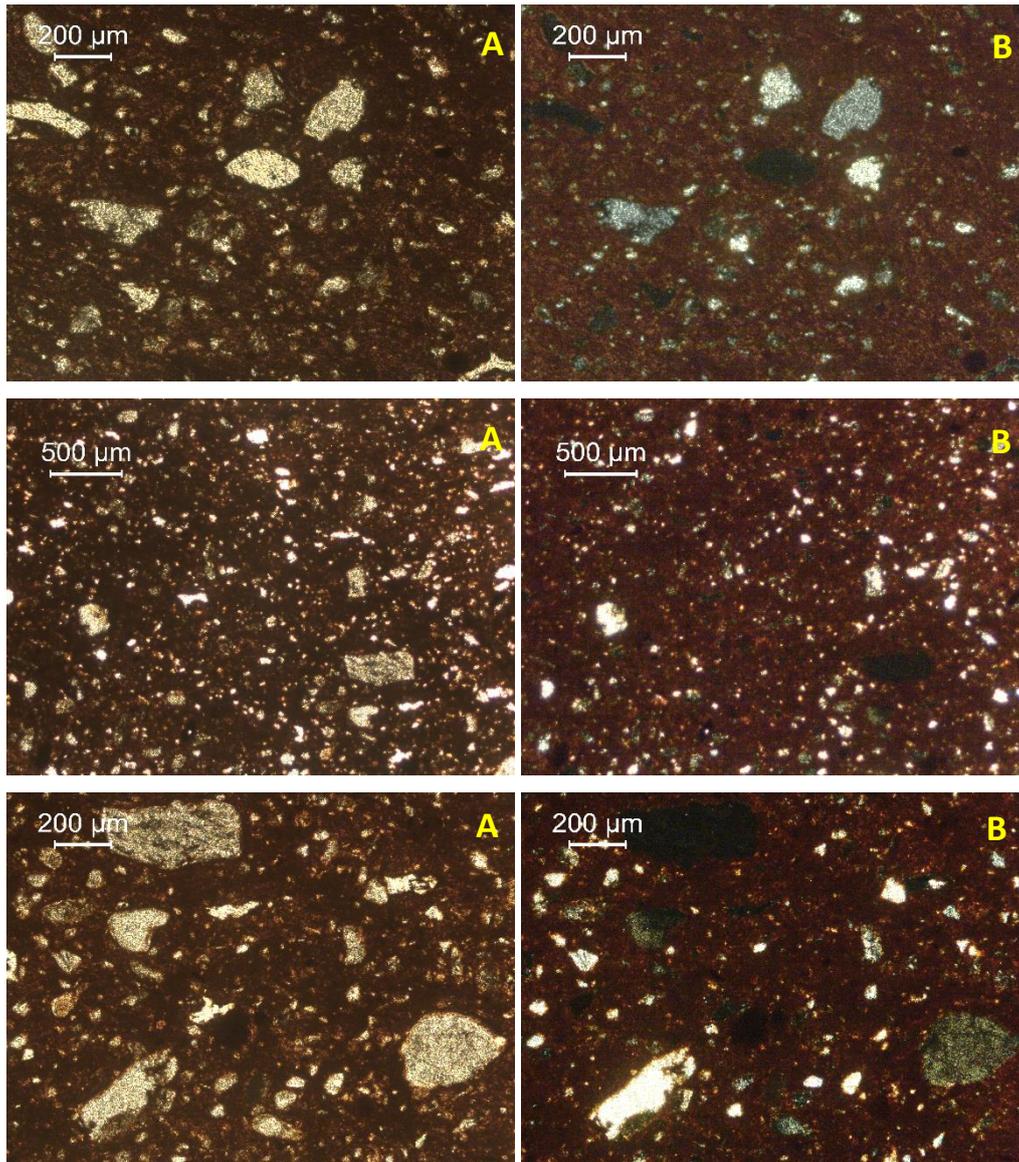


**Figura 6. 29** – Aspeto geral da amostra DGA 162 (tipologia II), onde é possível identificar ENP subarredondados.

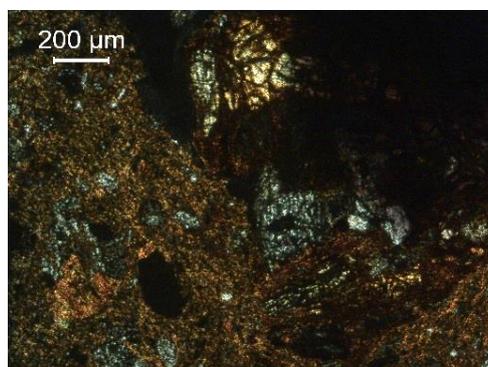
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

Como a tipologia anterior, as urnas a torno (tipo V) tratam-se de um grupo petrográfico cuja maioria da pasta é marcada pela extrema abundância de quartzo, presença de plagioclase e moscovite (grupo petrográfico C). Os grãos são subangulosos, com dimensão máxima de cerca de 300 µm (Figura 6.30). A composição mineralógica está de acordo com a análise petrográfica relativamente à elevada quantidade de quartzo, como mineral predominante, e à presença de micas. Petrograficamente estas amostras são muito semelhantes à pasta fina dos pratos a torno. Na amostra DGA 623, pertencente a este grupo estilístico, no núcleo central foi detetada a presença de pasta grosseira semelhante à pasta grosseira identificada nos pratos, com litoclastos de piroxenas e plagioclases (Figura 6.31).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



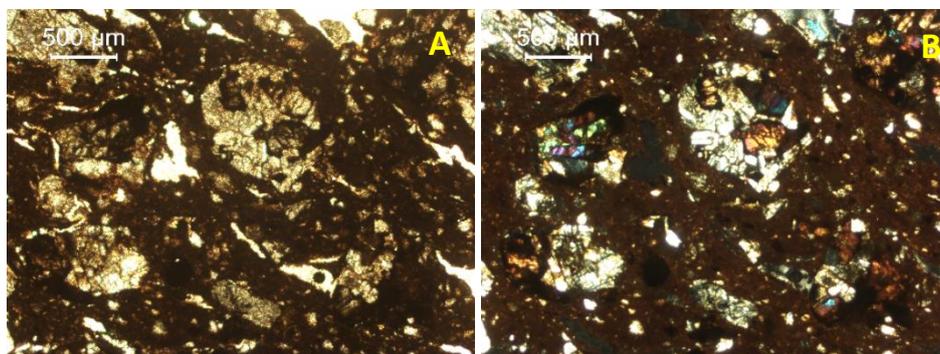
**Figura 6. 30** – Aspeto geral da amostra DGA 176 (tipologia V, urna).  
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados



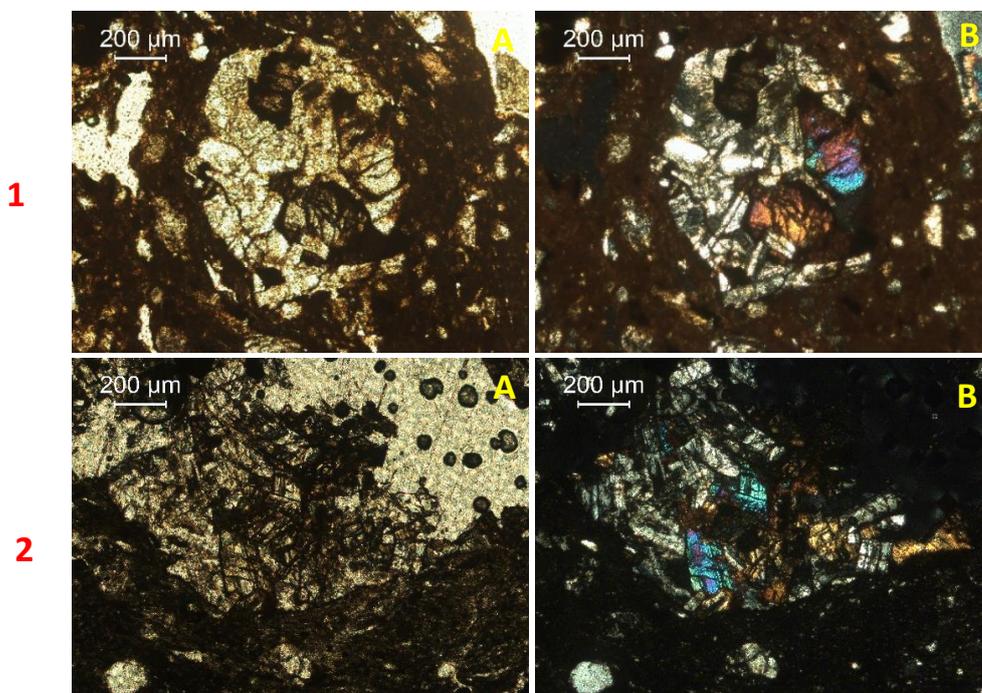
**Figura 6. 31** – ENP de rocha gabroica na amostra DGA 623 (tipologia V, urna) (nicóis cruzados).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Os contentores constituem um grupo petrográfico relativamente homogêneo, com ENP monominerálicos, sobretudo quartzo e plagioclase. Petrograficamente este grupo é marcado pela presença de grandes litoclastos de plagioclase e piroxena e eventualmente olivina extremamente alterada. Estes litoclastos de rocha gabroica atingem dimensão de 1 mm e são subangulares (Figuras 6.32 e 6.33). Este grupo petrográfico parece ser semelhante aos grupos petrográficos da pasta grosseira dos pratos a torno, dos copos manuais e alguns queimadores, ou seja, ao grupo petrográfico B. A presença de quartzo como mineral predominante, seguido de plagioclase e algumas micas foi também confirmado por DRX.



**Figura 6. 32** – Aspeto geral da amostra DGA 1984 (contentor).  
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

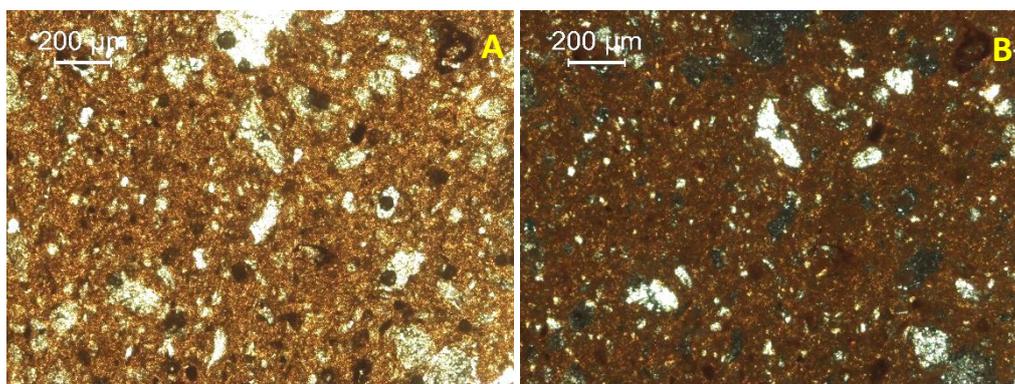


**Figura 6. 33** – ENP de rocha gabroica, em amostras de contentores, DGA 1984 (1) onde é possível observar plagioclases (1), anfíbola e/ou piroxena e plagioclases, na amostra DGA 770 (2).  
A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

A observação de lâminas, quer de pratos (DGAs 2183, 2186 e 2190) quer de potes pintados (DGAs 2177, 2187, 2236), que foram elaborados a torno permitiu identificar um grupo petrográfico marcado pela presença de quartzo, praticamente como único ENP, tal como anteriormente verificado por DRX na determinação da composição mineralógica. Eventualmente existirá algum feldspato. A granulometria é muito fina, com ENP cuja dimensão ronda os 100  $\mu\text{m}$  e são subangulosos (figura 6.34). Este grupo petrográfico aproxima-se mais dos grupos petrográficos das urnas a torno (tipo V) e da pasta fina dos pratos a torno (tipo I), ou seja, da cerâmica a torno com pasta fina (grupo petrográfico C).



**Figura 6. 34** – Aspeto geral da amostra DGA 2177, pote pintado. A- nicóis paralelos e B – nicóis cruzados

Desta forma, foi possível identificar três grupos petrográficos marcados por uma petrografia distinta (Tabela 6.7).

O grupo A constituído por alguns ENP de rocha sedimentar ou vulcânicas, quase sempre com evidências de metamorfismo de baixo grau ou alteração hidrotermal. Fazem parte deste grupo as cerâmicas manuais do tipo II (taças), tipo IV (urnas) e alguns queimadores (tipo VI, grupo petrográfico A, referido anteriormente).

O grupo B marcado do pela abundância de ENP de rocha gabroica, é constituído pelos copos manuais tipo I, alguns queimadores (tipo VI e petrograficamente grupo B, referido anteriormente), os grandes contentores e ainda o núcleo de pasta grosseira dos pratos a torno tipo I. De salientar que neste grupo estão inseridas amostras de ambos os fabricos: cerâmica manual e cerâmica a torno.

O grupo C é marcado por uma pasta de granulometria bastante mais fina, com a abundância de quartzo como ENP e alguma plagioclase. Neste grupo está inserida

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

exclusivamente cerâmica a torno, nomeadamente a pasta fina dos pratos (tipo I), urnas (tipo V) e peças pintadas, quer de forma aberta (pratos) quer de forma fechada (potes). A análise petrográfica dos queimadores manuais, uma tipologia muito emblemática, mostrou a existência de dois grupos petrográficos distintos (A e B) dentro do fabrico de cerâmica manual e da mesma tipologia estética.

**Tabela 6. 7** – Grupos petrográficos identificados nos fabricos de cerâmica manual e a torno.

<b>Grupo Petrográfico/ Fabrico</b>	<b>Manual</b>	<b>Torno</b>
<b>A</b>	Tipo II (taças), tipo IV (urnas) e <b>tipo VI (queimadores)</b> .	
<b>B</b>	Tipo I (copos) e <b>tipo VI (queimadores)</b> .	Pasta grosseira do <b>tipo I (pratos)</b> e grandes contentores,
<b>C</b>		Pasta fina do <b>tipo I (pratos)</b> , tipo II (taças) e tipo V (urnas). Peças pintadas.

### 6.1.3. Análise química semiquantitativa *in-situ* por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A análise química semiquantitativa da pasta foi realizada por FRX, o uso de um equipamento portátil permitiu a análise *in-situ* de um grande número de amostras pertencentes aos dois grandes grupos de fabrico identificados, cerâmica manual e cerâmica a torno. Foram ainda analisadas amostras da pasta da cerâmica decorada com pintura (potes e pratos) e também amostras referentes a peças únicas. Da cerâmica manual foram analisadas amostras do: grupo I (MI); grupo II (MII); grupo IV (MIV); grupo VI (MVI); e grupo de tampas/pratos (Mtampas). Do grupo de cerâmicas a torno foram analisadas amostras do: grupo I (TI), nos casos em que o núcleo central era individualizável, este também foi analisado (NúcleosTI); grupo II (TII); grupo V (TV) e grupo dos grandes contentores. De referir que, no caso dos núcleos do tipo I, a análise de FRX diretamente nas peças terá a contribuição da pasta fina. Isto porque, durante a manufatura destas peças o núcleo central, localizado no fundo do prato terá sido coberto com alguma pasta fina durante o processo de acabamento de superfície, encontrando-se o núcleo de pasta grosseira muitas vezes dissimulado pela pasta usada para construir a peça. Relativamente ao grupo das cerâmicas pintadas, nas quais foram identificadas basicamente duas formas, uma forma aberta que corresponde aos pratos (Pratos\_pint) e uma forma fechada que corresponde essencialmente a potes (Potes\_pint), procedeu-se também à análise de algumas amostras. Para comparação com os dois grandes grupos de fabrico foram ainda analisados cinco queimadores que foram elaborados a torno, peças únicas elaboradas manualmente por modelação (caixa retangular, cavalo, peça da forma IV mas com pé (MIV com pé) e peças únicas elaboradas ao torno (funil e jarro). As fusaiolas também foram analisadas. Estes últimos artefactos são especialmente interessantes, no contexto do Deposito Votivos de Garvão, pois sinalizam matérias-primas locais.

Os elementos identificados foram os seguintes: alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), vanádio (V), manganês (Mn), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn), rubídio (Rb), estrôncio (Sr), ítrio (Y) e zircónio (Zr). A área de cada pico foi normalizada pela área do pico da prata imposta pela fonte de raios-X, de forma a minimizar os efeitos de matriz. Os resultados estão apresentados nas Tabelas D.1-D.15 do Anexo D.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

A técnica de FRX permite assim a análise de uma grande variedade de peças, incluindo as que não possam ser amostradas. Os dados são semiquantitativos permitindo estabelecer grupos e relações entre elementos químicos e os diferentes artefactos.

### 6.1.3.1. Representações gráficas de dispersão de elementos

Os resultados foram representados em gráficos de dispersão com o intuito de identificar e formar grupos de cerâmicas com composição química semelhante. Foram selecionados os elementos que apresentam maior discriminação entre as amostras.

#### *Si/Al*

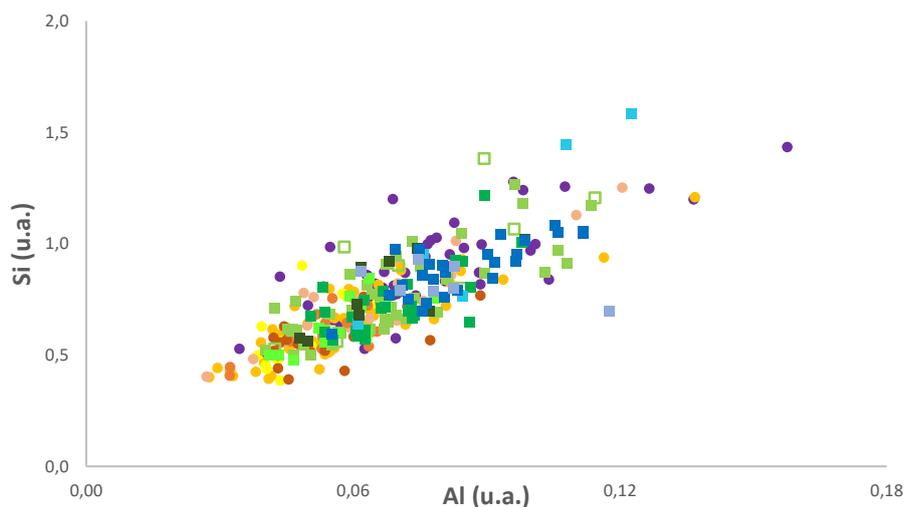
A Figura 6.35 mostra a dispersão Si vs Al nas amostras dos dois grandes grupos de fabrico e considerando as tipologias identificadas. Estes elementos são maioritários em qualquer cerâmica. O alumínio estará presente em todos os aluminossilicatos, sobretudo argilas e feldspatos, como ENP. O silício está presente nesses minerais, mas também em silicatos sem alumínio, sobretudo no quartzo. Deste modo este diagrama é uma medida da variabilidade entre aluminossilicatos e silicatos sem alumínio, nomeadamente quartzo.

Os dois elementos maiores apresentam um comportamento de proporcionalidade, provavelmente em oposição a outros elementos maiores. Não se observa uma clara distinção entre os grupos, apesar da tendência da quantidade de Si e Al ser superior na cerâmica a torno comparativamente à cerâmica manual. Existe uma zona na qual parece existir a sobreposição de cerâmicas manuais e de cerâmicas a torno.

No caso das fusaiolas, os teores em Al e Si são muito variáveis sendo que na maioria das amostras analisadas o seu comportamento composicional em termos de quantidade de Si e Al se enquadre melhor nas cerâmicas a torno.

Os núcleos analisados nas peças pertencentes ao grupo I a torno (TI) apresentam também uma grande dispersão de teores de Si e Al. Apesar de algumas amostras apresentarem um comportamento composicional semelhante à cerâmica de fabrico manual, a maioria afasta-se deste grupo.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 35** - Gráfico de dispersão Si vs Al.

**Peças Manuais:**

● Fusaiolas ● MI-copos ● MII-taças ● MIV-urnas ● MVI-queimadores ● Mstampas

**Peças a Torno:**

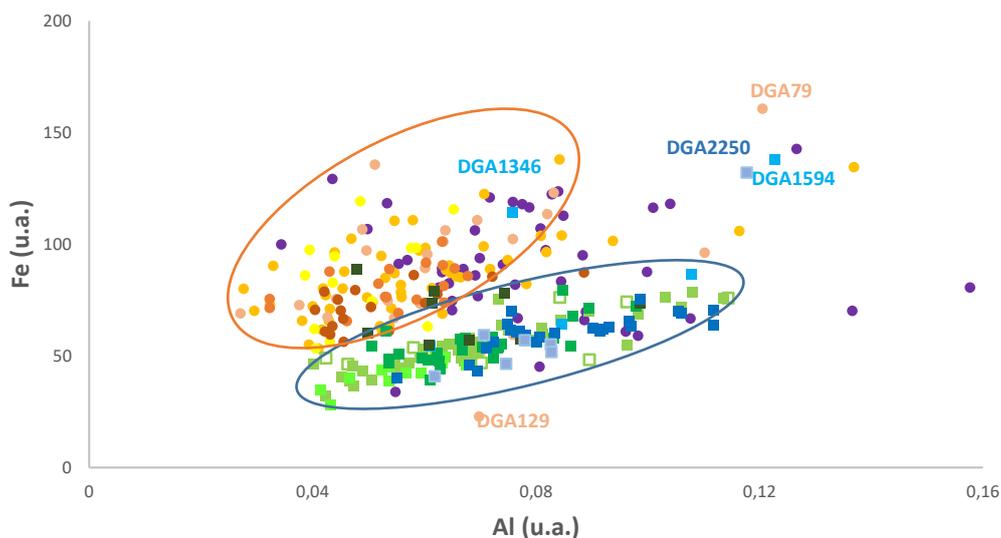
■ TI-pratos □ Núcleos pratos ■ TII-taças ■ TV-urnas ■ TQueimadores ■ Potes\_pintados ■ Pratos\_pintados  
■ Contentores

### *Fe/Al*

De um modo geral, a quantidade de ferro é inferior na cerâmica a torno quando comparada com a cerâmica manual (Figura 6.36), mostrando uma redução da abundância de óxidos de ferro quando comparados com os aluminossilicatos. Nos dois grupos de cerâmicas parece haver uma correlação positiva entre estes elementos. As fusaiolas apresentam uma elevada dispersão tanto em termos de teor de ferro como de alumínio, projetando-se indiscriminadamente nos campos mais afins das cerâmicas a torno e manuais.

Os núcleos dos pratos a torno apresentam um comportamento composicional de Fe e Al semelhante à generalidade da cerâmica a torno. A maioria dos grandes contentores possuem teores de Fe e Si que se enquadram melhor nas cerâmicas a torno.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 36** - Gráfico de dispersão Fe vs Al.

**Peças Manuais:**

● Fusaiolas ● MI-copos ● MII-taças ● MIV-urnas ● MVI-queimadores ● Mstampas

**Peças a Torno:**

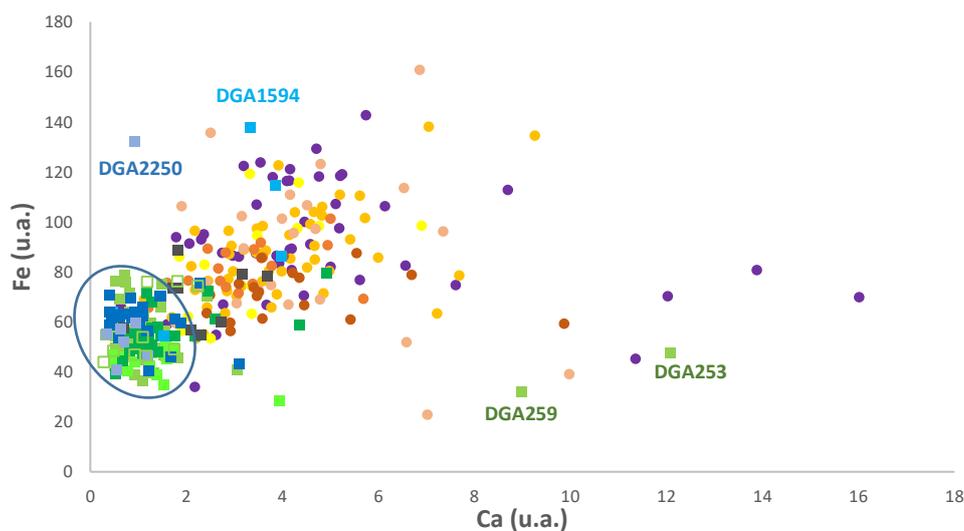
■ TI-pratos □ Núcleos pratos ■ TII-taças ■ TV-urnas ■ TQueimadores ■ Potes\_pintados ■ Pratos\_pintados  
■ Contentores

### *Fe/Ca*

Os teores de Fe e Ca (Figura 6.37) são muito mais dispersos e tendencialmente mais elevados nas amostras de cerâmica manual, com os teores de Ca e Fe da cerâmica a torno concentradas numa pequena área. As fusaiolas apresentam uma grande dispersão em termos de teores de cálcio e ferro, embora no geral, possuam um perfil composicional mais próximo da cerâmica manual.

Dois dos queimadores a torno analisados (DGAs 1594 e 1733) apresentam teores de Ca e Fe mais elevados que a maioria da cerâmica a torno, adequando-se melhor este comportamento ao perfil da cerâmica manual. Por outro lado, os núcleos das peças TI apresentam um comportamento composicional que se enquadra na cerâmica a torno e próximas da projeção das análises do restante corpo cerâmico.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 37** - Gráfico de dispersão Fe vs Ca.

**Peças Manuais:**

● Fusaiolas ● MI-copos ● MII-taças ● MIV-urnas ● MVI-queimadores ● Mtempas

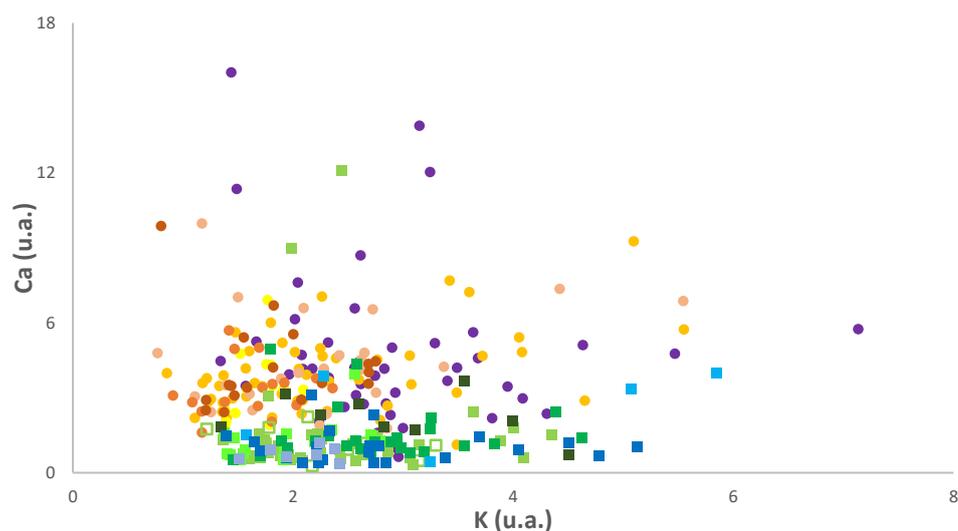
**Peças a Torno:**

■ TI-pratos ■ Núcleos pratos ■ TII-taças ■ TV-urnas ■ TQueimadores ■ Potes\_pintados ■ Pratos\_pintados ■ Contentores

### *Ca/K*

A representação gráfica da dispersão Ca vs K (Figura 6.38) confirma que a cerâmica manual possui tendencialmente maior quantidade de Ca. O teor de K é variável e semelhante nos dois grupos. Estes elementos ocorrem em posições estruturais semelhantes em minerais como as argilas ou os feldspatos, mas associados a ambientes geológicos diferentes. Uma grande abundância de Ca também poderia indicar o uso de matérias-primas calcárias como acontece frequentemente nas cerâmicas islâmicas e romanas da Bética.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 38** - Gráfico de dispersão Ca vs K.

**Peças Manuais:**

● Fusaiolas ● MI-copos ● MII-taças ● MIV-urnas ● MVI-queimadores ● Mtempas

**Peças a Torno:**

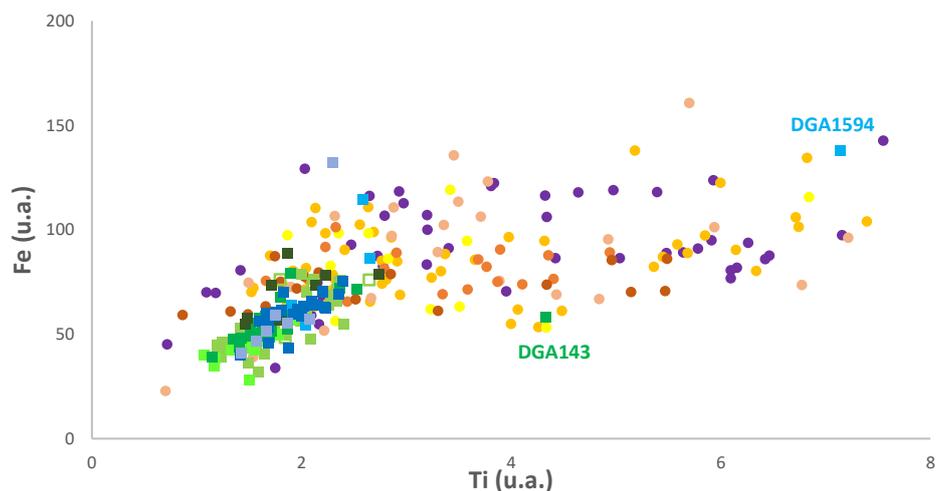
■ TI-pratos ■ Núcleos pratos ■ TII-taças ■ TV-urnas ■ TQueimadores ■ Potes\_pintados ■ Pratos\_pintados ■ Contentores

### *Fe/Ti*

O gráfico de dispersão Fe vs Ti (Figura 6.39) é um importante indicador da natureza mineralógica dos óxidos de Fe e Ti, nomeadamente da prevalência de óxidos de ferro sem titânio (*e.g.* como hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxidos de ferro e titânio (*e.g.* como a ilmenite,  $\text{FeTiO}_3$ ) e óxidos de titânio (*e.g.* como o rútilo,  $\text{TiO}_2$ ). De uma maneira geral, as amostras a torno são relativamente homogêneas, possuem menor teor de Ti e Fe e mostram uma correlação entre estes elementos. Nas amostras de cerâmica manual os teores de Ti são muito díspares e superiores aos teores deste elemento nas cerâmicas a torno. A abundância de titânio parece crescer sem o correspondente aumento de ferro, indicando a presença de  $\text{TiO}_2$ , como fase mineralógica. As amostras correspondentes aos núcleos das cerâmicas TI apresentam teores de Ti que se enquadram melhor no padrão observado nas cerâmicas a torno.

As amostras de fusaiolas apresentam um comportamento composicional em termos de Fe e Ti semelhante às amostras de cerâmica manual, com valores díspares de Ti.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 39** - Gráfico de dispersão Fe vs Ti.

**Peças Manuais:**

● Fusaiolas ● MI-copos ● MII-taças ● MIV-urnas ● MVI-queimadores ● Mtempas

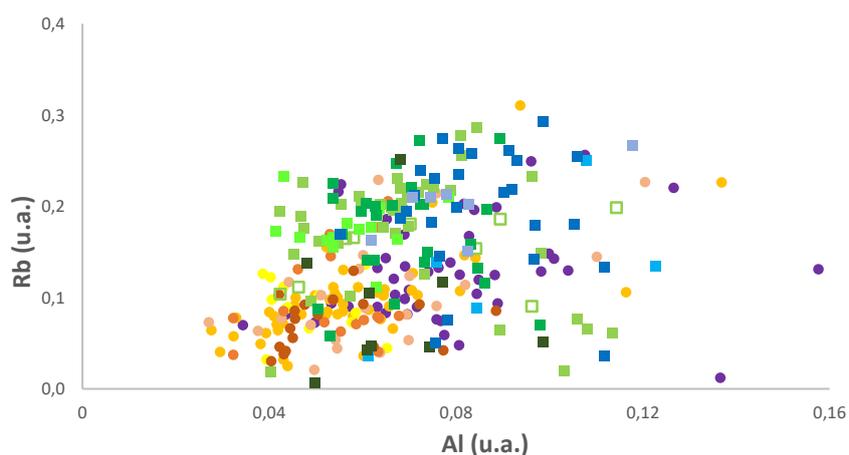
**Peças a Torno:**

■ TI-pratos □ Núcleos pratos ■ TII-taças ■ TV-urnas ■ TQueimadores ■ Potes\_pintados ■ Pratos\_pintados ■ Contentores

### *Rb/Al*

Observando a dispersão Rb vs Al (Figura 6.40) verifica-se que, em geral, as amostras a torno possuem teores de Rb mais elevados. Nas amostras manuais, os teores de Rb são semelhantes, e inferiores aos da maioria das amostras a torno, enquanto que os teores de Al são muito díspares.

Os teores de Rb são muito díspares nos queimadores a torno, fusaiolas e núcleos dos pratos TI.



**Figura 6. 40** - Gráfico de dispersão Rb vs Al.

**Peças Manuais:**

● Fusaiolas ● MI-copos ● MII-taças ● MIV-urnas ● MVI-queimadores ● Mtempas

**Peças a Torno:**

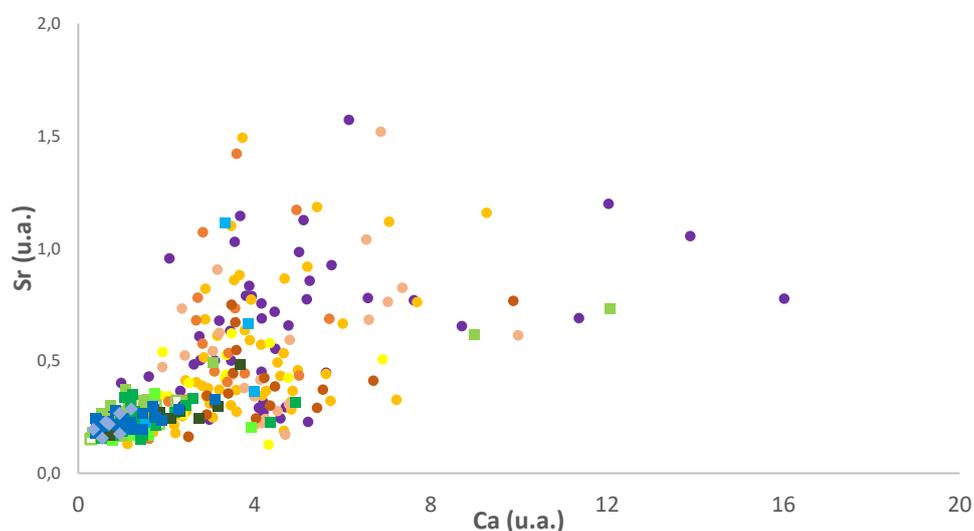
■ TI-pratos □ Núcleos pratos ■ TII-taças ■ TV-urnas ■ TQueimadores ■ Potes\_pintados ■ Pratos\_pintados ■ Contentores

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

### *Sr/Ca*

O Sr é normalmente um elemento menor nas cerâmicas e tem um comportamento análogo ao do Ca por substituição deste elemento na estrutura dos minerais. O gráfico Sr vs Ca (Figura 6.41) mostra que, nestes dois elementos menores, a cerâmica manual apresenta teores variáveis e, de um modo geral, mais elevado comparativamente com a cerâmica a torno. As fusaiolas são coincidentes no mesmo espaço.

De um modo geral, as amostras a torno concentram-se numa pequena zona que corresponde a uma menor quantidade de Ca e Sr, embora existam algumas amostras com um teor de Ca mais elevado. As amostras de núcleo analisadas apresentam um comportamento composicional de Sr e Ca semelhante à cerâmica a torno.



**Figura 6. 41** - Gráfico de dispersão Sr vs Ca.

#### Peças Manuais:

● Fusaiolas ● MI-copos ● MII-taças ● MIV-urnas ● MVI-queimadores ● Mtempas

#### Peças a Torno:

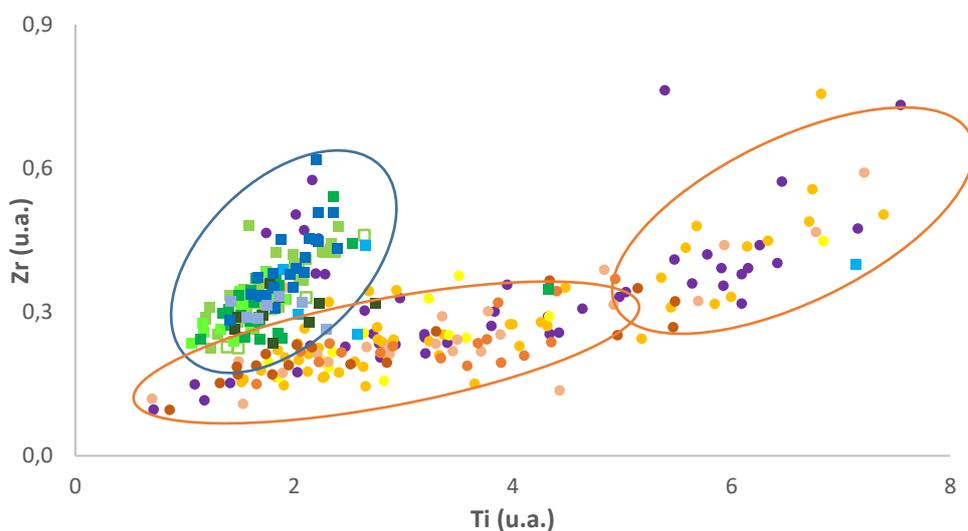
■ TI-pratos ■ Núcleos pratos ■ TII-taças ■ TV-urnas ■ TQueimadores ■ Potes\_pintados ■ Pratos\_pintados ■ Contentores

### *Zr/Ti*

O zircão (*i.e.*  $ZrSiO_4$ ) deve ser a fase mais abundante de zircónio nas matérias-primas cerâmicas porque se trata de um mineral extremamente resistente a processos de meteorização e é transportado como partícula em todos os processos sedimentares. O titânio estará presente sobretudo sob a forma óxidos de titânio, como o rútilo ou a ilmenite. Como estes minerais também são facilmente transportados por processos sedimentares, a representação gráfica da dispersão Zr vs Ti (Figura 6.42) corresponde à abundância relativa destes minerais nas matérias-primas. A abundância de Zr e Ti nas

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

amostras a torno concentram-se numa pequena área. No caso das cerâmicas manuais os teores de Zr e Ti são um pouco mais díspares, com tendência para se mostrarem mais enriquecidos se comparados com as cerâmicas a torno. A maioria das fusaiolas analisadas apresenta um comportamento composicional em termos de Zr e Ti semelhante às cerâmicas manuais. O comportamento dos núcleos da forma TI insere-se no padrão observado para as cerâmicas a torno.



**Figura 6. 42** - Gráfico de dispersão Zr vs Ti.

### Peças Manuais:

● Fusaiolas ● MI-copos ● MII-taças ● MIV-urnas ● MVI-queimadores ● Mtampas

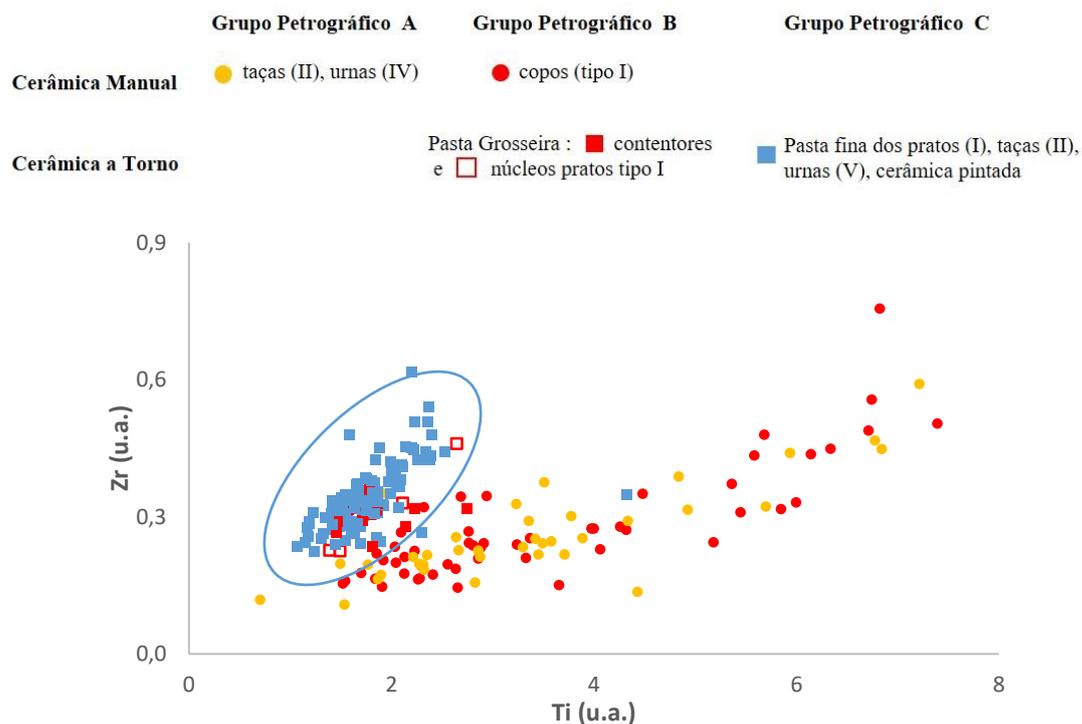
### Peças a Torno

■ TI-pratos ■ Núcleos pratos ■ MII-taças ■ TV-urnas ■ TQueimadores ■ Potes\_pintados ■ Pratos\_pintados ■ Contentores

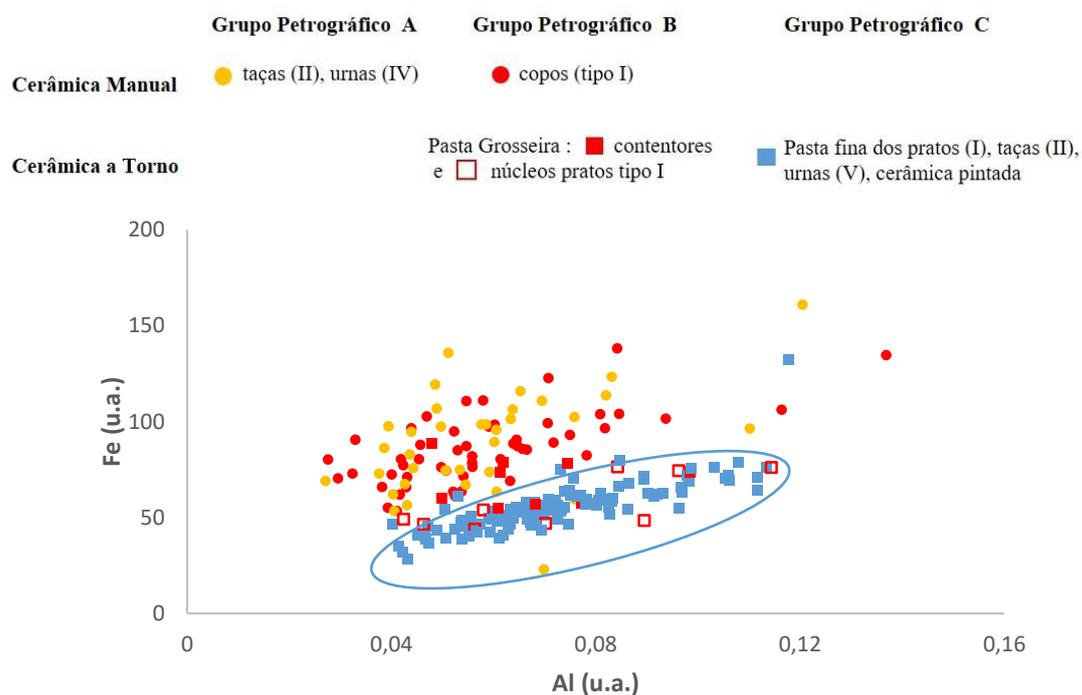
Considerando, os diferentes grupos petrográficos, identificados no capítulo anterior, podemos verificar (Figuras 6.43 a 6.46) que as tipologias identificadas como integrantes do grupo petrográfico A se projetam na zona correspondente às peças manuais. De forma análoga, as cerâmicas a torno, do grupo petrográfico C seguem a técnica de manufatura projetando-se no campo previamente identificado com as cerâmicas a torno. Este comportamento é esperado pois todas as cerâmicas do grupo petrográfico A são manuais e todas as cerâmicas do grupo petrográfico C são a torno.

Por outro lado, as peças do grupo petrográfico B incluem os modos de fabrico a torno e manual. Estas peças projetam-se segundo o tipo de manufatura e não segundo o grupo petrográfico. Desta forma, os grandes contentores e os núcleos dos pratos de Tipo I projetam-se com as restantes cerâmicas a torno. Enquanto os copos manuais, também do grupo petrográfico B se projetam com as cerâmicas manufaturadas manualmente.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

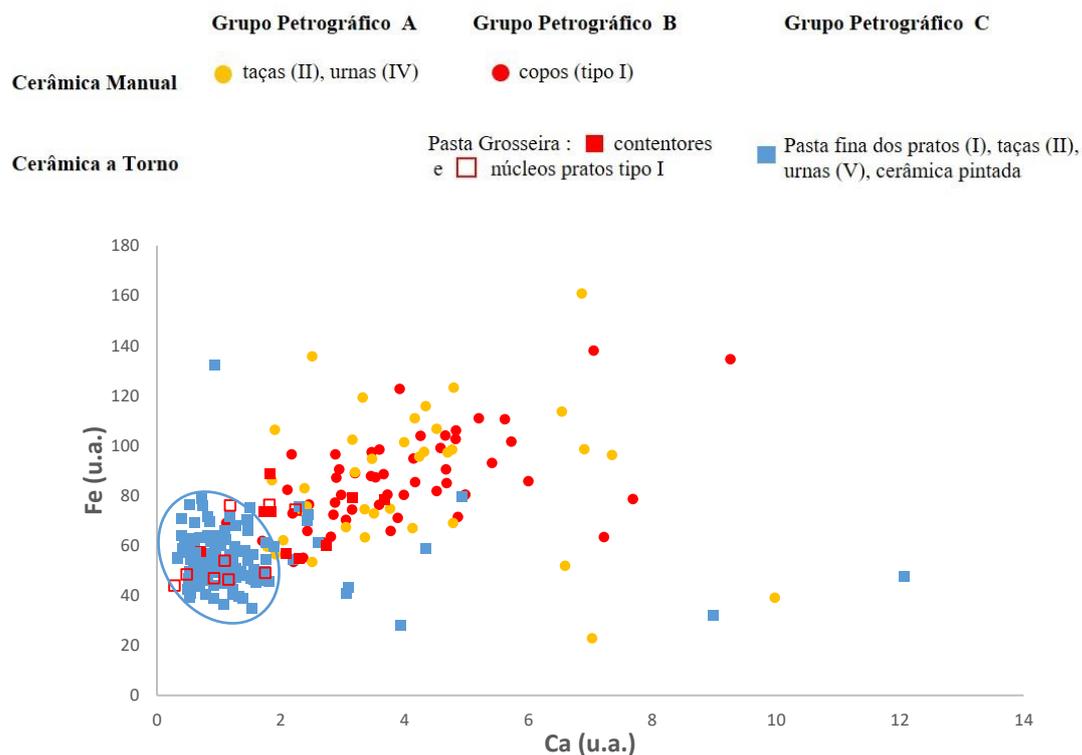


**Figura 6. 43** - Gráfico de dispersão Zr vs Ti, considerando os diversos grupos petrográficos identificados.

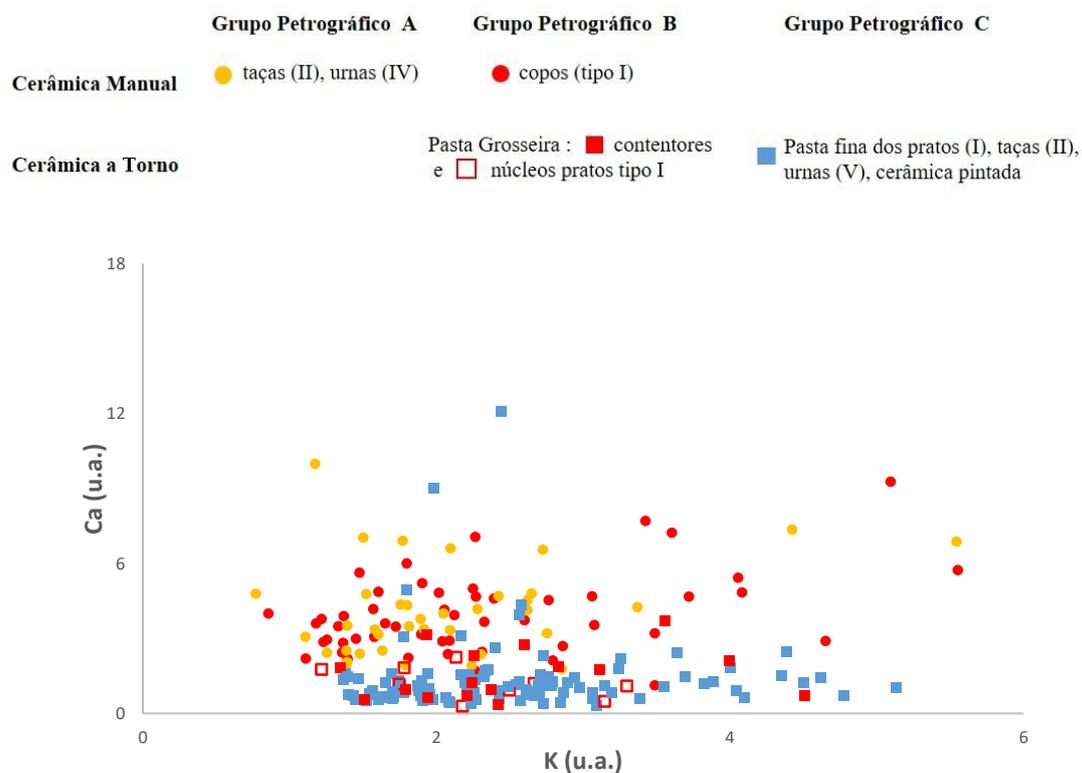


**Figura 6. 44** - Gráfico de dispersão Fe vs Al, considerando os diversos grupos petrográficos identificados.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 45** - Gráfico de dispersão Fe vs Ca, considerando os diversos grupos petrográficos identificados.



**Figura 6. 46** - Gráfico de dispersão Ca vs K, considerando os diversos grupos petrográficos identificados.

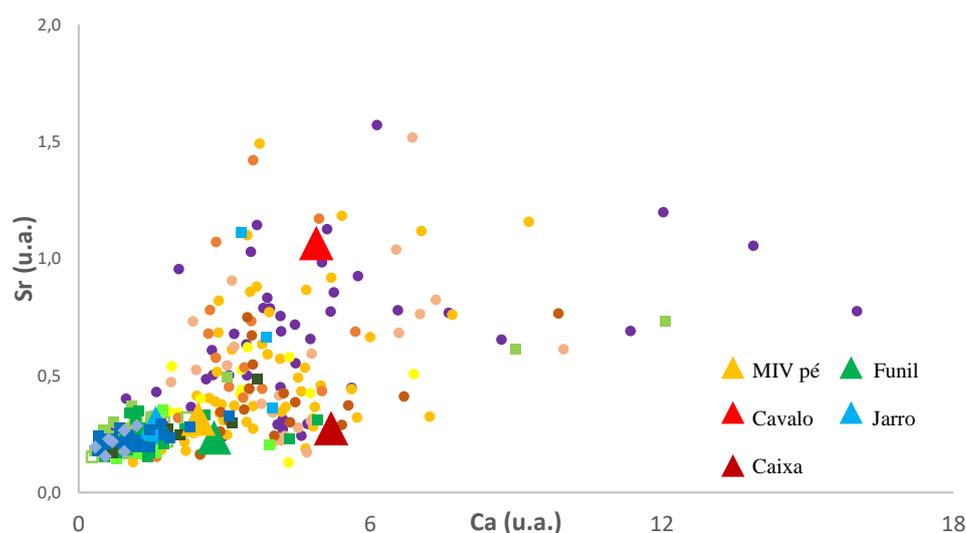
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

### 6.1.3.2. Peças únicas

Em relação às peças únicas analisadas, nomeadamente o cavalo (DGA 1) e a caixa retangular (DGA 2), a amostra correspondente à forma manual MIV mas com pé (DGA 397), a amostra de um jarro (DGA 1298) e de um funil (DGA 366), procedeu-se à sua projeção nos vários gráficos de dispersão com o intuito de melhor caracterizar a sua composição e verificar a adequação da mesma aos dois grandes grupos de fabrico. As amostras correspondentes ao jarro e ao funil foram elaboradas a torno enquanto o cavalo (DGA 1) e a caixa retangular (DGA 2) foram modeladas à mão. Nas Figuras 6.47 a 6.49 apresenta-se a dispersão de alguns dos elementos com destaque para as peças únicas analisadas com vista à comparação da sua composição com as amostras dos dois grandes grupos de fabrico.

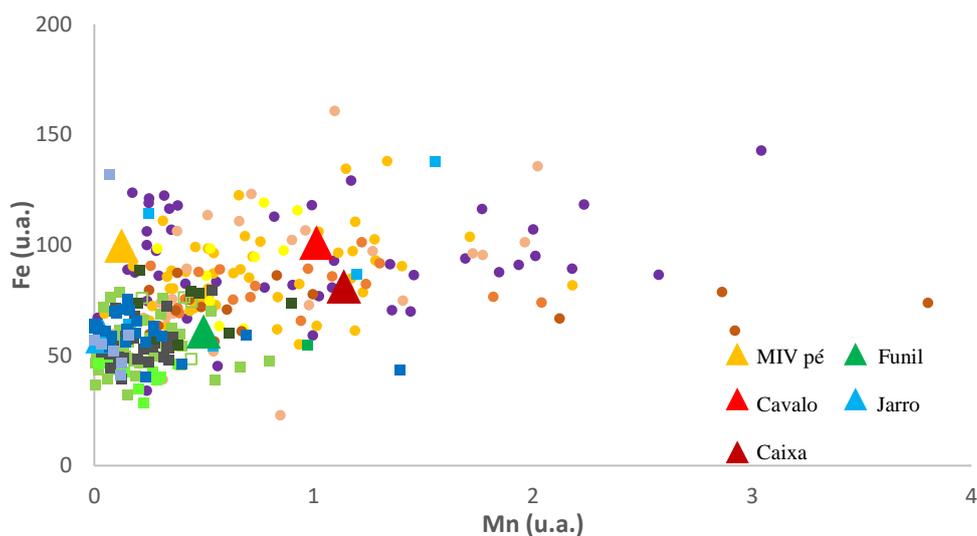
A amostra jarro apresenta um comportamento composicional em termos de Si, Al, Ca, Fe e Sr que se adequa melhor ao padrão composicional observado nas cerâmicas a torno.

As amostras modeladas à mão, caixa e cavalo, apresentam um comportamento composicional em termos de Si, Al, Ca, Fe, Mn, Ti e Sr semelhante ao observado para as cerâmicas manuais analisadas. Esta posição é menos evidente na amostra cerâmica manual do tipo IV e nas amostras funil e jarro, estas elaboradas a torno, projetando-se estas peças muito perto das composições das cerâmicas a torno.

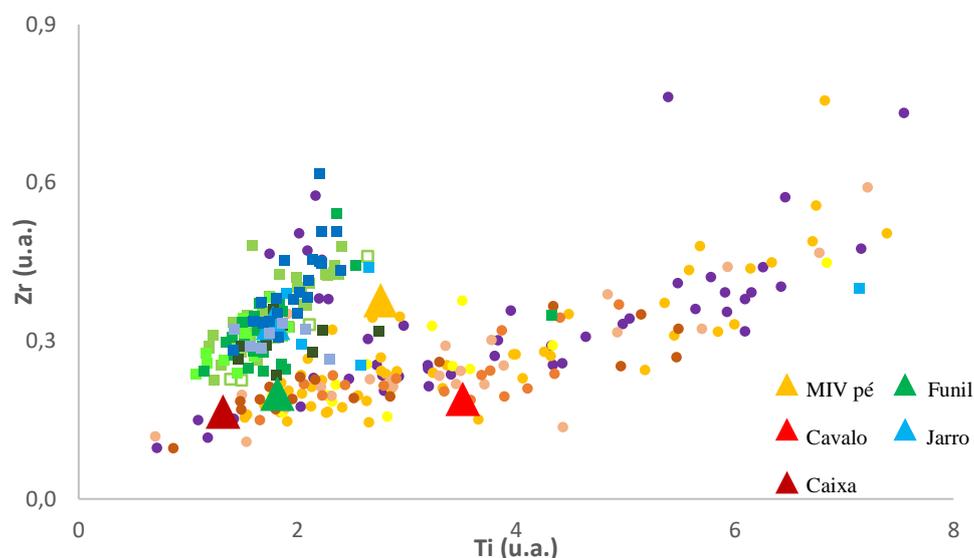


**Figura 6. 47** - Gráfico de dispersão Sr vs Ca, com a respetiva dispersão relativamente às peças únicas analisadas.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 48** - Gráfico de dispersão Fe vs Mn, com a respetiva dispersão relativamente às peças únicas analisadas.

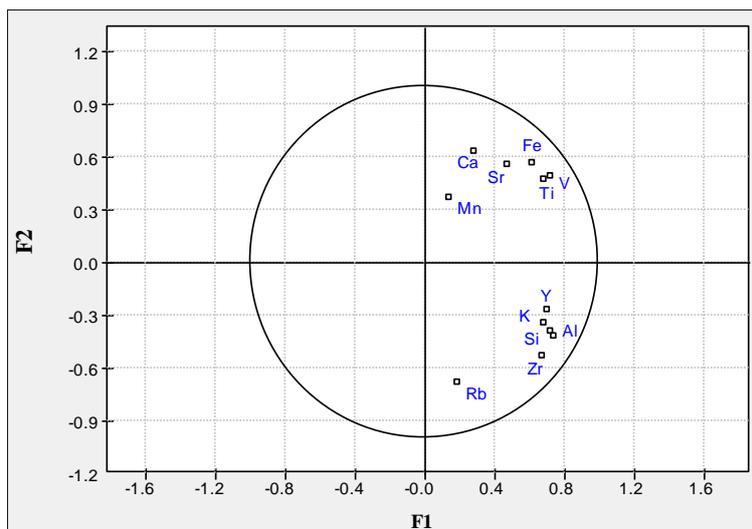


**Figura 6. 49** - Gráfico de dispersão Zr vs Ti, com a respetiva dispersão relativamente às peças únicas analisadas.

### 6.1.3.3. Análise Multivariada

A análise multivariada considerando os diferentes elementos quantificados (Figura 6.50) permitiu a associação dos mesmos em dois grupos: 1) Ca, Sr, Fe, Ti, V e Mn e 2) Al, Si, K, Y, Zr e Rb. O primeiro associado a valores elevados de F1 e F2 e o segundo a valores elevados de F1, funcionando F2 como discriminante.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 50** - Gráfico *bi-plot* da projeção das variáveis qualitativas para os dois primeiros componentes principais, F1 e F2, dos dados obtidos por FRX.

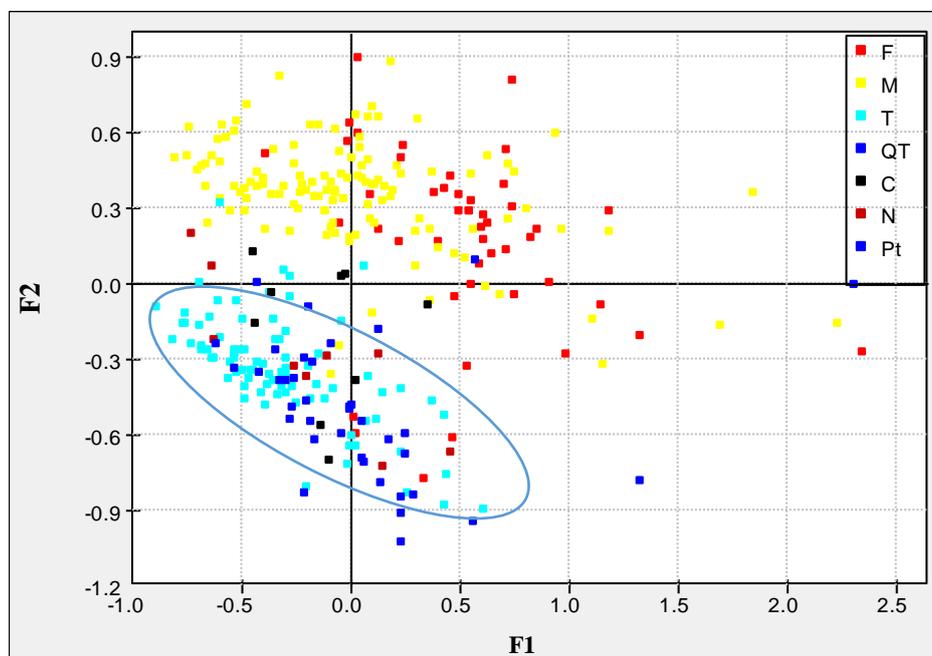
A análise multivariada considerando as diferentes tipologias analisadas, de acordo com diversos fatores, como ilustrado na Figura 6.51, mostra a importância de F2 na distinção entre cerâmicas manuais e cerâmicas a torno. A cerâmica manual apresenta valores mais elevados na componente F2, a qual está associada a valores mais elevados dos seguintes elementos: Ca, Sr, Fe, Ti, V e Mn. Por outro lado, a cerâmica a torno parece estar associada a elementos como Rb, Zr, Si e Al, os quais estão associados a valores inferiores de F2 e a valores elevados de F1, sendo que o componente F1 parece estar relacionado com a heterogeneidade presente em algumas amostras.

A maioria das fusaiolas tendem a apresentar um comportamento composicional semelhante às cerâmicas manuais, mas algumas coincidem com o espaço de projeção das cerâmicas a torno. A cerâmica decorada com pintura enquadra-se nas cerâmicas a torno. De um modo geral, os núcleos dos pratos a torno TI, os contentores e os queimadores a torno analisados apresentam um comportamento composicional cujo perfil se adequa melhor ao comportamento composicional observado para as cerâmicas a torno, corroborando os resultados anteriormente apresentados nos gráficos de dispersão de elementos. Estes resultados mostram ainda que o comportamento composicional está diretamente relacionado com o tipo de fabricação e não com a petrografia.

A análise multivariada mostra ainda que os resultados da análise por FRX portátil não possibilitam a associação das amostras de acordo com as suas características petrográficas. O único grupo que se distingue é o grupo petrográfico C, mas talvez por

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

ser constituído por a cerâmica a torno, já que deste grupo se aproximam outras amostras de fabrico a torno (contentores e núcleos dos pratos), mas que pertencem ao grupo petrográfico B.



**Figura 6. 51** - Gráfico *bi-plot* mostrando a variabilidade das amostras, considerando as diferentes tipologias, presente nos dois primeiros componentes principais, F1 e F2, dos dados obtidos por FRX.

**Legenda:** F – fusaiolas; M – cerâmica manual; T – cerâmica a torno; QT – queimadores a torno; C – contentores; N – núcleos dos pratos a torno; Pt – pintados.

### **6.1.4. Análise química quantitativa por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS)**

Face à elevada dimensão do espólio cerâmico do Depósito Votivo de Garvão a análise por FRX portátil mostrou-se fundamental. No entanto, para obter a composição química quantitativa total das pastas de cerâmica foram selecionadas 46 amostras e analisadas por ICP-MS. No caso do grupo de fabrico a torno foi analisado um conjunto de amostras referente à tipologia I, pratos a torno que apresentam um núcleo de pasta mais grosseira comparativamente ao restante corpo da peça, elaborada com pasta de granulometria mais fina, pelo que neste caso particular foram analisadas as duas pastas de granulometria diferente por ICP-MS (i.e. amostras correspondentes à pasta cerâmica usada para manufatura do corpo do prato, de granulometria mais fina e amostras correspondentes ao núcleo central presente no fundo do respetivo prato, de granulometria mais grosseira). Foram ainda analisadas 12 outras amostras de cerâmica a torno e 12 amostras correspondentes a cerâmica manual.

Foram determinados os seguintes elementos: Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, Th e U. As concentrações dos elementos Al, K, Fe, Na, Mg e Ti são apresentadas em % de massa de óxido (m/m), sendo a concentração dos restantes elementos apresentadas em ppm. Os dados estão apresentados nas Tabelas E.1-E.4 do Anexo E. O LD e o LQ, calculados para cada elemento, encontram-se identificados nas Tabelas E.5 e E.6 do Anexo E.

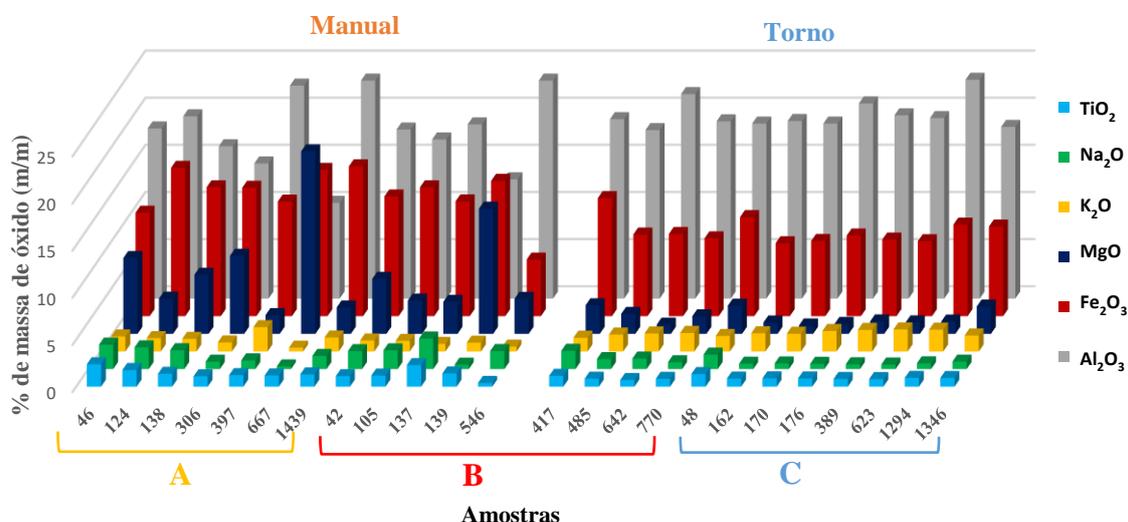
Com a análise das cerâmicas por ICP-MS pretende-se conhecer a sua composição em termos de elementos menores e de alguns elementos traço. Este perfil geoquímico pode contribuir para identificar uma eventual proveniência das matérias-primas. No entanto, há que ter em consideração que as fontes de proveniência de matéria-prima podem ser semelhantes na sua composição, principalmente em elementos maiores, e também podem resultar de misturas entre diferentes fontes por ação do homem ou de processos sedimentares. Mesmo assim, as características geoquímicas próprias de determinados elementos traço podem fornecer informação significativa.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

### 6.1.4.1 Representações gráficas da abundância de elementos

Considerando o elevado número de elementos quantificados, de modo a melhorar a visualização dos resultados e selecionar os elementos que apresentam uma maior discriminação entre as amostras os dados são apresentados sob a forma de gráficos de barras 3D. Como os valores das concentrações elementares possuem ordem de grandeza diferente foram elaborados três gráficos 3D.

Na representação gráfica da concentração de óxidos de elementos maiores (Figura 6.52) podemos verificar que as concentrações das diferentes amostras são muito semelhantes nas cerâmicas a torno e dispare nas cerâmicas manuais. Nestas últimas, a concentração de Fe, Mg, Na e Ti tende a ser superior, enquanto a concentração de K e Al parece ser superior nas cerâmicas a torno. Das amostras manuais, destaca-se a amostra DGA 397 (urna com pé), com um teor de  $K_2O$  um pouco mais elevado que as restantes amostras. Também se destaca a amostra DGA 667 (tipo II) por apresentar teores de  $MgO$  e  $Fe_2O_3$  superiores ao teor de  $Al_2O_3$ , facto que pode dever-se à presença de anfíbola, nomeadamente magnesiohorneblenda que foi possível identificar por DRX.



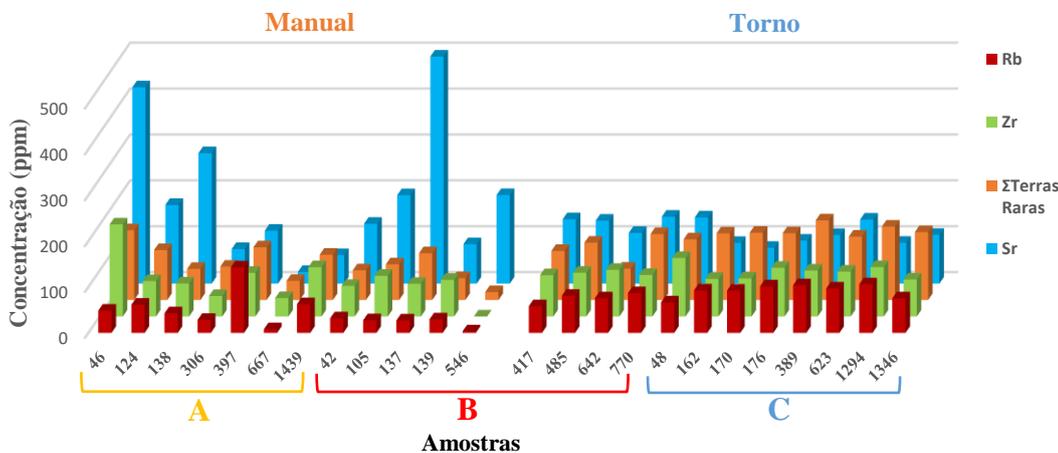
**Figura 6. 52** - Representação gráfica da variação composicional de elementos maiores nas amostras manuais e a torno estudadas.

Grupos petrográficos assinalados no número das amostras.

Em relação a alguns dos elementos menores, pela observação da Figura 6.53, confirma-se que a variabilidade composicional é mais evidente na cerâmica manual, por outro lado, na cerâmica a torno as concentrações de terras raras, Zr e Rb são de um modo geral mais

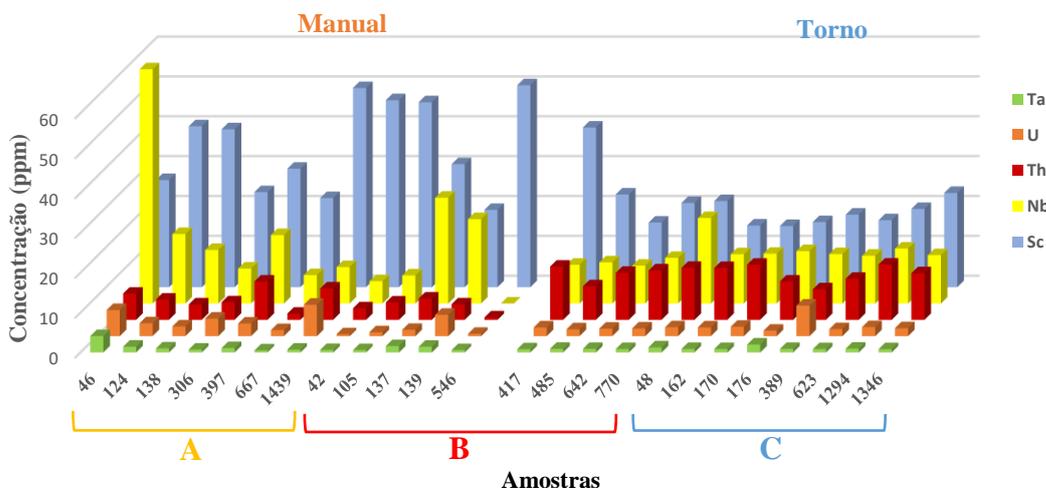
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

elevadas do que as observadas para a cerâmica manual. Na cerâmica manual, apesar dos valores muito dispares, o Sr parece apresentar uma concentração mais elevada comparativamente à cerâmica a torno.



**Figura 6. 53** - Representação gráfica da variação composicional de alguns elementos menores nas amostras manuais e a torno estudadas. Grupos petrográficos assinalados no número das amostras.

A representação gráfica de alguns elementos traço (Figura 6.54) sublinha a elevada variabilidade da composição das cerâmicas manuais e mostra concentrações mais elevadas de Th nas amostras de cerâmica a torno. Na cerâmica manual, os teores de Sc e eventualmente Nb e U tendem a ser mais elevados comparativamente à cerâmica a torno. Mais uma vez a amostra DGA 546 se destaca das restantes pelo elevado teor de Sc comparativamente aos restantes elementos representados.

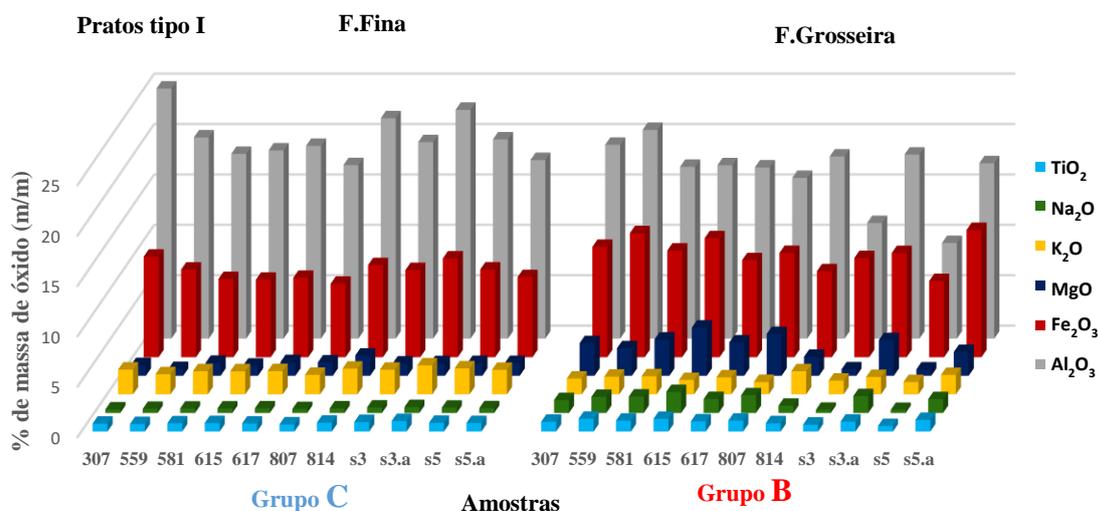


**Figura 6. 54** - Representação gráfica da variação composicional de alguns elementos traço nas amostras manuais e a torno estudadas. Grupos petrográficos assinalados no número das amostras.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

No que se refere aos três grupos petrográficos identificados, tal como nos resultados obtidos por FRX os teores dos elementos maiores, menores e em traço obtidos por ICP-MS também não mostram correlação entre as amostras de um determinado grupo petrográfico. Este facto, é bastante evidente no grupo petrográfico B identificado nos dois grupos de fabrico (*i.e.* manual e torno). Assim, a semelhança de cada composição faz-se com o grupo de fabrico e não com a semelhança entre as peças identificadas com o grupo petrográfico B.

Na avaliação das duas pastas de granulometria diferente, usadas na manufatura da cerâmica a torno tipo I, pratos, verificamos que em termos composicionais dos elementos maiores (Figura 6.55), o núcleo dos pratos é mais enriquecido em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  certamente em função de plagioclases e minerais ferromagnesianos que foram possíveis identificar como ENP, quando comparado com o corpo do prato, construído com matéria-prima mais fina. A fração fina, usada na elaboração da restante peça tende a ter uma maior concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em resultado da maior abundância de fração argilosa.



**Figura 6. 55** - Representação gráfica da variação composicional dos elementos maiores determinados nos pratos a torno tipo I.

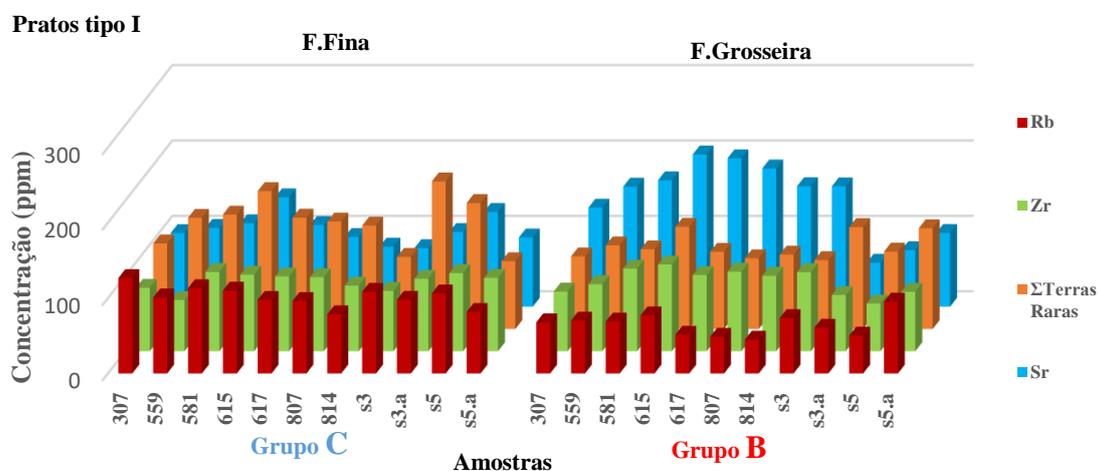
F.Fina = fração fina usada para elaborar o corpo da peça, grupo petrográfico C;

F.Grosseira = fração grosseira usada no núcleo central existente no fundo do prato, grupo petrográfico B.

A variação composicional de alguns elementos menores quantificados nas amostras de pratos a torno, tipo I, representada na Figura 6.56 mostra que a fração fina possui maior concentração de Rb e terras raras, elementos incorporados provavelmente na fração

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

argilosa. Na fração grosseira a concentração de Sr é superior à observada para a fração fina, assim como o elemento Zr tende a ser mais abundante nesta fração.

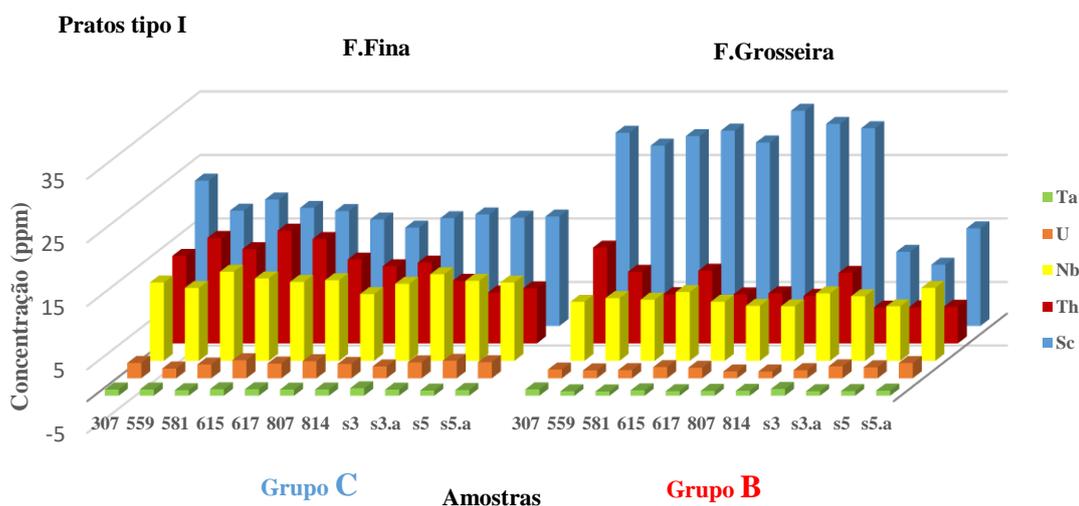


**Figura 6. 56** - Representação gráfica da variação composicional dos elementos menores determinados nos pratos a torno tipo I.

F.Fina = fração fina usada para elaborar o corpo da peça, grupo petrográfico C;

F.Grosseira = fração grosseira usada no núcleo central existente no fundo do prato, grupo petrográfico B.

Quanto aos elementos traço, a variação composicional de alguns destes elementos representada na Figura 6.57, mostra que enquanto na fração grosseira o Sc é mais abundante, na fração fina a concentração de Th, Nb e U tende a ser mais elevada.



**Figura 6. 57** - Representação gráfica da variação composicional de alguns elementos traço determinados nos pratos a torno tipo I.

F.Fina = fração fina usada para elaborar o corpo da peça, grupo petrográfico C;

F.Grosseira = fração grosseira usada no núcleo central existente no fundo do prato, grupo petrográfico B.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

No que diz respeito aos grupos petrográficos, mais uma vez os dados da composição química não permitem agrupar claramente as amostras de um determinado grupo petrográfico. Apesar, das diferenças reportadas anteriormente, composicionalmente, o núcleo com petrografia do tipo B aproxima-se da composição das restantes peças a torno. Assim, os dados de ICP-MS corroboram os dados de FRX, mostrando que a composição química das amostras a torno é semelhante e a das amostras manuais é muito variável. Os resultados parecem então estar intimamente correlacionados com o tipo de fabrico e não com a petrografia das amostras.

### 6.1.4.2. Representações gráficas da dispersão de elementos

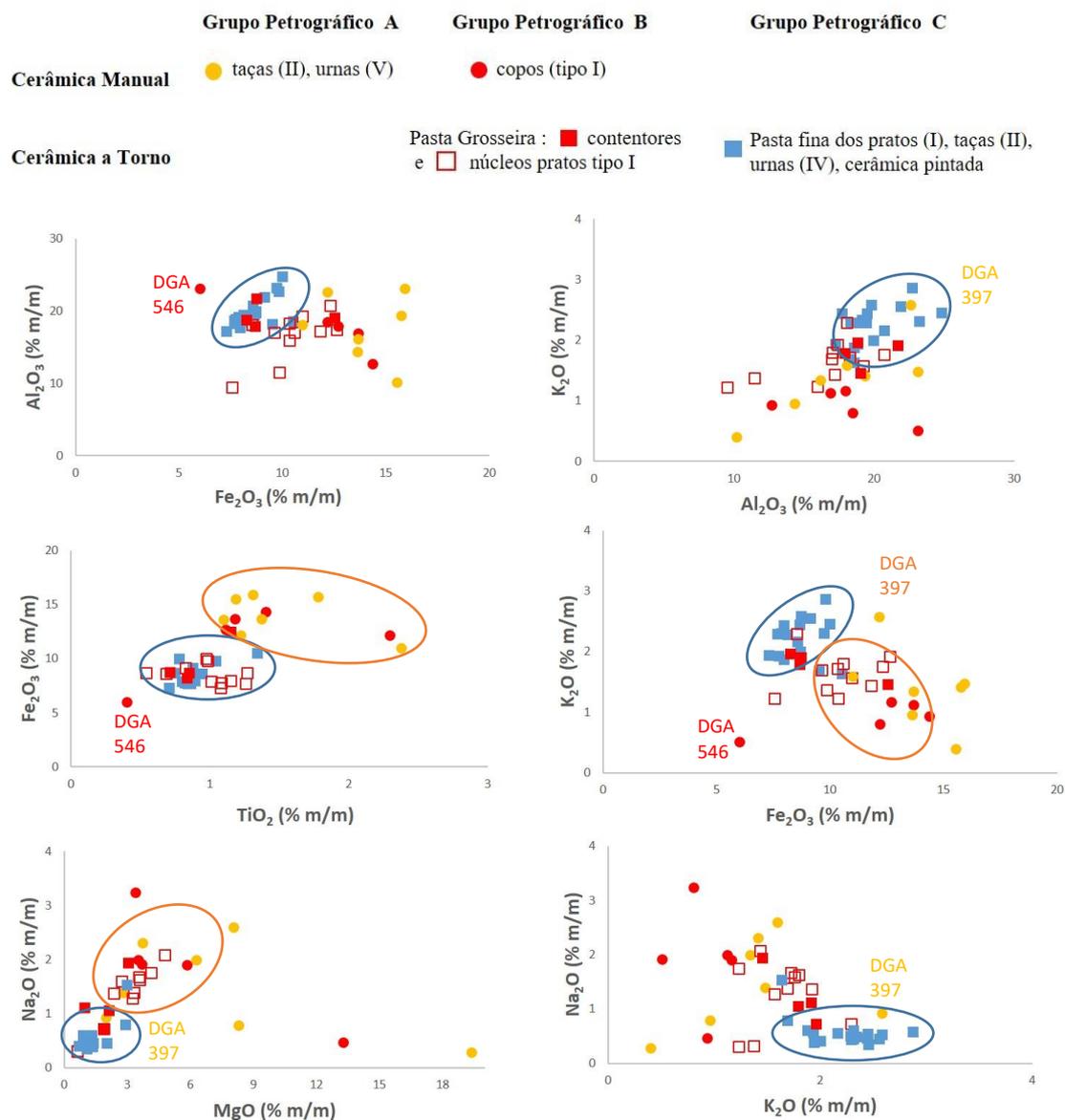
Foram elaborados gráficos de dispersão com elementos que apresentam maior discriminação entre as amostras estudadas, com a finalidade de avaliar a composição dos artefactos produzidos a torno ou à mão e identificar grupos de cerâmica com composição química semelhante. De forma a facilitar a interpretação dos gráficos foi usada a mesma simbologia e cores correspondentes às tipologias anteriormente estabelecidas na análise por FRX portátil.

De uma maneira geral, os dados de ICP-MS confirmam os resultados obtidos por FRX e a maior dispersão dos resultados, nas amostras de cerâmicas manuais. Este aspeto é especialmente importante porque demonstra que a dispersão em FRX não é um efeito da textura. Os resultados das amostras a torno encontram-se sempre separados das amostras produzidas à mão.

As amostras de cerâmica manual possuem concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgO}$  mais elevadas que as cerâmicas a torno (Figura 6.58). A dispersão da concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  vs  $\text{MgO}$  mostra que na cerâmica manual os teores de Mg são mais dispersos, mas também mais elevados. Na cerâmica a torno a dispersão da concentração destes óxidos concentra-se numa zona onde os teores destes são inferiores comparativamente à cerâmica manual. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{K}_2\text{O}$  têm um comportamento oposto, sendo a sua concentração mais elevada na cerâmica a torno, inclusive os pratos tipo I, comparativamente à cerâmica manual.

Do grupo das amostras de cerâmicas manuais analisadas por ICP-MS, existem duas que se destacam, DGA 546 (queimador manual) e DGA 397 (urna com pé), apresentando um perfil composicional que se enquadra melhor no grupo da cerâmica a torno.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 58** - Diagramas de correlação entre os óxidos de elementos maiores das cerâmicas manuais e cerâmicas a torno, incluindo as pastas de granulometria diferente constituintes dos pratos a torno tipo I.

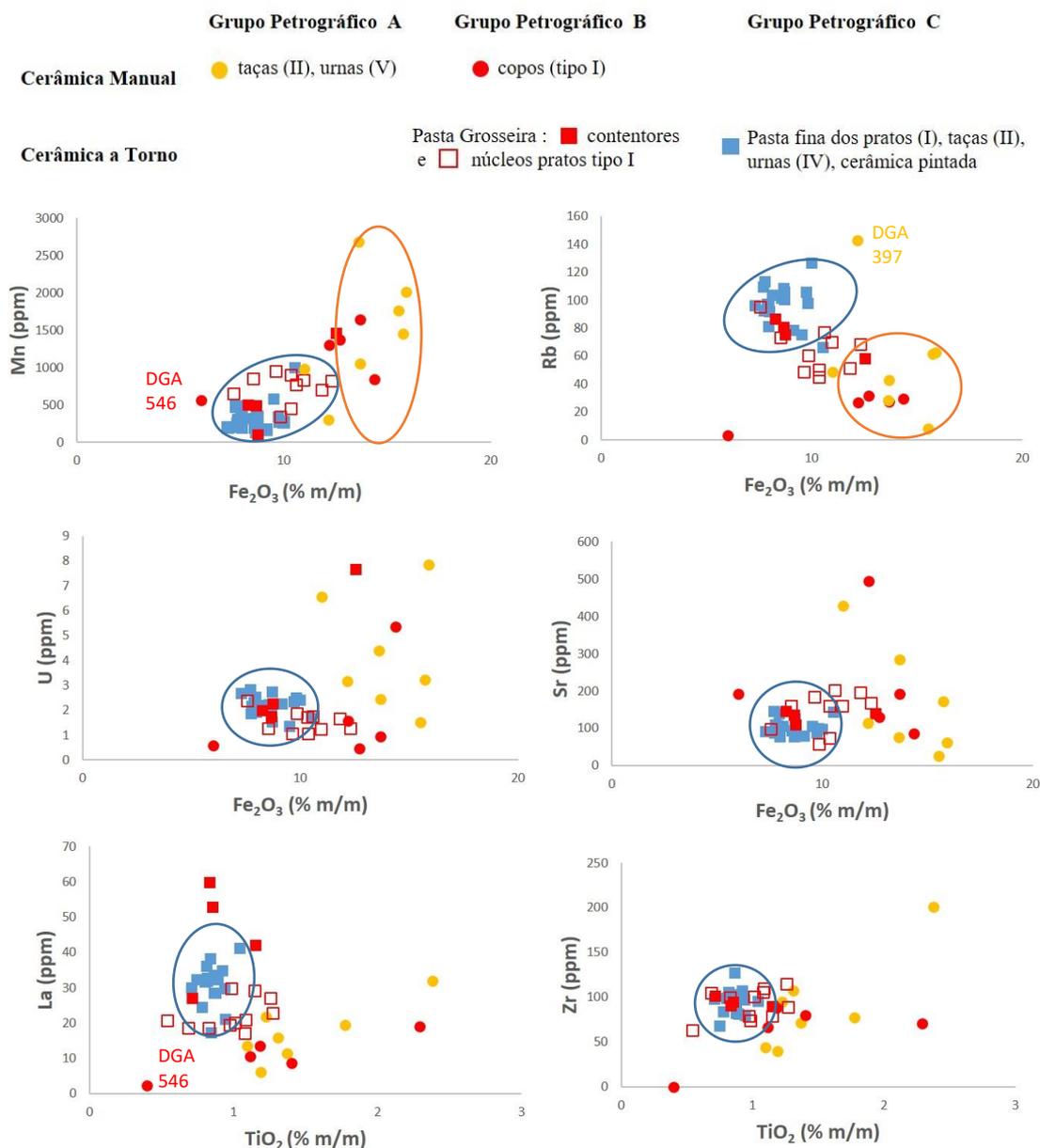
Os gráficos de dispersão de elementos menores e maiores (Figura 6.59), mostram que a concentração de Rb e La é mais elevada na cerâmica a torno. Quanto à cerâmica manual, sublinha-se a grande dispersão de composição química. Os teores de U e Sr na cerâmica são convergentes.

Os núcleos dos pratos a torno tipo I, grupo petrográfico B, possuem um comportamento intermédio entre os tipos de fabrico manual e a torno. Este comportamento é observado

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

essencialmente nos teores de Na, K, Mg, Rb e La da pasta de granulometria mais grosseira. No entanto, de um modo geral o comportamento composicional destas amostras aproxima-se mais do perfil observado para a cerâmica a torno (grupo petrográfico C).

Os grandes contentores, grupo petrográfico B, também tendem a apresentar um comportamento químico análogo ao da cerâmica a torno.



**Figura 6. 59** - Diagramas de correlação entre os óxidos de elementos maiores e elementos menores e traço das cerâmicas manuais e cerâmicas a torno, incluindo as pastas de granulometria diferente constituintes dos pratos a torno tipo I.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

### 6.1.4.3. Avaliação dos elementos de terras raras (ETRs)

Os elementos de terras raras (ETRs) correspondem a elementos traços que durante a meteorização, o metamorfismo de baixo grau e a alteração hidrotermal podem ser moderadamente imóveis (Seto & Akagi, 2008). Em estudos de geoquímica os padrões de ETRs são muito úteis, pois as pequenas variações observadas devem-se a diferenças no comportamento das terras raras em resposta ao sistema químico envolvente, contribuindo para uma melhor caracterização das produções cerâmicas e sua relação com os recursos de matérias-primas. As concentrações dos ETRs em rochas são geralmente normalizadas para um padrão de referência comum, utilizando-se muito frequentemente os valores para meteoritos condríticos. A normalização usando outros materiais geológicos, como os valores do “North American Shale Composite” (NASC) é muito usada para os sedimentos (Birdwell, 2012) e o uso dos valores de “Post-Archean Australian Shale” (PAAS) é também muito comum.

Para entender a natureza exata da origem (proveniência) e as variações de fontes entre amostras, optou-se por normalizar os dados obtidos com os valores de condritos segundo McDonough & Sun (1995). Com a normalização condrítica pretende-se eliminar a variação de abundância entre elementos de números atômicos par ou ímpar, sendo que os ETRs com números atômicos pares são mais estáveis, e também mais abundantes, que os de números atômicos ímpares. A normalização permite também identificar qualquer fracionamento dos ETRs relativo aos meteoritos condríticos. Tanto os valores normalizados como as razões dos mesmos são apresentados com o subscrito “N”, como por exemplo  $La_N$ ,  $(La/Ce)_N$  (Seto & Akagi, 2008).

A avaliação da anomalia do Ce é importante porque este elemento por vezes tem um comportamento distinto dos ETRs próximos devido ao seu baixo potencial de ionização, a sua anomalia é calculada usando a seguinte fórmula:

$$Ce \text{ anomalia} = \frac{(Ce)_N}{Ce^*} = \frac{(Ce)_N}{\sqrt{(La)_N(Pr)_N}}, \text{ com valores normalizados à composição de condritos.}$$

A normalização pode ser efectuada também por NASC (Ferreira da Silva *et al.*, 2009) e por PAAS (Guido *et al.*, 2011). Ocorre enriquecimento de Ce em rochas sedimentares depositadas em ambientes oxílicos e depleção em ambientes anóxicos ou mais redutores (Birdwell, 2012).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

A anomalia do Eu foi calculada usando a seguinte equação:  $Eu\ anomalia = \frac{Eu_N}{\frac{2}{3}Sm_N + \frac{1}{3}Tb_N}$ ,

com valores normalizados à composição de condritos, embora se use muito a normalização por PAAS (Sugahara *et al.*, 2010; Guido *et al.*, 2011).

Para a determinação da anomalia de La foi usada a seguinte fórmula:

$$La\ anomalia = \frac{La_N}{Pr_N((Pr/Nd)^2)_N} \text{ (Sugahara et al., 2010).}$$

Nas Tabelas 6.8 e 6.9 encontram-se os valores das anomalias de Ce, La e Eu,  $\sum ETR$  assim como as razões  $(La/Yb)_N$ ,  $(La/Sm)_N$  e  $\sum ETRL/\sum ETRP$  obtidas na análise por ICP-MS de amostras de cerâmicas manuais e a torno.

**Tabela 6. 8** - Valores das anomalias de Ce, La e Eu,  $\sum ETRs$  (ppm), assim como as razões  $(La/Yb)_N$ ,  $(La/Sm)_N$  e  $\sum ETRL/\sum ETRP$  determinados na cerâmica manual e na cerâmica a torno (na determinação das anomalias os dados foram normalizados à composição de condritos).

Amostra		Anomalia La	Anomalia Ce	Anomalia Eu	$\sum ETRs$	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$\sum ETRL/\sum ETRP$		
Cerâmica Manual	Grupo A	46	1,20	0,96	0,97	215,02	9,73	3,12	11,03	
		124	1,35	1,02	0,86	138,95	5,63	2,16	7,23	
		138	1,36	1,00	0,93	71,82	4,01	1,98	5,64	
		306	1,45	1,02	0,87	140,71	5,40	2,36	6,82	
		397	0,94	0,88	0,60	165,84	5,63	2,43	8,06	
		667	1,29	1,09	1,04	83,70	3,73	1,62	5,27	
		1439	1,28	1,23	0,90	224,58	3,75	2,24	6,29	
	Grupo B	42	1,45	0,98	0,90	86,67	3,17	1,87	4,77	
		105	1,41	0,89	0,91	105,67	3,61	2,03	5,10	
		137	1,18	1,01	0,94	105,10	6,98	2,48	8,55	
		139	1,86	1,12	0,89	83,48	5,34	2,44	7,77	
		546	3,46	1,01	1,49	84,23	2,14	1,29	3,29	
	Cerâmica a Torno	Grupo B	417	1,18	1,00	0,87	161,93	6,07	2,81	8,14
			485	0,97	0,99	0,73	136,89	9,62	3,37	13,12
642			0,96	0,90	0,72	88,38	6,84	3,97	9,56	
770			0,93	0,96	0,69	193,77	10,70	3,23	14,49	
Grupo C		48	1,00	0,90	0,81	189,24	11,10	3,27	13,10	
		162	0,98	0,94	0,68	203,46	14,76	3,77	17,86	
		170	1,00	0,95	0,69	202,60	17,20	4,12	21,03	
		176	0,95	0,93	0,70	206,61	11,72	3,72	14,72	
		389	0,83	0,95	0,71	220,61	11,64	3,35	15,55	
		623	0,99	0,96	0,71	156,22	11,73	3,54	15,72	
1294	0,84	0,93	0,69	282,96	12,52	3,73	15,97			
1346	0,97	0,90	0,69	269,08	10,99	3,28	13,19			

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

**Tabela 6. 9** - Valores das anomalias de Ce, La e Eu,  $\sum ETRs$  assim como as razões  $(La/Yb)_N$ ,  $(La/Sm)_N$  e  $\sum ETRL/\sum ETRP$  determinados nas duas pastas pertencentes aos pratos a torno do tipo I (na determinação das anomalias os dados foram normalizados à composição de condritos). F= Pasta fina, grupo petrográfico C, sombreado a azul e G= Pasta grosseira, grupo petrográfico B

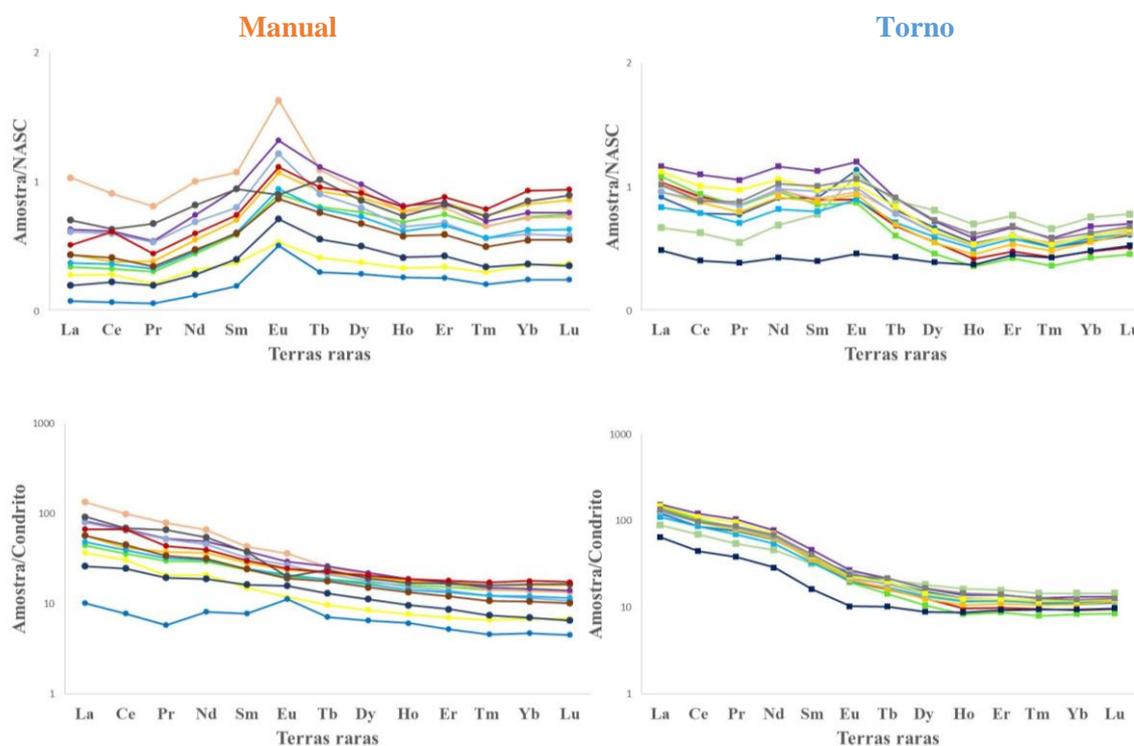
Amostra (DGA)	Pasta	Anomalia La	Anomalia Ce	Anomalia Eu	$\sum ETR$	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$\sum ETRL/\sum ETRP$
307	F	0,98	1,00	0,69	113,58	11,35	3,70	15,95
	G	1,01	0,99	0,81	96,31	7,19	3,08	9,87
559	F	0,95	1,02	0,71	147,51	15,33	3,89	20,72
	G	0,99	1,00	0,80	110,99	8,46	3,26	11,33
581	F	0,97	1,00	0,69	151,80	11,52	3,80	15,52
	G	0,99	1,00	0,77	105,76	7,03	3,02	9,50
615	F	1,03	0,96	0,72	182,93	10,24	3,22	13,53
	G	1,21	0,95	0,80	135,52	7,03	2,81	9,35
617	F	1,00	1,02	0,71	147,72	11,19	3,69	15,11
	G	1,02	1,00	0,81	102,38	6,67	2,91	9,20
807	F	1,14	1,03	0,68	142,53	10,12	3,50	13,68
	G	1,44	1,01	0,83	93,86	4,72	2,45	6,67
814	F	1,09	1,04	0,69	137,10	9,70	3,55	13,10
	G	1,28	1,01	0,81	98,72	5,31	2,62	7,51
s3	F	0,95	1,00	0,69	95,62	11,02	4,10	14,25
	G	1,03	0,98	0,85	91,38	7,23	3,16	9,28
s3a	F	0,86	1,00	0,71	195,81	13,50	3,53	18,06
	G	0,95	1,00	0,68	135,15	14,25	3,90	18,51
s5	F	1,03	1,06	0,71	167,06	10,55	3,30	15,10
	G	1,08	1,06	0,68	102,64	10,73	3,29	14,59
s5a	F	1,02	0,97	0,73	90,01	6,41	2,88	9,56
	G	1,06	0,98	0,70	133,70	11,17	3,69	14,40

Ao observar-se os padrões dos elementos traço quando normalizados pelo condrito para amostras de cerâmica manual e cerâmica a torno, Figura 6.60, constata-se que as amostras manufaturadas a torno mostram um padrão semelhante. Tendem a apresentar uma pequena anomalia negativa de Eu. Uma forte anomalia negativa em Eu é comum em rochas ígneas alcalinas mais diferenciadas (Seto & Akagi 2008).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Na cerâmica manual mais uma vez, os resultados são muito variáveis, mas a generalidade das amostras parece não mostrar anomalia de Eu ou mostrar uma pequena anomalia negativa. Neste grupo destacam-se duas amostras DGA 397 com uma leve anomalia negativa de Eu e a amostra DGA 546 que apresenta uma forte anomalia positiva de Eu quando comparadas com a composição do condrito.

A anomalia de Ce pode estar relacionada com os processos sedimentares, incluindo os processos aquáticos inorgânicos ou mediação biológica (Seto & Akagi 2008). A anomalia de Ce nas amostras estudadas é pouco acentuada. A anomalia de La é pouco acentuada no caso das cerâmicas a torno e no caso das amostras de cerâmica manual, apesar de pouco acentuada, tende a ser positiva, com uma anomalia positiva mais elevada no caso da amostra DGA 546.



**Figura 6. 60** - Concentração das terras raras normalizada por NASC e Condrito, nos dois tipos de fabrico, cerâmica manual e cerâmica a torno.

Cerâmica manual:

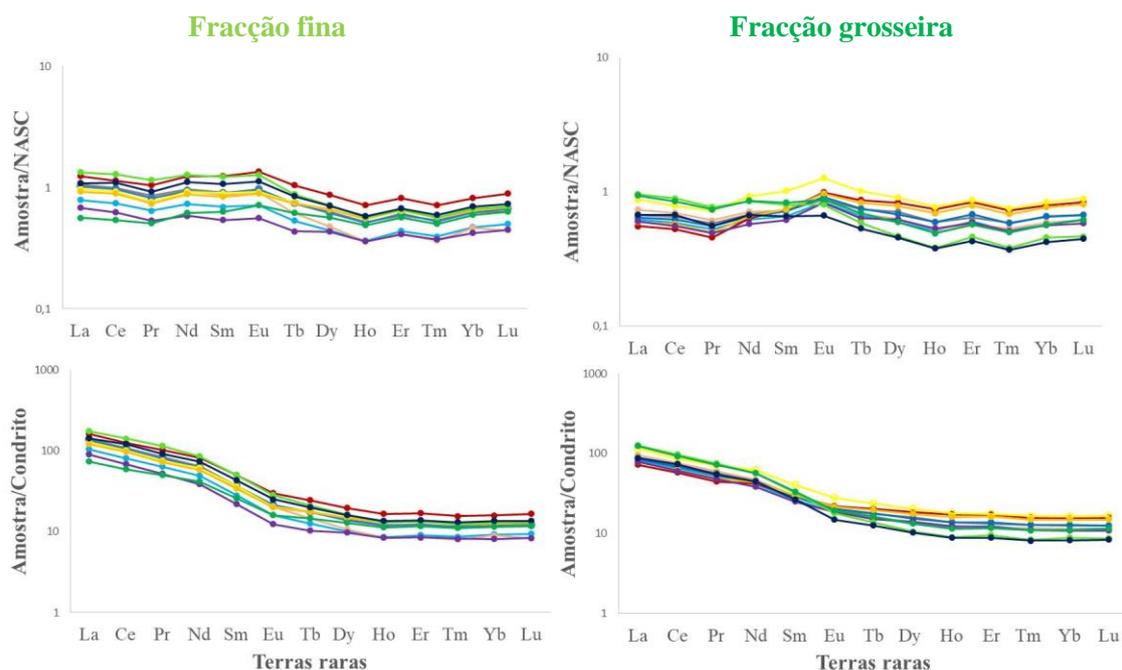
42 46 105 124 137 138 139 306 397 546 667 1439

Cerâmica a torno:

48 162 170 176 389 417 485 623 642 770 1294 1346

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Os padrões dos elementos traço, normalizados pelo condrito, nas amostras da pasta fina e da pasta grosseira dos pratos a torno (Figura 6.61), mostram uma anomalia negativa, que tende a ser mais acentuada na pasta fina. Tal como nas restantes amostras, a anomalia de Ce é pouco acentuada em ambas as pastas de diferente granulometria. A anomalia de La também é pouco acentuada, mas tende a ser positiva e mais acentuada na pasta grosseira.



**Figura 6. 61** - Concentração das terras raras normalizada por NASC e Condrito, nos pratos tipo I da cerâmica a torno (análise separada das duas pastas de diferente granulometria usadas para a manufatura do prato).

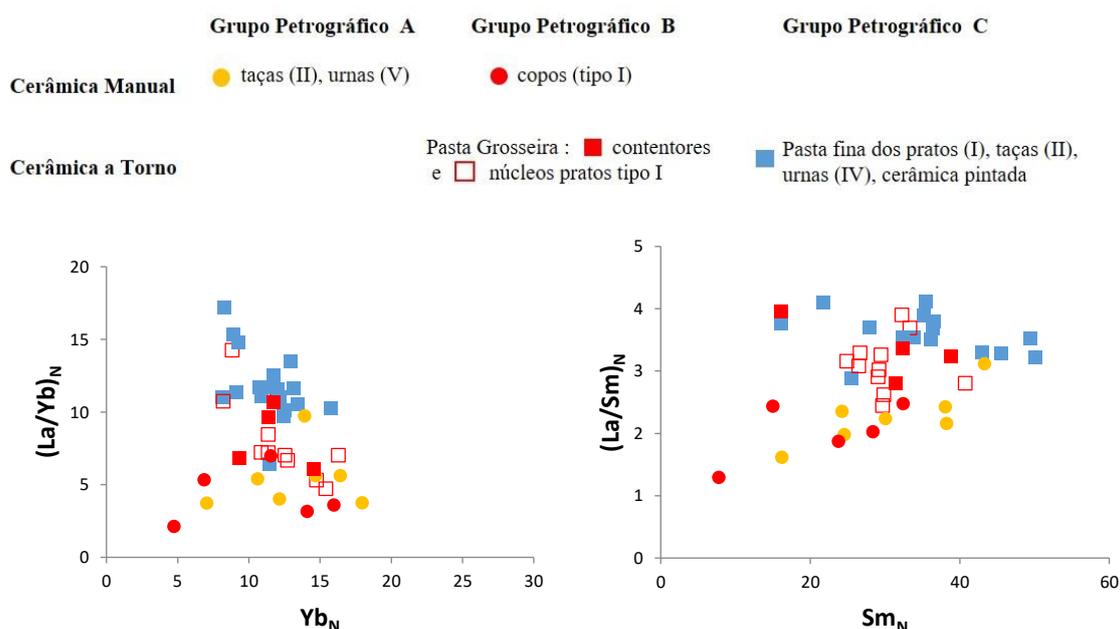
Legenda:

● 307 ● 559 ● 581 ● 615 ● 617 ● 807 ● 814 ● s3 ● s3.a ● s5 ● s5.a

Os ETRs leves (ETRL), que incluem os elementos do La ao Eu, estão presentes em maiores concentrações na maioria das rochas, e as acumulações de ETRs pesados (ETRP), do Gd ao Lu, são particularmente raras (Birdwell, 2012). A presença de uma anomalia de Eu, na qual a posição deste elemento se desvia da tendência definida pelos outros ETRs, é muito comum. A representação gráfica da razão  $(La/Yb)_N$  contra  $Ce_N$  ou  $Yb_N$  num gráfico bivariante permite avaliar o grau de fracionamento de ETRs (Figura 6.63). Para medir o grau de fracionamento dos ETRL pode-se construir um diagrama  $(La/Sm)_N$  vs  $Sm_N$  (Figura 6.62).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

No caso das cerâmicas a torno, as amostras estudadas mostram um leve enriquecimento de ETRL em relação aos pesados. Como este enriquecimento é mais evidente nas cerâmicas manufaturadas a torno, contribuído para a separação dos dois grupos (*i.e.* Manuais vs a Torno). De um modo geral, o fracionamento de ETRs observado nos núcleos de pasta grosseira e nos grandes contentores (Grupo Petrográfico B) detetados nos pratos a torno apresentam um comportamento intermédio, entre o fracionamento de ETRs observado para a cerâmica a torno e a cerâmica manual.

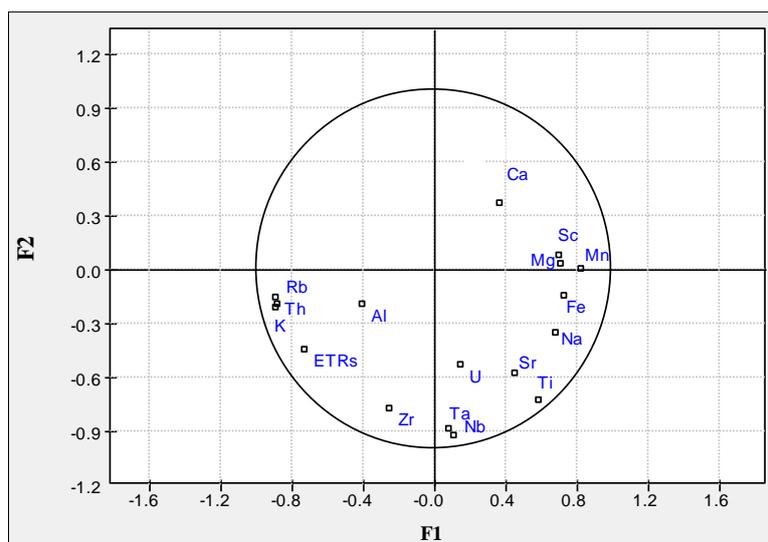


**Figura 6. 62** – Representação gráfica de  $(La/Yb)_N$  versus  $Yb_N$ , e de  $(La/Sm)_N$  versus  $Sm_N$ .

### 6.1.4.4. Análise Multivariada

A análise multivariada considerando os diferentes elementos quantificados (Figura 6.63) permitiu a associação dos mesmos em três grupos distintos de elementos químicos Ca-Mg-Sc-Mn-Fe-Na-Sr-Ti (Grupo 1), Al-K-Rb-Th- $\Sigma$ ETRs (Grupo 2) e Zr-Ta-Nb-U (Grupo 3). Este último é separado pelo fator F2, enquanto os dois primeiros são discerníveis pelo fator F1. O componente principal F1 explica 38% e o F2 24%. O grupo 1 poderá estar associado a rochas ígneas mais máficas, o grupo 2 a contributos de rochas mais félsicas ou a sedimentos mais evoluídos e o grupo 3 a contributos detríticos específicos e elementos químicos incompatíveis e em fases minerais altamente resistentes à erosão.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



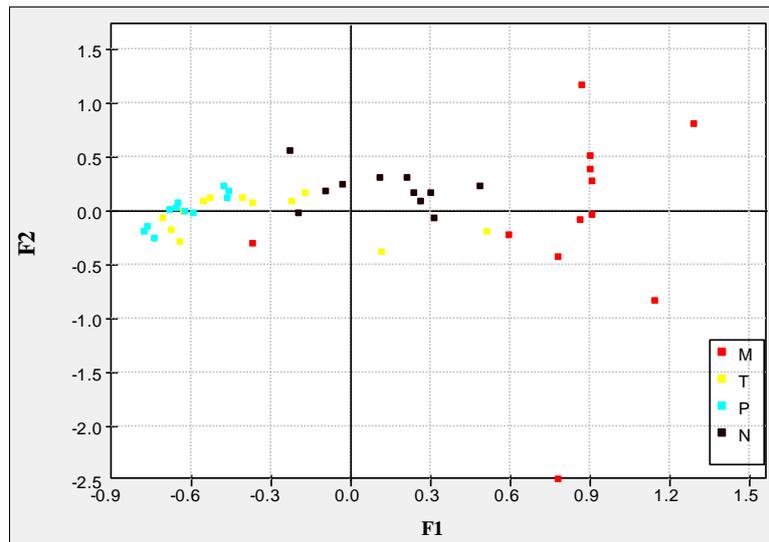
**Figura 6. 63** - Gráfico *bi-plot* da projeção das variáveis para os dois primeiros componentes principais, F1 e F2, dos dados obtidos por ICP-MS.

A análise multivariada considerando as diferentes tipologias analisadas, de acordo com diversos fatores, como ilustrado na Figura 6.64, mostra a importância de F1 na distinção entre cerâmicas manuais e a torno. As cerâmicas a torno, incluindo os pratos a torno e alguns dos seus núcleos tendem a apresentar uma composição química marcada pela importância dos elementos do Grupo 2. As cerâmicas a torno apresentam um comportamento composicional distinto das cerâmicas manuais, marcado pela importância dos elementos do Grupo 1. No perfil das cerâmicas a torno enquadram-se também os pratos do tipo I, mas os seus núcleos apresentam um comportamento composicional intermédio entre as cerâmicas manuais e as cerâmicas a torno, mas que se aproxima mais da cerâmica a torno.

Nestas representações é também possível confirmar que a composição química da cerâmica a torno é muito mais homogênea, de amostra para amostra, que a cerâmica manual, a qual demonstra uma grande dispersão em termos de composição química de determinados elementos.

A análise de ICP-MS tal como a técnica de FRX portátil permitiu agrupar amostras com composição química semelhante, distinguindo o tipo de fabrico e agrupando as amostras de fabrico manual e de fabrico a torno. No entanto, não contribuiu com informações relativamente aos grupos petrográficos identificados, não permitindo isolar amostras pertencentes a cada um dos mesmos.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 64** - Gráfico *bi-plot* mostrando a variabilidade das amostras, presente nos dois primeiros componentes principais, F1 e F2, dos dados obtidos por ICP-MS.

M-cerâmica manual; T-cerâmica a torno, P-cerâmica pintada, N-núcleos de pasta grosseira dos pratos a torno tipo I.

### **6.1.5. Microscopia eletrônica de varrimento e análise química por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS)**

O procedimento usado na produção de cerâmica constrange a sua textura final. Desta forma, o uso da microscopia eletrônica de varrimento (SEM-*Scanning Electron Microscope*) revela-se fundamental na importante avaliação da textura e microestrutura da pasta cerâmica. Usando esta técnica é possível obter dados sobre o processamento das matérias-primas, nomeadamente sobre a mistura das argilas com os ENP e sobre as técnicas de manufatura usadas pelos oleiros. Como os minerais silicatados, sob a forma de ENP, mantêm a sua identidade ao longo do processo de manufatura da cerâmica, sendo pouco afetados pelo cozimento, é ainda possível recolher dados sobre a proveniência da matéria-prima, considerando a química mineral. Os minerais argilosos têm comportamento diferente, durante o processo de cozimento e as transformações na estrutura cristalina resultam na alteração das fases minerais e na criação de novas fases, chegando a amorfizar, com formação de vidro. No entanto, a análise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS-*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) permite obter a composição química da pasta.

Algumas amostras foram selecionadas para microscopia e micro-análise por SEM-EDS, com a finalidade de determinar a composição química dos ENP, da pasta e avaliar a distribuição dos elementos por mapeamento químico numa determinada área da amostra. Do conjunto de cerâmica manual, inicialmente optou-se pela seleção de amostras copos e queimadores porque os primeiros são a tipologia mais abundante e os queimadores são extremamente relevantes no contexto do Depósito Votivo de Garvão. No entanto, a análise petrográfica mostrou existirem ENP de duas fontes distintas, com a tipologia de queimadores (tipo VI) a apresentar amostras de dois grupos petrográficos diferentes (grupo A e grupo B). Assim, foram avaliadas por SEM-EDS amostras dos dois grupos petrográficos, nomeadamente taças, urnas e queimadores do grupo petrográfico A, e copos e queimadores do grupo petrográfico B.

Na cerâmica a torno, foram selecionadas amostras do tipo I (correspondentes à tipologia mais abundante (*i.e.* pratos), amostra do tipo V (DGA 623), algumas amostras de grandes contentores e ainda de um queimador (DGA 48). Foram ainda analisadas amostras correspondentes a peças decoradas com pinturas, elaboradas a torno, cuja pasta também

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

foi avaliada por SEM-EDS. Assim, na cerâmica a torno foram analisadas amostras do grupo petrográfico B, nomeadamente contentores e a pasta grosseira do núcleo dos pratos tipo I e da amostra de urna que apresenta a mesma particularidade, e também do grupo C, essencialmente a pasta fina dos pratos do tipo I e amostras de cerâmica pintada.

### 6.1.5.1. Caracterização morfológica, estrutural e textural

As imagens de SEM obtidas em cada um dos conjuntos de cerâmica, nomeadamente cerâmica manual e cerâmica a torno permitem avaliar as diferenças texturais nos diferentes tipos de fabrico estudados. A tipologia das inclusões não plásticas depende da técnica de fabrico e da proveniência das matérias-primas. Por outro lado, a textura da pasta cerâmica reflete claramente a porosidade e o tamanho, distribuição e forma dos grãos, fornecendo importantes informações sobre o fabrico.

#### *Cerâmica Manual*

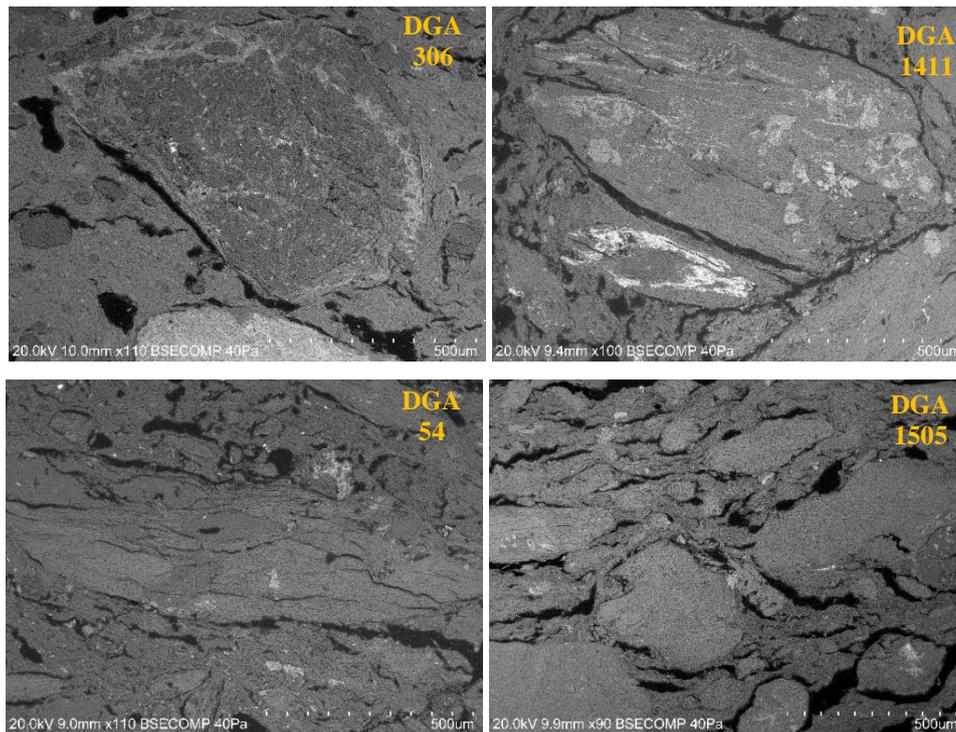
Na cerâmica manual foram identificados dois grupos petrográficos distintos, os quais são formados por ENP com características diferentes. O grupo A associado a rochas vulcânicas e/ou sedimentares e o grupo B associado a rochas gabroicas.

Na Figura 6.65, apresenta-se um conjunto de imagens da pasta cerâmica de fabrico manual do grupo petrográfico A, onde são visíveis diversos ENP de rochas vulcânicas e sedimentares parcialmente alteradas e metamorfizadas.

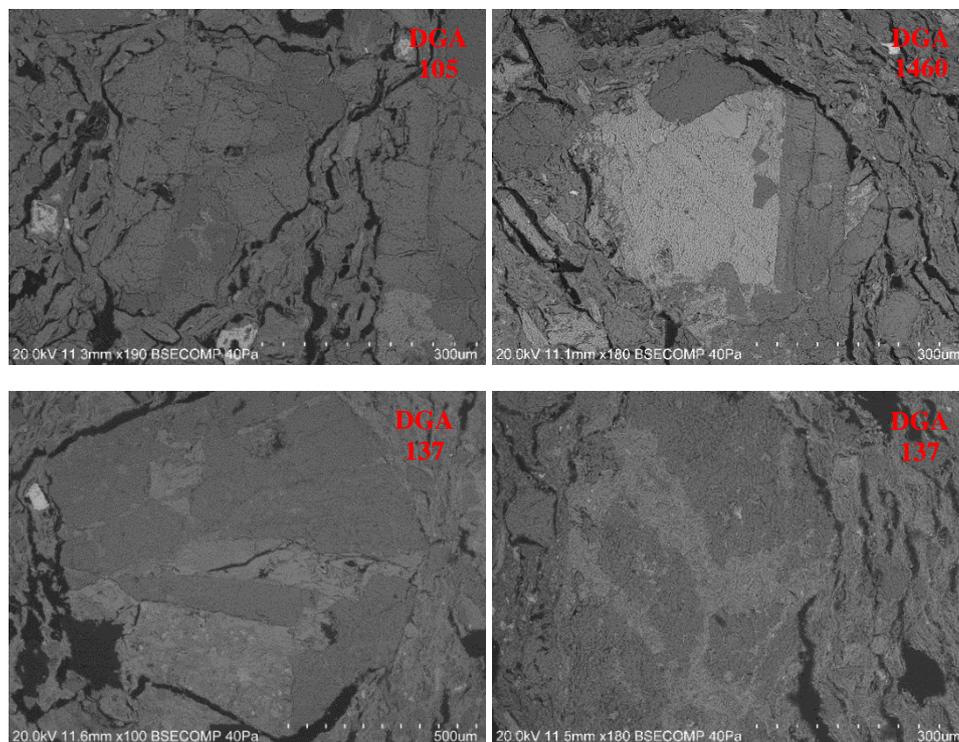
Nas Figuras 6.66 e 6.67, apresenta-se um conjunto de imagens da pasta cerâmica de fabrico manual do grupo petrográfico B, onde são visíveis diversos ENP, sobretudo grandes litoclastos de rochas gabroicas.

A cerâmica manual apresenta uma matriz de argila heterogénea, sendo visíveis muitos poros longos e irregulares. Os poros alongados envolvem alguns ENP, de forma mais evidente quando estes são de maior dimensão. O quartzo é o ENP mais abundante, existindo em grande abundância disperso pela pasta, em unidades de várias dimensões, como partículas na ordem das centenas de  $\mu\text{m}$  a submicroscópicas, e também em muitos litoclastos.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 65** - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico A, respeitantes a urnas (DGA 306 e 1411), e a queimadores (DGA 54 e DGA 1411), onde se pode avaliar a textura da pasta e observar o aspeto e dimensão de vários elementos não plásticos, inclusive de grandes litoclastos.



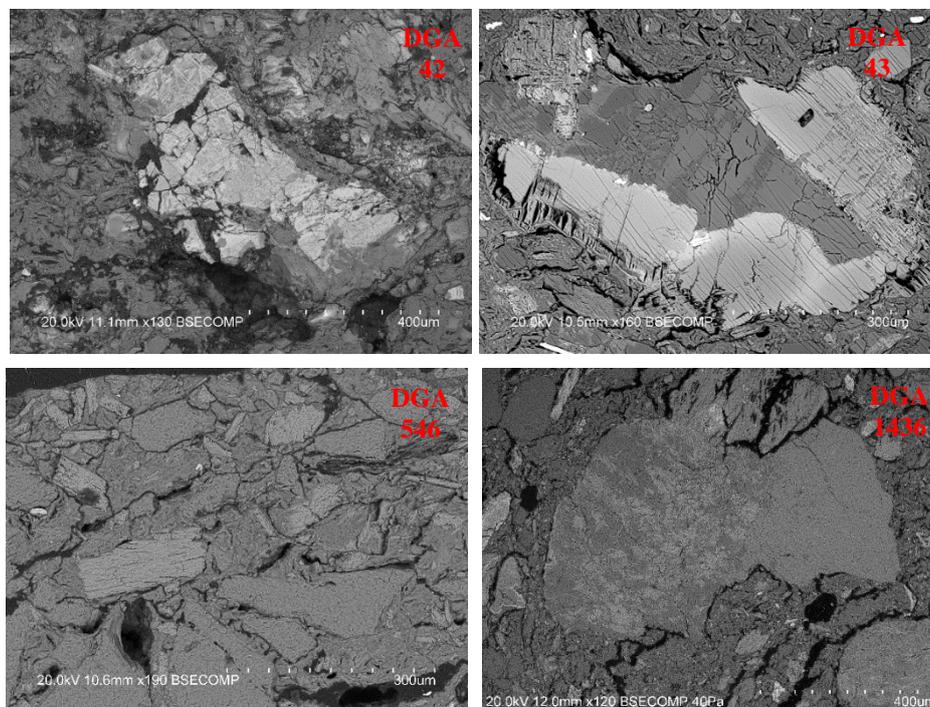
**Figura 6. 66** - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico B, respeitantes à tipologia de I, copos, onde se pode avaliar a textura da pasta e observar o aspeto e dimensão de vários elementos não plásticos, inclusive de grandes litoclastos.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

De um modo geral, a textura da pasta da cerâmica manual corresponde a uma matéria-prima grosseira e heterogênea. A pasta parece ser pouco coesa, e em alguns casos, nomeadamente na tipologia queimadores do grupo petrográfico B, mostra-se granular, como por exemplo na amostra DGA 42 e DGA 546 (Figura 6.67), pela presença de inúmeros ENP. Por vezes, os ENP encontram-se alterados, com fraturas muito evidentes nos grandes litoclastos. No Anexo F encontram-se alguns exemplos de ENP e agregados identificados em algumas amostras.

A adição de ENP à pasta tem como principal finalidade aumentar a resistência do corpo cerâmico. Mas quando estes são de grande dimensão podem afetar as propriedades mecânicas do produto final, ao favorecerem a presença de poros intragranulares e fissuras. Este comportamento resulta da retração da argila durante a secagem e a queima, criando porosidade adicional (Quinn, 2013, Reedy *et al.*, 2014). A dimensão e distribuição dos poros são ainda influenciadas por diversos fatores como a qualidade da argila, a quantidade de água e a temperatura de cozedura (Quinn, 2013, Reedy *et al.*, 2014).

Na cerâmica manual, algumas fissuras e poros alongados estão conectados permitindo a circulação de fluídos, aumentando a permeabilidade e provavelmente, reduzindo a resistência mecânica do corpo cerâmico.



**Figura 6. 67** - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras de cerâmica manual do grupo petrográfico B, respeitantes à tipologia VI, queimadores, onde se pode avaliar a textura da pasta e observar o aspeto e dimensão de vários elementos não plásticos, inclusive de grandes litoclastos.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

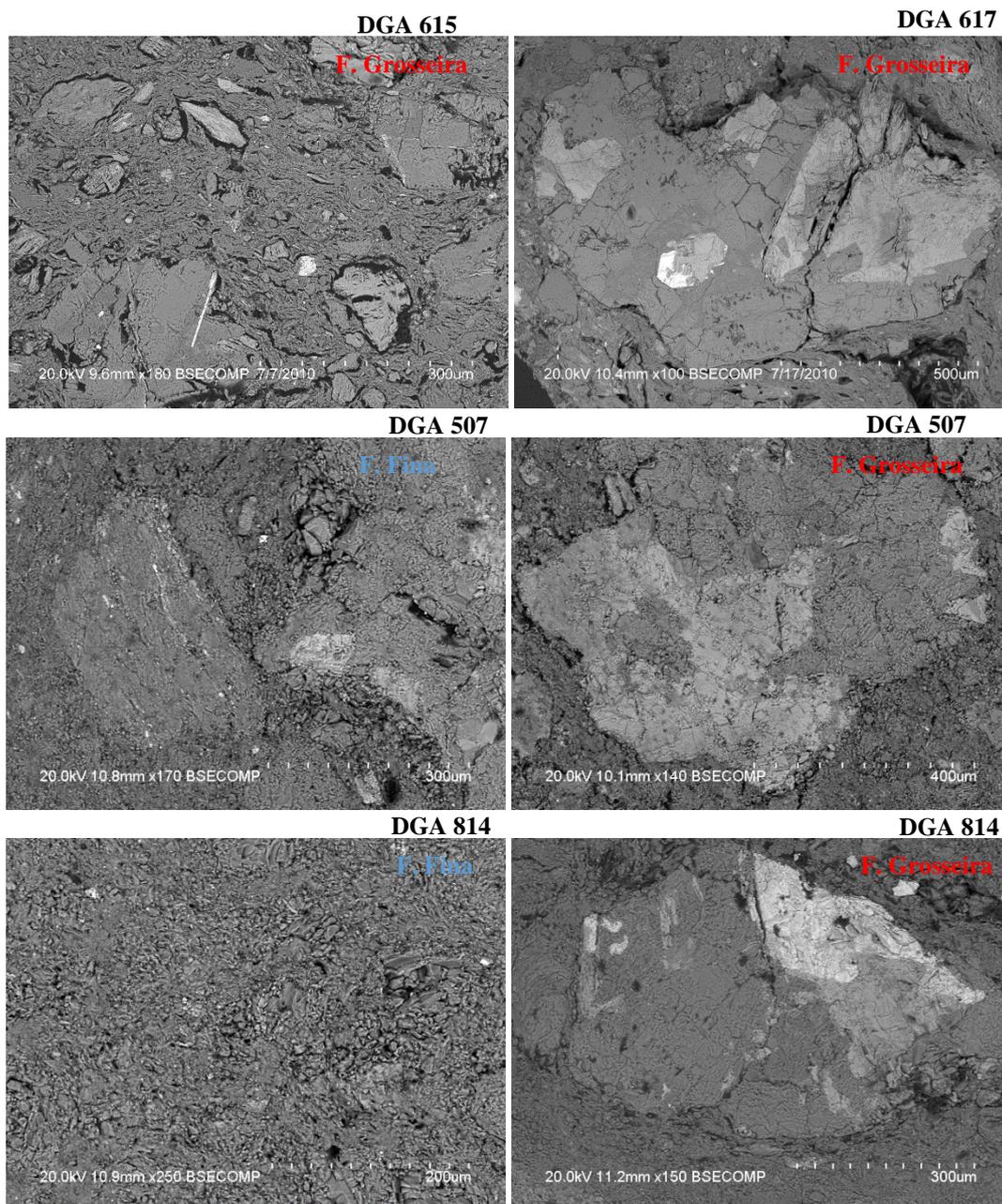
### *Cerâmica a Torno*

O conjunto de cerâmica a torno avaliado por SEM-EDS apresenta uma pasta cerâmica com textura mais homogênea e compacta. Comparativamente à cerâmica manual, os poros são em menor quantidade e encontram-se geralmente isolados. Em termos de resistência e durabilidade dos materiais cerâmicos, a presença de poros, mesmo que de maior dimensão, mas com poucas conexões tende a ser menos pernicioso. De facto, a conectividade tende a favorecer a circulação de fluídos e a ocorrência de eflorescências. A maioria das amostras de cerâmica a torno e a pasta fina dos pratos constitui o grupo petrográfico C. De um modo geral, a quantidade e a dimensão dos ENP são mais reduzidas neste grupo de amostras e a pasta parece ser mais coesa e menos porosa que a pasta da cerâmica das restantes amostras (grupos petrográficos A e B) (Figura 6.68). Uma maior resistência mecânica do material cerâmico é obtida quando há simultaneamente baixa porosidade e reduzido tamanho de grão (Reedy *et al.*, 2014). De facto, as cerâmicas constituídas por ENP de menor tamanho apresentam fendas mais pequenas nos limites de grão e como tal, deverão ser mais resistentes. O ENP mais abundante é o quartzo, com dimensões desde micrométricas até grandes dimensões, como as identificadas com dimensões próximas de 1 mm. Em algumas amostras foi ainda possível identificar ENP monominerálicos de plagioclases e piroxenas, mas também alguns litoclastos.

Relativamente às amostras de pratos, tipo I, as quais, como já anteriormente referido, apresentam a particularidade de apresentarem duas pastas de granulometria distinta observa-se a presença de vários litoclastos na fração grosseira enquanto que na fração fina a presença destes não é tão significativa. A pasta de granulometria mais fina parece ser mais heterogênea, apresenta uma textura fibrosa conferida pela presença de filossilicatos bem cristalizados, com alguns poros isolados (Figura 6.68). A pasta de granulometria mais grosseira aparenta ser também compacta apesar da existência de poros alongados na zona de contacto com os ENP.

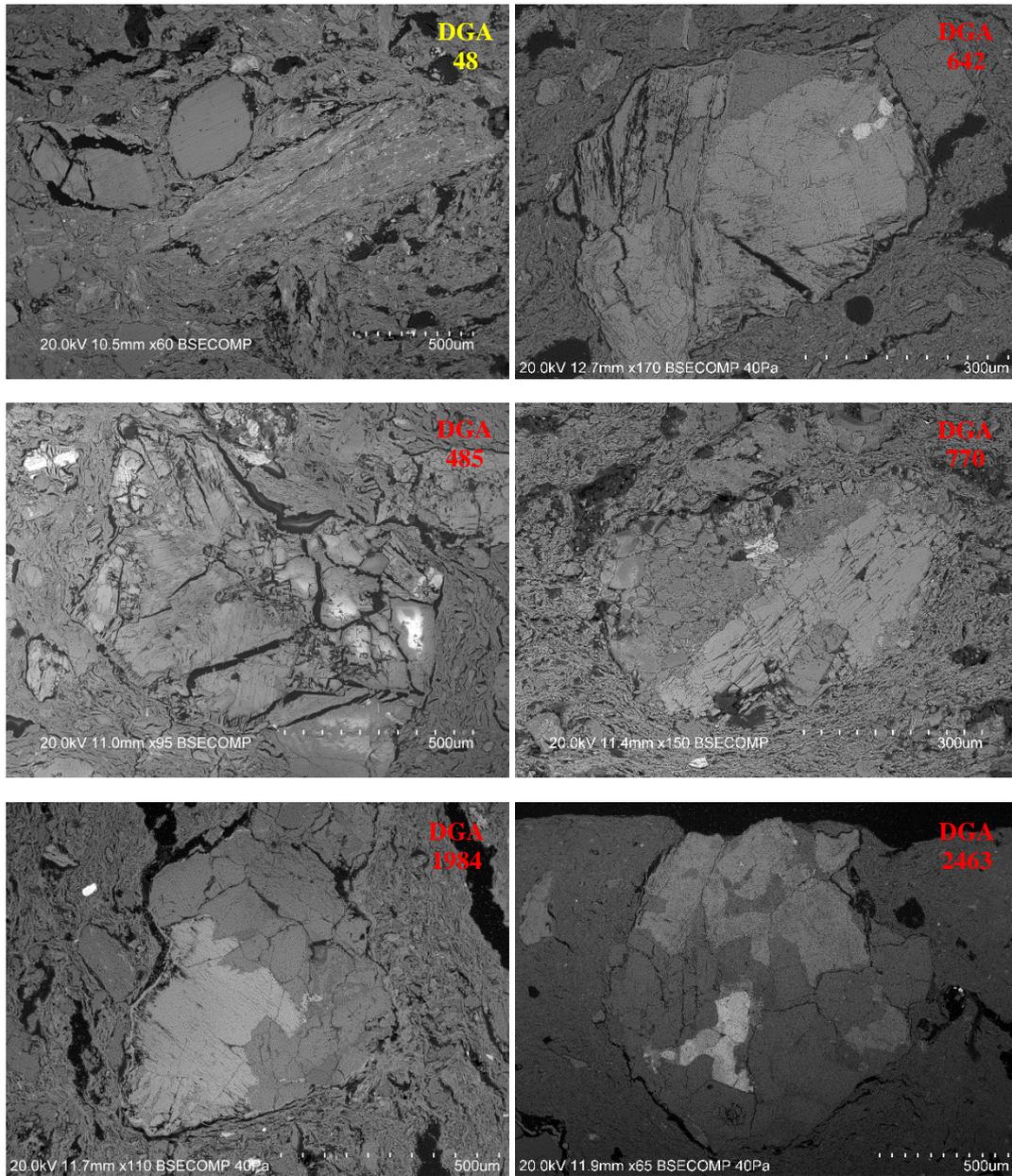
Os grandes contentores, grupo petrográfico B, apresentam uma pasta de textura homogênea, de aparência fibrosa e compacta (Figura 6.69). Nesta tipologia foram também observados diversos elementos ENP, os poros apresentam uma forma irregular, e são visíveis várias fraturas envolvendo os grandes litoclastos.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 68** - Imagens de SEM de amostras de cerâmica a torno, mais especificamente de amostras respeitantes à tipologia I, pratos formados por duas pastas de granulometria diferente. A pasta grosseira insere-se no grupo petrográfico B e a pasta fina no grupo petrográfico C. Nestas imagens é possível avaliar a textura das pastas, de diferente granulometria, usadas na manufatura dos pratos e a forma, tamanho e aspeto de alguns elementos não plásticos presentes.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 69** - Imagens de SEM de amostras de cerâmica a torno, a primeira relativamente a um queimador e as restantes de grandes contentores, do grupo petrográfico B.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

### 6.1.5.2. Análise Química Pontual e Mapeamento Químico

A composição química obtida por análise pontual e de área da pasta de amostras representativas de cerâmica manual e a torno é apresentada na Tabela 6.10.

**Tabela 6. 10** - Composição química elementar da pasta argilosa de algumas amostras. Nas amostras de pratos a torno, tipo I, a pasta de granulometria fina e de granulometria grosseira, encontram-se identificadas na tabela como F e G.

Tipo	Grupo Petrográfico	DGA	Elementos (% atômica normalizada)										Análise	
			Si	Al	Fe	K	Mg	Ca	Na	Ti	P	Cl		
Manual	II - Taças	306	42,53	26,53	14,20	1,87	9,75	2,59	1,80	0,73			pontual	
		1411	44,63	26,52	10,84	8,56	6,58	1,41		1,47			pontual	
	VI - Queimadores	A	43	47,11	28,24	12,20	2,96	3,14	2,15	2,05	0,64	1,51	área	
			43	44,26	28,53	15,75	3,03	2,25	2,75	0,41	0,67	2,36	pontual	
			54	40,14	27,73	18,55	1,64	5,18	1,99	2,93	1,84			pontual
			1505	38,15	28,87	13,37	3,71	8,80	2,08	2,58	1,71	0,73		pontual
		B	42	47,03	22,25	12,25	2,12	10,23	3,08	3,04				pontual
			46	45,50	21,37	11,18	2,50	9,88	2,86	3,70	1,59	1,42		área
			546	46,97	31,56	10,85	3,52	2,06	3,08	1,25	0,71			pontual
			485	43,31	28,00	16,58	4,74	2,65	0,82	1,98	1,25	0,67		pontual
Cont.	642	45,83	33,43	10,33	5,67	3,01		1,73				pontual		
	770	45,19	36,21	9,33	5,05	2,43	0,72	1,07				pontual		
Torno	Pintados	C	2186	53,1	29,2	9,77	4,03	1,79	0,56	0,86	0,69		pontual	
			2190	53,16	28,57	8,43	4,66	1,3		2,72	0,83		0,33	pontual
			2176	49,25	29,55	10,32	4,45	1,78	1,47	0,77	1,19		1,22	pontual
			2291	50,79	29,43	11,68	4,33	1,58		0,72	1,04		0,43	pontual
	Q	48	48,41	28,26	9,88	3,39	3,11	1,89	3,71	0,85	0,5		pontual	
I - Pratos	C	559 F	51,25	25,78	12,11	5,83	3,67		1,36				pontual	
	B	559 G	58,35	22,98	9,75	5,81	2,05		1,06				pontual	
	C	615 F	46,10	35,53	6,30	9,75	1,83		0,49				pontual	
	B	615 G	43,86	33,87	9,54	8,90	1,34	1,40	1,09				pontual	
	C	617 F	46,59	33,04	9,30	6,40	2,37		2,30				pontual	
	B	617 G	47,92	32,34	9,30	4,85	3,61		1,98				pontual	
	C	807 F	43,06	34,19	9,09	6,85	3,29		2,74			0,78	pontual	
	B	807 G	45,98	33,31	8,84	8,53	1,74		1,60				pontual	

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

A composição química da matriz argilosa de ambos os fabricos, cerâmica manual e cerâmica a torno, é semelhante. Em ambos os casos a pasta é rica em Si, Al e Fe, contendo uma quantidade significativa de K, Mg e Ca, elementos com teores variáveis entre as amostras. A análise química parece mostrar que a cerâmica manual tende a possuir uma maior quantidade de Fe, Mg e Ca comparativamente à cerâmica a torno. Considerando os grupos petrográficos, na cerâmica manual, não existem diferenças significativas entre os grupos A e B que não possam ser explicadas pela variabilidade química na mesma amostra. A cerâmica a torno, do grupo petrográfico C, tende a possuir uma maior quantidade de Si, Al e K e menor de Fe, Mg e Ca relativamente à cerâmica manual.

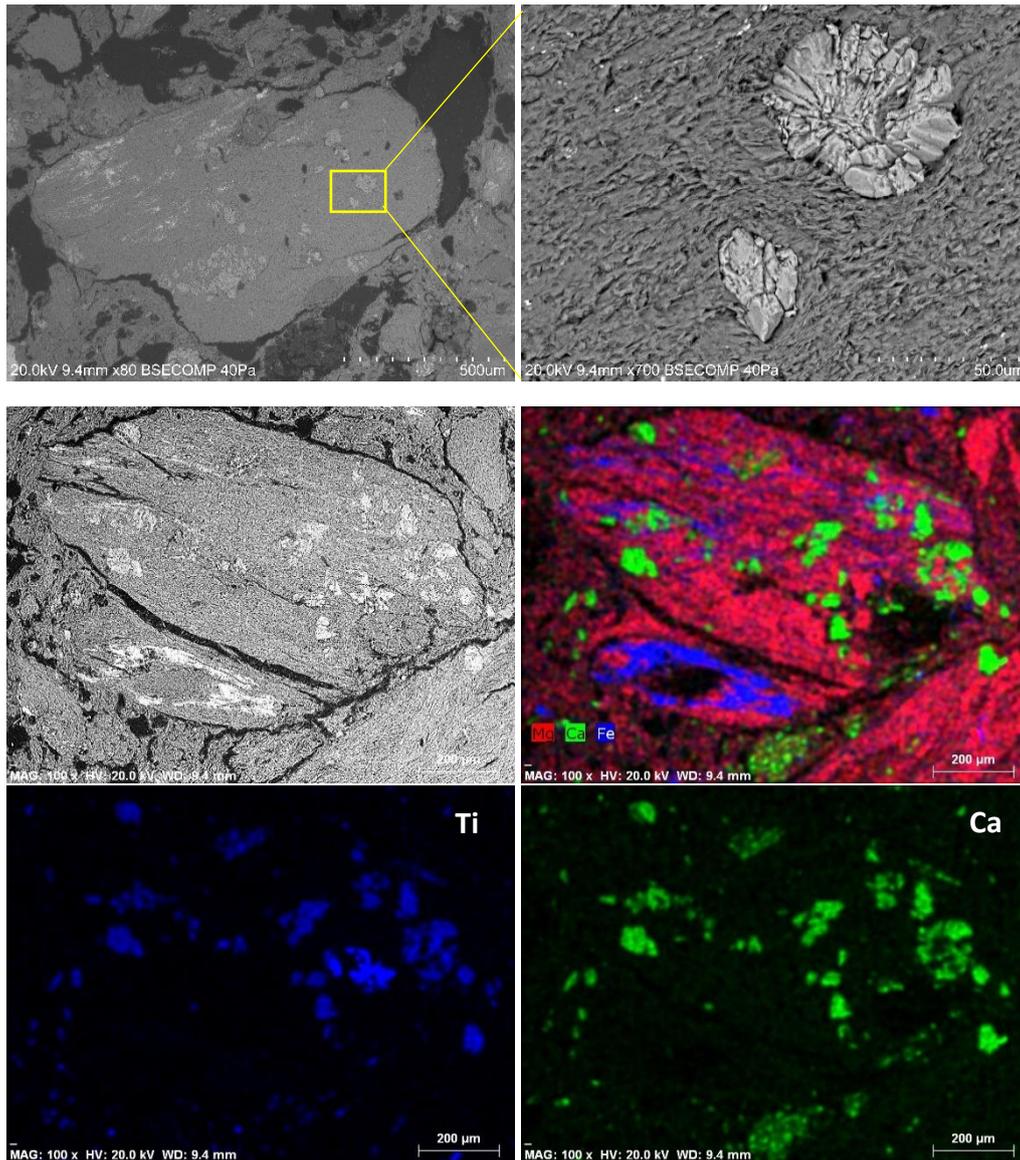
Estes dados corroboram os dados anteriormente apresentados, nomeadamente os resultados obtidos da análise de FRX e ICP-MS. De um modo geral, as duas pastas de diferente granulometria, nos pratos do tipo I, não apresentam grandes diferenças em termos composicionais.

### 6.1.5.3. Composição dos elementos não plásticos na cerâmica manual

#### *Grupo petrográfico A*

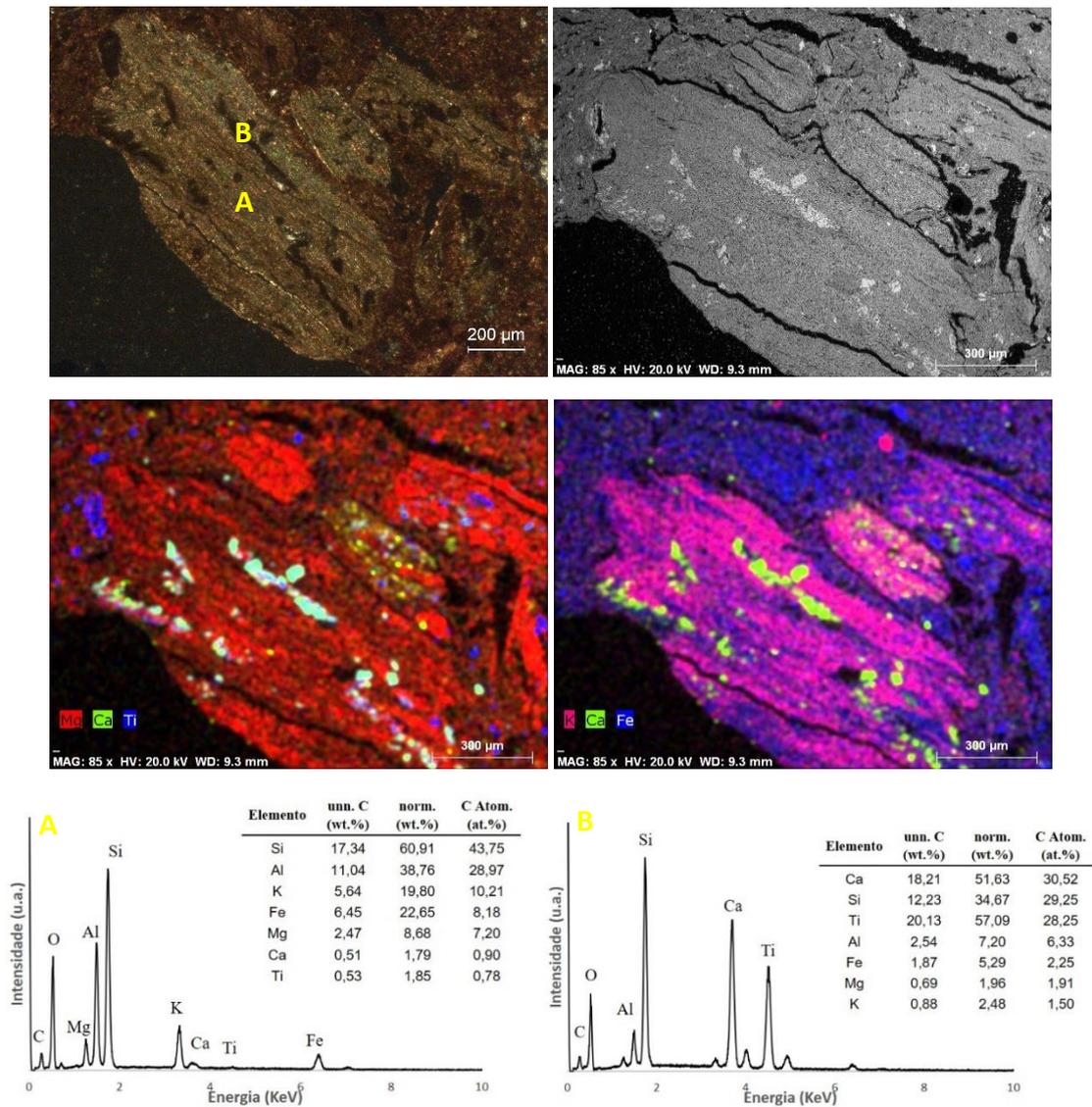
As amostras de taças e alguns queimadores, de cerâmica manual do grupo petrográfico A, analisadas por SEM-EDS, mostram que a composição química dos ENP é bastante complexa. Estes ENP são filossilicatos enriquecidos com Mg, Fe e K, compatível com as clorites e as ilites identificadas por DRX (Figuras 6.70-6.72). Muitos dos litoclastos analisados são anormalmente enriquecidos em esfena (Figuras 6.70-6.72). A maioria dos ENP, identificados no grupo petrográfico A, parecem ser de rochas vulcânicas e sedimentares parcialmente metamorfizadas. Estas rochas parecem estar muito alteradas, com zonas enriquecidas em Mn e eventualmente plagioclases de Na (Figura 6.73). A disposição de elementos como o Fe, mostra que a alteração é difusa. Foram detetadas piroxenas, como ENP monomineralicos e em litoclastos, nomeadamente clinoenstantite/pigeonite e augite (Figura 6.74). Na Figura 6.75 encontra-se um grão de piroxena, com composição que permite classificar como pigeonite, num litoclasto que apresenta zonas com quartzo.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



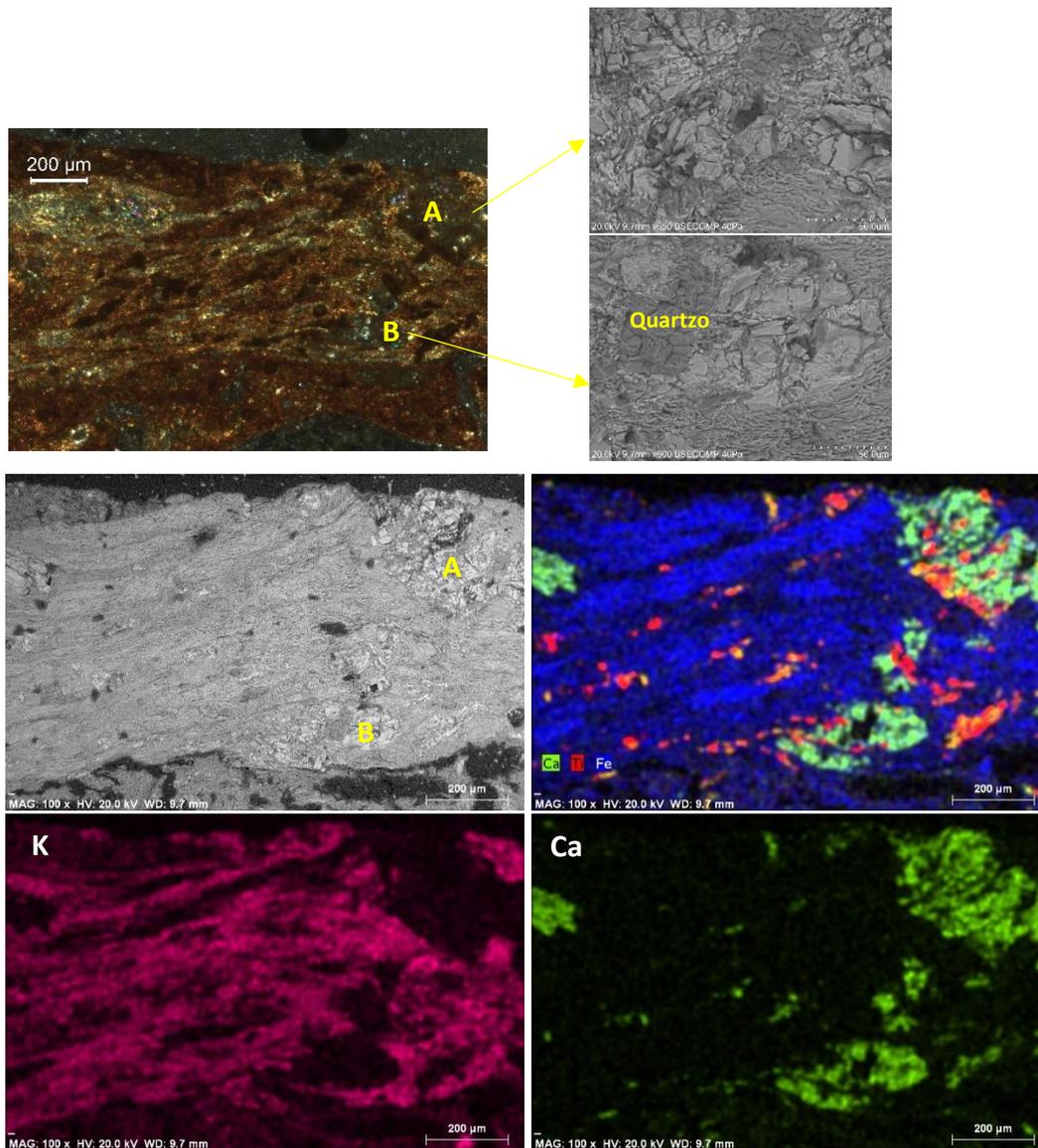
**Figura 6. 70** – Fotomicrografias SEM-EDS de dois litoclastos da amostra DGA 1411, taça manual tipo II, do grupo petrográfico A. Os grandes litoclastos, ricos em filossilicatos de Mg, Fe e algum K, provavelmente clorite e ilite, possuem cristais esfena. Os mapas elementares mostram claramente a esfena.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



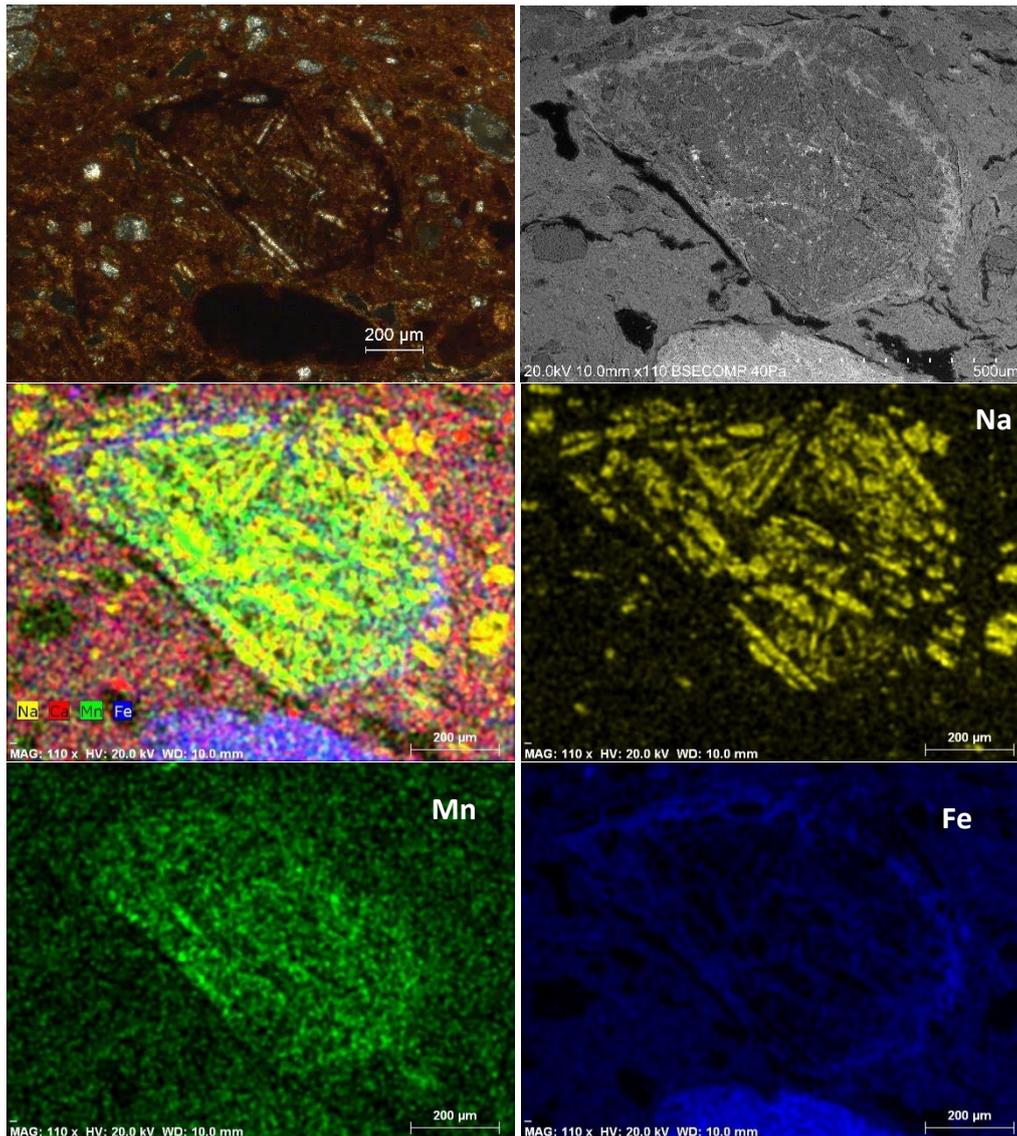
**Figura 6. 71** – Imagem do microscópio petrográfico (nicóis cruzados) e mapa elemental SEM-EDS de um litoclasto da amostra DGA 54, queimador manual (tipo VI), do grupo petrográfico A. O mapa elemental mostra a composição do litoclasto de rocha sedimentar ou metamórfica, constituído por filossilicatos ricos em K, Mg e Fe (A), com zonas ricas em esfena (B), a zona da pasta envolvente é enriquecida em Fe.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



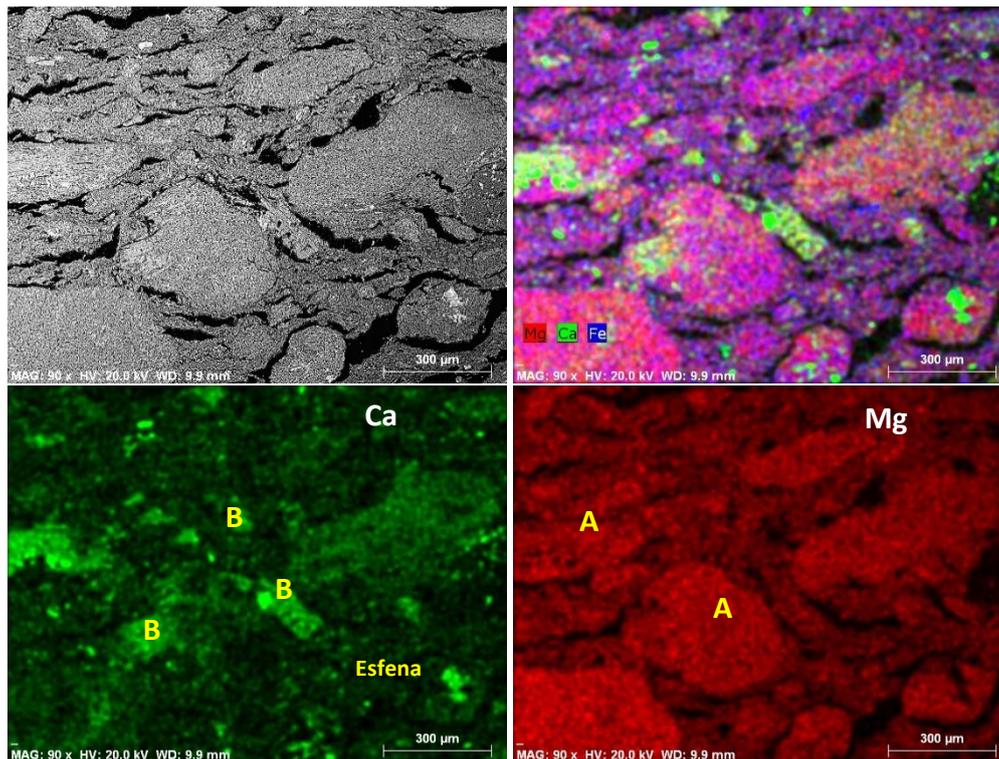
**Figura 6. 72** – Imagem do microscópio petrográfico (nicóis cruzados), imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares de um litoclasto da amostra DGA 1505, queimador manual (tipo VI), do grupo petrográfico A. O grande litoclasto, provavelmente de rocha sedimentar ou metamórfica, é constituído por filossilicatos ricos em K e Fe com zonas pontuais, possivelmente de anfíbolos (A e B), com imagem pormenorizadas das mesmas. A pasta envolvente ao litoclasto é enriquecida em Fe.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

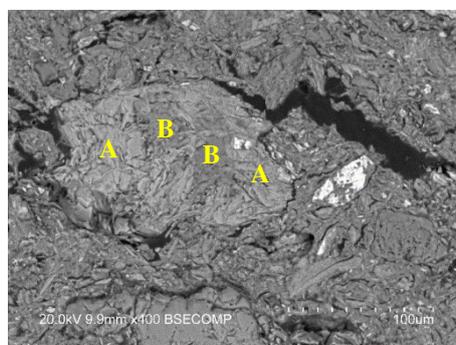


**Figura 6. 73** – Imagem do microscópio petrográfico (nicóis cruzados), imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares obtidos na análise SEM-EDS da amostra DGA 306, taça tipo II, do grupo petrográfico A. Observa-se um clasto, provavelmente de rocha vulcânica. Este ENP apresenta-se muito alterado, com zonas ricas em Na, a matriz parece ser enriquecida em manganês e com o elemento Fe a delimitar o clasto.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 74** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares SEM-EDS da amostra DGA 667, taça tipo II, do grupo petrográfico A. São visíveis diversos litoclastos com piroxenas, a maioria enriquecidos em Mg (clinostantite) e outros em Ca (augite). A pasta envolvente aos mesmos é rica em Fe e Mg.



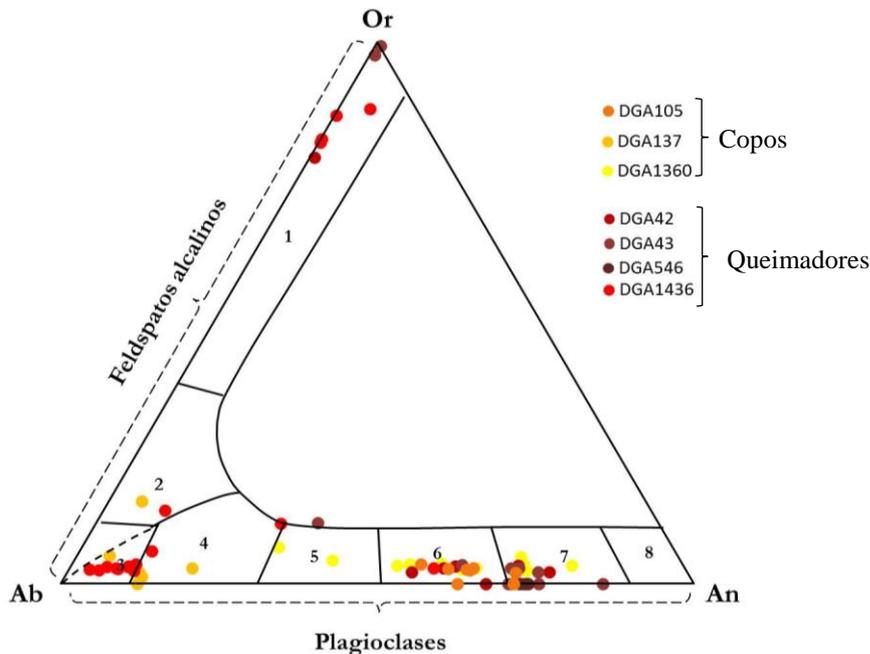
**Figura 6. 75** - Fotomicrografia SEM-EDS da amostra DGA 46, litoclasto rico em clinopiroxena (clinoenstatite) /pigeonite (A) e quartzo (B).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

### Grupo petrográfico B

Os ENP identificados na cerâmica manual do grupo petrográfico B correspondem essencialmente a grãos monominerálicos com quartzo, que é o mineral mais abundante, feldspatos e piroxenas, mas também os litoclastos são abundantes. Nos copos, por exemplo foi detetado um grande grão de piroxena, de forma arredondada, com dimensão de cerca de 800  $\mu\text{m}$  e nos queimadores um agregado de piroxenas com dimensões próximas de 1,2mm. O tamanho médio da maioria dos ENP analisados nos copos e nos queimadores é próximo de 400  $\mu\text{m}$ . Foram ainda identificados óxidos de Fe e aluminossilicatos ricos em Ca e Fe, provavelmente anfíbolos. A generalidade dos grãos minerais, nomeadamente dos feldspatos e das piroxenas, estão alterados e são zonados, mostrando evidências de processos genéticos dinâmicos.

A maioria dos feldspatos analisados, quer como grãos isolados como em litoclastos, corresponde à série das plagioclases, sobretudo a fases cálcicas como labradorite e bytownite (Figura 6.76). A presença de albite foi reconhecida ocasionalmente. Os feldspatos potássicos são mais raros.



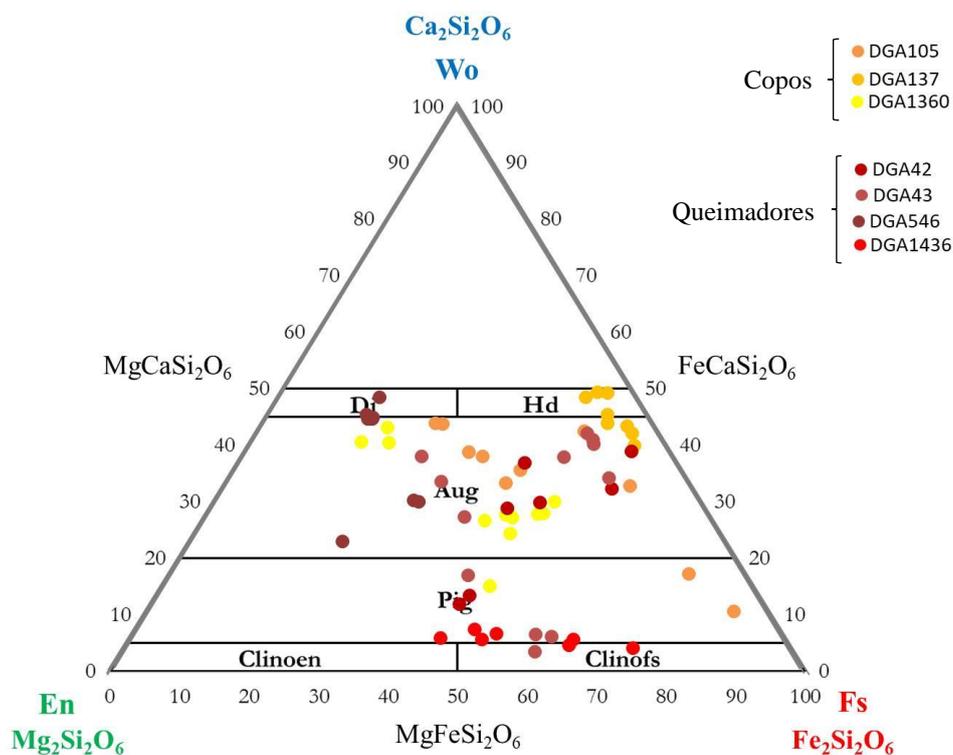
**Figura 6. 76** - Diagrama ternário de feldspatos identificados nas amostras manuais do grupo petrográfico B.

**Legenda:**

1- ortoclase; 2- anortoclase; 3- albite; 4- oligoclase; 5-andesina; 6-labradorite; 7- bytownite e 8- anortite.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

A identificação de piroxena foi efetuada em grãos monominerálicos e em litoclastos, sendo a augite a piroxena mais abundante, mas a presença de pigeonite também é comum na maioria das amostras (Figura 6.77). Em alguns casos, foi possível identificar piroxenas pobres em Ca como a clinoferrosilite ou mais ricas em Ca como a hedenbergite ou o diópsido.



**Figura 6. 77** - Diagrama ternário de piroxenas identificadas nas amostras manuais, do grupo petrográfico B.

**Legenda:**

Di- diópsido; Hd- hedenbergite; Aug: augite; Pig- pigeonite; Clinoen-(Clino)enstatite; Clinofs-(Clino)ferrosilite; Wo- wollastonite.

Na Tabela 6.11, é apresentada um resumo da identificação das fases minerais isoladas e da sua associação em algumas das amostras estudadas.

A presença de litoclasto é extremamente importante na identificação das fontes de matérias-primas porque a associação de diferentes minerais restringe a proveniências dos materiais geológicos. De um modo geral, nas amostras de cerâmicas do grupo petrográfico B, referentes a copos e alguns queimadores, é comum a presença de litoclastos compostos por piroxenas e plagioclases cálcicas, numa associação compatível com um gabro. Estes litoclastos apresentam ainda, além de feldspatos e piroxenas, zonas

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

ricas em quartzo, frequentemente em resultado de processos geológicos mais tardios. Quanto à dimensão dos litoclastos analisados, nos copos observamos vários litoclastos de grandes dimensões, alguns atingindo dimensões de 1,5-2mm e vários com dimensões próximas de 500  $\mu$ m. Nos queimadores a maioria dos litoclastos analisados ronda os 0,7 mm, maiores que os observados nas amostras de copos, apresentando o maior litoclasto uma dimensão de cerca de 2mm.

**Tabela 6. 11** - Tipo de feldspatos e piroxenas identificados em cada uma das amostras manuais do grupo petrográfico B, analisadas por SEM-EDS.

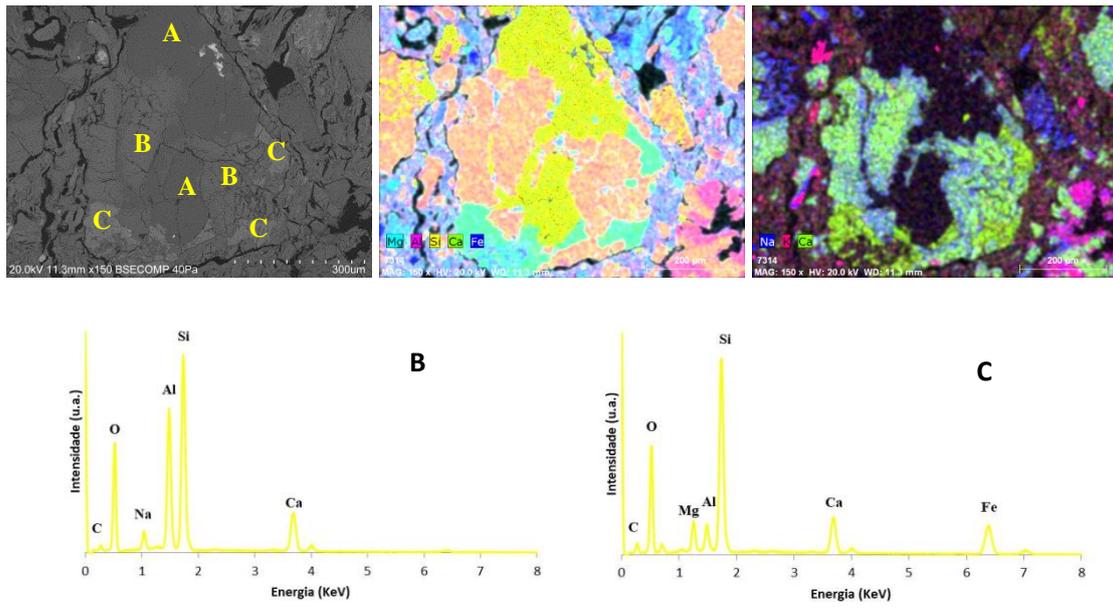
Amostra/ (DGA)	Feldspatos	Piroxenas	
Tipo I	105	Labradorite (muito mais abundante) Bytownite	Augite (muito mais abundante) Pigeonite
	137	Albite (mais abundante) Oligoclase Feldspato potássico Anortoclase	Augite Hedenbergite
	1360	Labradorite (mais abundante) Bytownite Andesina	Augite (muito mais abundante) Pigeonite
Tipo VI	42	Labradorite (mais abundante) Bytownite Feldspato potássico	Augite (muito mais abundante) Pigeonite
	43	Labradorite (mais abundante) Bytownite Feldspato potássico Andesina	Augite (mais abundante) Clinoferrosilite Pigeonite
	546	Bytownite	Augite Diópsido
	1436	Albite (muito mais abundante) Feldspato potássico Labradorite Andesina Anortoclase	Pigeonite-Clinoferrosilite (mais abundante) Clinoenstatite

Em detalhe, nas amostras manuais do tipo I (*i.e.* copos), os litoclastos analisados são compostos por piroxenas, plagioclases cálcicas e quartzo, como é representado nas Figuras 6.78 e 6.79. As associações mineralógicas dos litoclastos são compatíveis com uma rocha do tipo gabro ou gabro-diorito, considerando a composição química das plagioclases. Na amostra DGA 137, é comum a presença de albite e foram também identificados litoclastos compostos por hedenbergite com plagioclases (albite e/ou

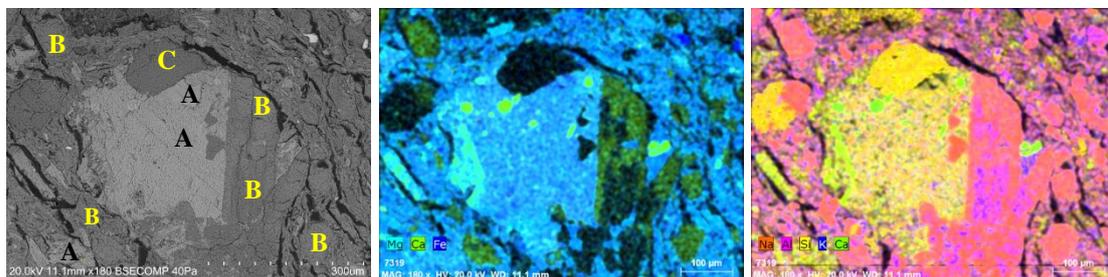
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

andesina) e piroxena (augite), sendo que, nesta amostra a elevada quantidade de plagioclases sódicas parece indicar uma composição compatível com dioritos.

A presença de quartzo é difícil de explicar, sob o ponto de vista geológico e provavelmente, resulta de processos petrogênicos complexos e polifásicos, com eventual adição de quartzo a uma rocha máfica pré-existente.



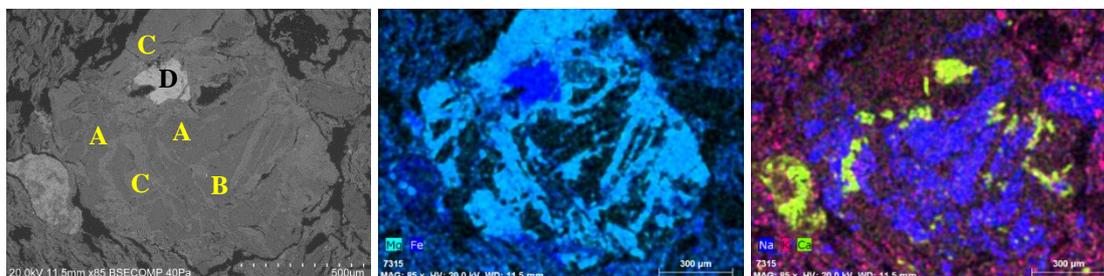
**Figura 6. 78** - Imagem de elétrons retrodifundidos, mapas elementares e espectros SEM-EDS da amostra DGA 105 (copo), litoclasto com quartzo (A), plagioclase cálcica (B – labradorite) e piroxena (C- augite).



**Figura 6. 79** - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 1360 (copo), litoclasto rico em piroxena (A), zonas de plagioclases cálcicas (B) e ainda uma zona com quartzo (C).

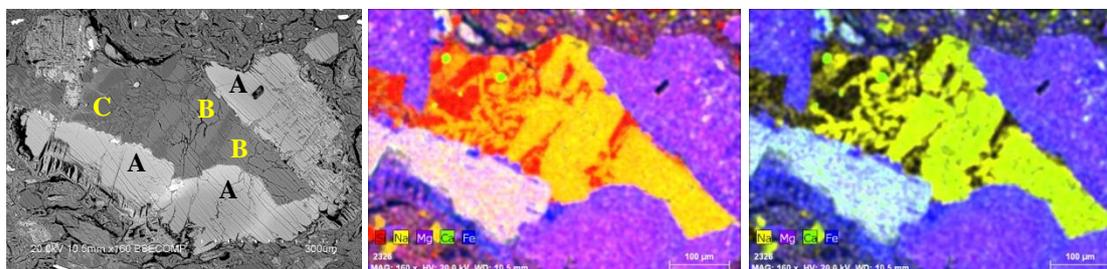
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Em várias amostras de copos foi também detetada a presença de ENP de ilmenite, mineral muito frequentemente encontrado em rochas como os gabros e os dioritos. Na Figura 6.80 (amostra de um copo), observa-se um litoclasto composto por ilmenite, plagioclases sódicas (albite e oligóclase) e ainda piroxena, numa associação compatível com diorito.



**Figura 6. 80** - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 137 (copo), litoclasto rico em plagioclases (A - albite, B - oligóclase), piroxenas (C - augite) e uma pequena zona de óxido de Fe e Ti.

À semelhança do que foi observado nas amostras de copos, também nas amostras manuais do tipo VI e grupo petrográfico B, os litoclastos são constituídos fundamentalmente por plagioclases, piroxenas e quartzo tardio, compatíveis com gabro (Figura 6.81).

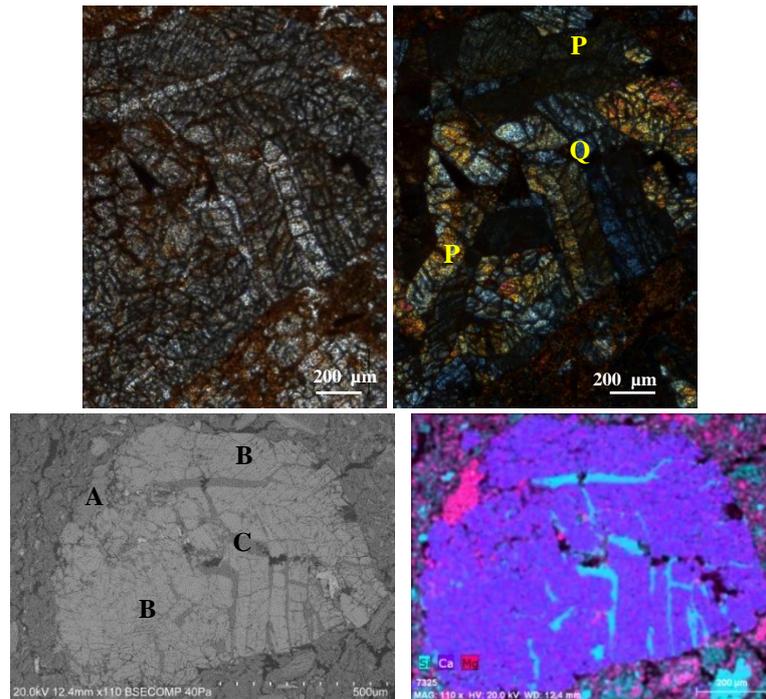


**Figura 6. 81** - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 43 (queimador), litoclasto rico em piroxena (A), plagioclase (B) e quartzo (C), a preencher lacunas na zona do feldspato.

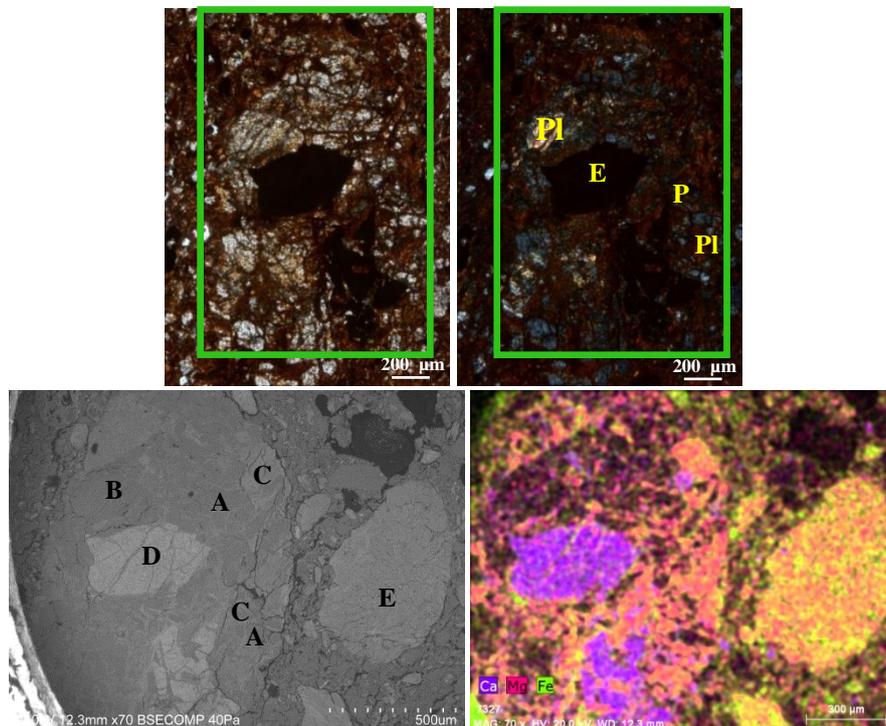
A análise petrográfica de litoclastos contendo zonas ricas em quartzo, conjuntamente com a análise SEM-EDS, parece indicar que o quartzo está a preencher zonas de fraqueza (Figura 6.82), indicando um processo tardio, não pertencendo, portanto à composição inicial do litoclasto.

A presença de grãos de esfena também é comum e na Figura 6.83 apresenta-se um exemplo de um litoclasto rico em piroxenas, plagioclases mais sódicas e uma zona rica em esfena.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



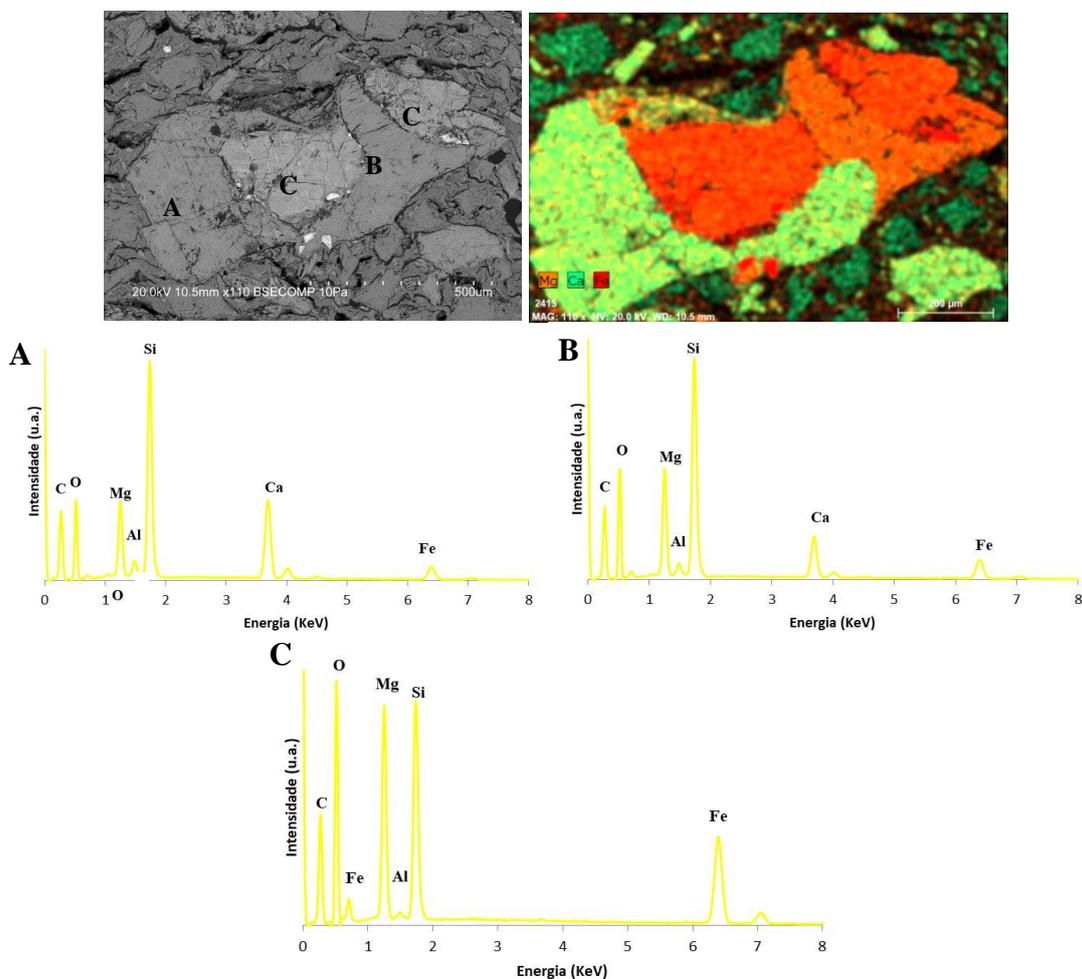
**Figura 6. 82** - Imagem petrográfica ((nicóis paralelos e nicóis cruzados, Q-quartzo, P-piroxena), imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares e mapa elementar da amostra DGA 1436 (queimador), litoclasto com uma pequena zona rica em Si, Al, Ca e Fe (A), com zona de piroxena, nomeadamente pigeonite (B), e quartzo (C), a preencher lacunas, devendo ser um processo tardio.



**Figura 6. 83** - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, A-anfíbola, E-esfena, P-piroxena, Pl-plagioclase), imagem de elétrons retrodifundidos e mapa elementar da amostra DGA 1436 (queimador), no litoclasto é possível identificar albite (A) e outro feldspato com composição próxima da andesina (B), clinopiroxenas/pigeonite (C) e ainda um mineral opaco rico em Ca e Ti, que pode possivelmente tratar-se de esfena (D). A composição química do grão ao lado parece indicar tratar-se de anfíbola (E).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

A amostra DGA 546, queimador, distingue-se pela presença no mesmo litoclasto, de piroxena, nomeadamente diópsido e ainda olivina (Figura 6.84). A presença de diópsido nesta amostra foi ainda identificada em mais litoclastos, num deles conjuntamente com plagioclase (bytownite). A composição dos ENP identificados nesta amostra é compatível com um gabro.



**Figura 6. 84** - Imagem de elétrons retrodifundidos, mapas elementares e espectros SEM-EDS da amostra DGA 546, litoclasto com piroxenas, uma zona rica em augite (A) e outras com composição compatível com diópsido (B) e ainda a eventual presença de olivina com inclusões de óxido de Fe (C).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

### 6.1.5.4. Composição dos elementos não plásticos na cerâmica a torno

Os ENP, no conjunto de cerâmica a torno, são essencialmente quartzo, mineral mais abundante, piroxenas e feldspatos, tratando-se estes últimos essencialmente de plagioclases, nomeadamente cálcicas, sendo a labradorite a mais comum. Na amostra DGA 48 (um queimador a torno), foi apenas identificada a presença de albite.

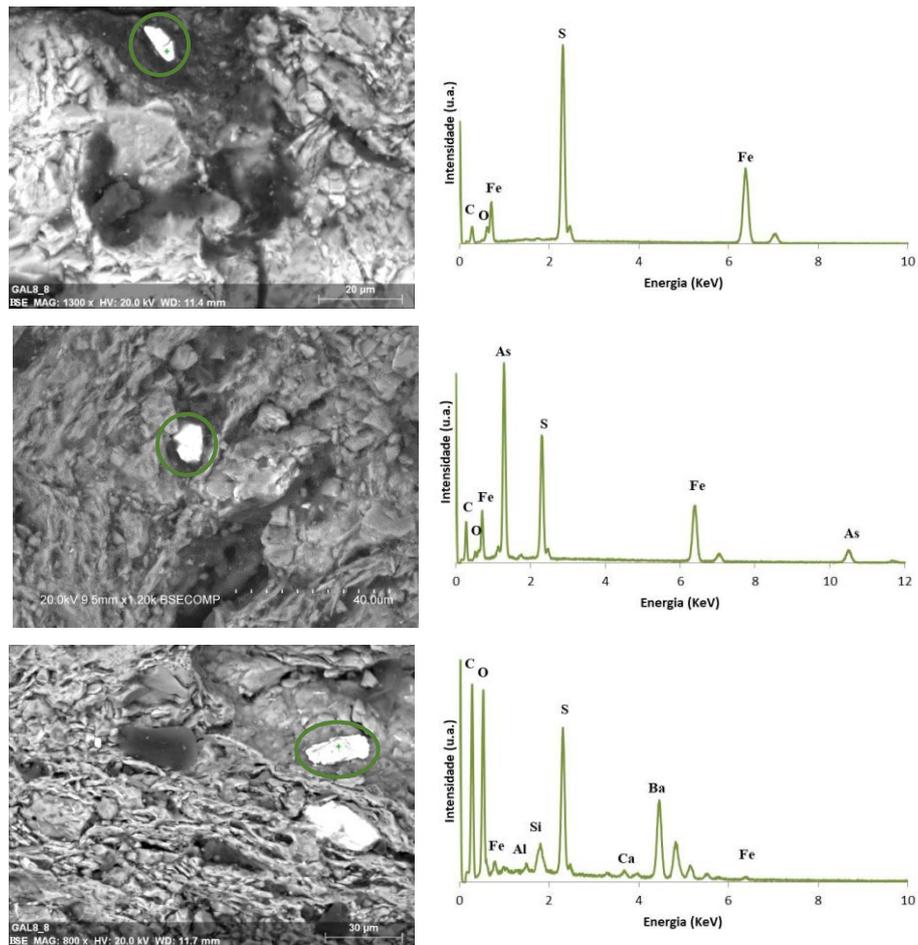
O grupo petrográfico C agrupa as amostras a torno com pasta mais fina e depurada e é marcado pela abundância e quase exclusividade do quartzo como ENP, frequentemente com a presença de plagioclase.

Do grupo petrográfico B, fração grosseira dos pratos e grandes contentores, foram identificados litoclastos ricos em piroxenas e feldspatos. Os minerais opacos observados correspondem essencialmente a óxidos de Fe e de Fe-Ti.

Nos pratos caracterizados pela presença de duas pastas, a dimensão dos ENP isolados é bastante variável, sendo que na fração fina foram identificados vários grãos de quartzo cujas dimensões maiores são cerca de 100-300  $\mu\text{m}$ , enquanto que na pasta grosseira foram analisados grãos isolados de dimensão superior, como alguns identificados a rondar os 600-800  $\mu\text{m}$ . Quanto aos litoclastos na pasta fina, apesar de raros, o maior litoclasto identificado possui cerca de 500  $\mu\text{m}$ , e na pasta grosseira foram identificados litoclastos que atingem cerca de 1,5mm de dimensão. A dimensão dos ENP, nos contentores, é muito variável, até cerca de 1mm. Foram também identificados, nos contentores, minerais de metais pesados associados a sulfuretos e sulfatos, nomeadamente pequenas partículas de pirite, arsenopirite e ainda de sulfato de Ba (barite) (Figura 6.85).

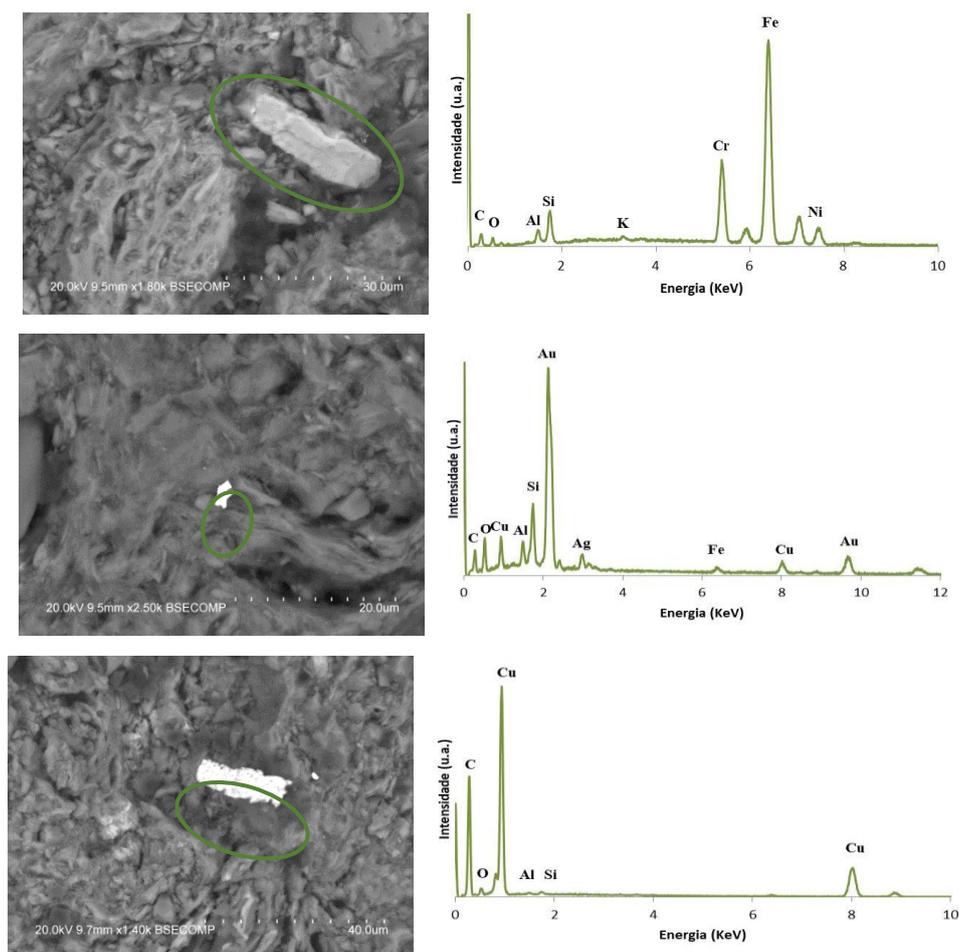
Nas amostras de grandes contentores, encontram-se ainda dispersas, principalmente pela matriz, diversas partículas de terras raras e partículas ricas em Ti (30-20  $\mu\text{m}$ ), Zr (15-7  $\mu\text{m}$ ), Cr (25\*7  $\mu\text{m}$ ), Au (4-2  $\mu\text{m}$ ), Ag (3-2,5  $\mu\text{m}$ ) e Cu (15\*10  $\mu\text{m}$ ) (Figura 6.86).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 85** - Imagens de elétrons retrodifundidos e espectros SEM-EDS de pequenas partículas ricas em metais associados a sulfuretos e sulfatos, identificados numa amostra de contentor, DGA 642.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

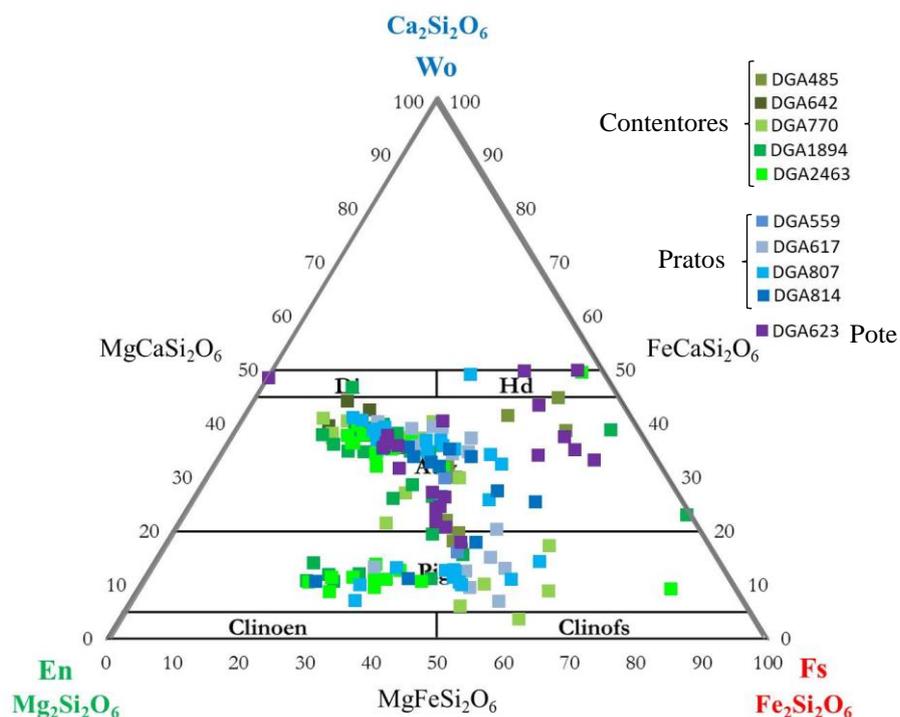


**Figura 6. 86** - Imagens de elétrons retrodifundidos e espectros SEM-EDS de pequenas partículas dispersas na pasta cerâmica identificadas na amostra DGA 642 (contentor), nomeadamente associações de Fe-Cr-Ni, Au-Cu-Ag e Cu.

No que diz respeito às piroxenas, a augite é o membro mais abundante identificado nos diversos grãos monominerálicos de piroxenas e também nos litoclastos (Figura 6.87). O diópsido (contentores: DGAs 1984 e 2463; prato DGA 615 e urna DGA 623) e a hedenbergite (prato: DGA 807 e urna: DGA 623) estão presentes em algumas amostras. Os feldspatos são fundamentalmente plagioclases cálcicas, com elementos do grupo dos feldspatos alcalinos (Figura 6.88).

Tal como nas cerâmicas manuais do grupo petrográfico B, também nas cerâmicas a torno deste grupo, os feldspatos e as piroxenas mostram-se ligeiramente alterados e são zonados, mostrando evidências de processos genéticos dinâmicos. As associações dos diferentes grãos monominerais mostram compatibilidade, como acontecia com as cerâmicas manuais, com rochas ígneas máficas (Tabela 6.12).

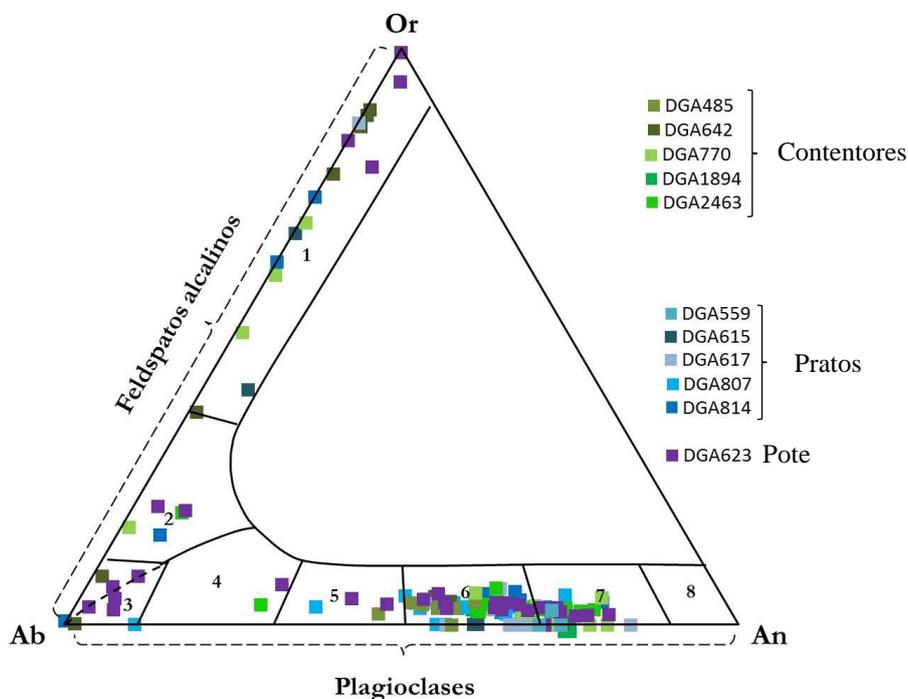
## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 87** - Diagrama ternário de piroxenas identificadas nas amostras elaboradas a torno.

**Legenda:**

Di- diópsido; Hd- hedenbergite; Aug: augite; Pig- pigeonite; Clinoen-(Clino)enstatite; Clinofs- (Clino)ferrosilite; Wo- wollastonite.



**Figura 6. 88** - Diagrama ternário de feldspatos identificados nas amostras elaboradas a torno.

**Legenda:**

1- ortoclase; 2- anortoclase; 3- albite; 4- oligoclase; 5- andesina; 6- labradorite; 7- bytownite e 8- anortite.

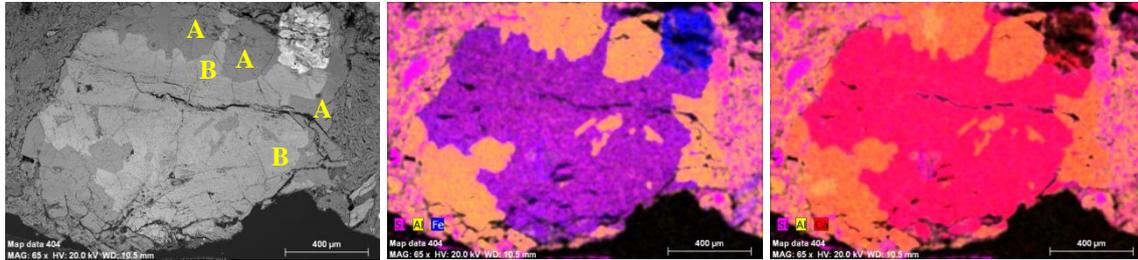
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

**Tabela 6. 12** – Tipo de feldspatos e piroxenas identificados em cada uma das amostras a torno do grupo petrográfico B, analisadas por SEM-EDS.

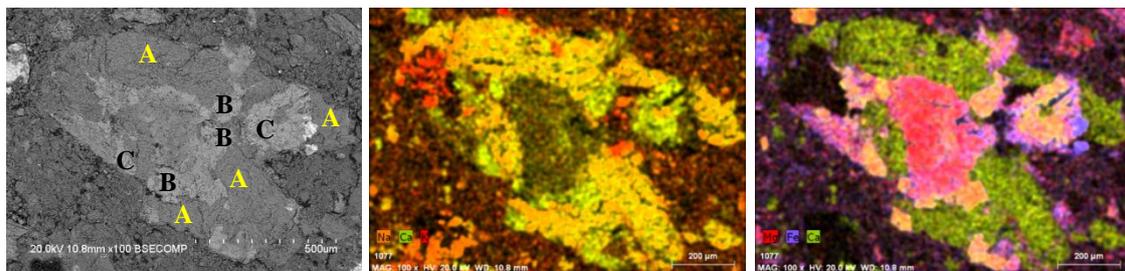
	<b>Amostra/ (DGA)</b>	<b>Feldspatos</b>	<b>Piroxenas</b>
<b>Contentores</b>	<b>485</b>	Labradorite (muito mais abundante) Bytownite Andesina	Augite (mais abundante) Pigeonite
	<b>642</b>	Feldspato potássico Albite Labradorite	Augite
	<b>770</b>	Labradorite Feldspato potássico Bytownite Anortoclase	Augite Pigeonite Clinoferrosilite
	<b>1984</b>	Labradorite Bytownite	Augite (mais abundante) Pigeonite Diópsido
	<b>2463</b>	Labradorite (mais abundante) Bytownite Oligoclase Feldspato potássico Anortoclase	Augite Pigeonite Diópsido
<b>Tipo I</b>	<b>559</b>	Bytownite	Augite Pigeonite
	<b>615</b>	Feldspato potássico Labradorite Bytownite	Diópsido
	<b>617</b>	Labradorite (mais abundante) Bytownite Feldspato potássico	Augite Pigeonite
	<b>807</b>	Labradorite Bytownite Andesina Albite	Augite Pigeonite Hedenbergite
	<b>814</b>	Labradorite Feldspato potássico Bytownite Albite Anortoclase	Augite (mais abundante) Pigeonite
<b>Urna</b>	<b>623</b>	Labradorite Albite Bytownite Feldspato potássico Andesina Oligoclase Anortoclase	Augite (muito mais abundante) Pigeonite Hedenbergite Diópsido

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

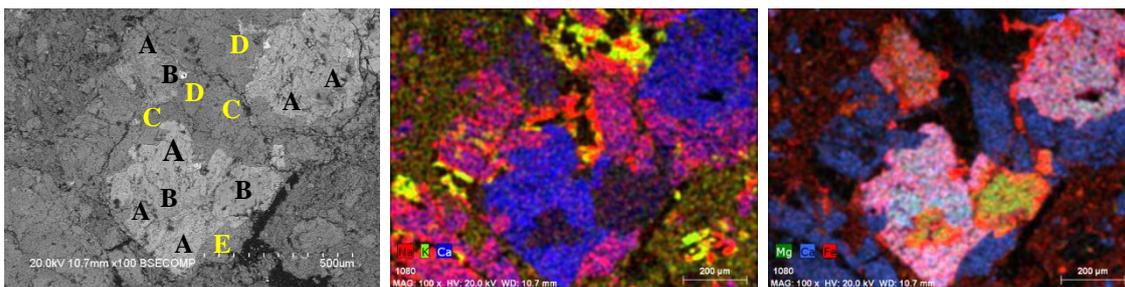
Os litoclastos nos pratos do tipo I identificados na pasta grosseira têm tamanhos próximos dos 1,2mm. Estes litoclastos são caracterizados pela presença de piroxenas e plagioclases cálcicas (Figuras 6.89-6.92), numa associação compatível com a rocha gabro.



**Figura 6. 89** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 559 (pasta grosseira), litoclasto com feldspato compatível com bytownite (A), e piroxenas, nomeadamente augite (B).



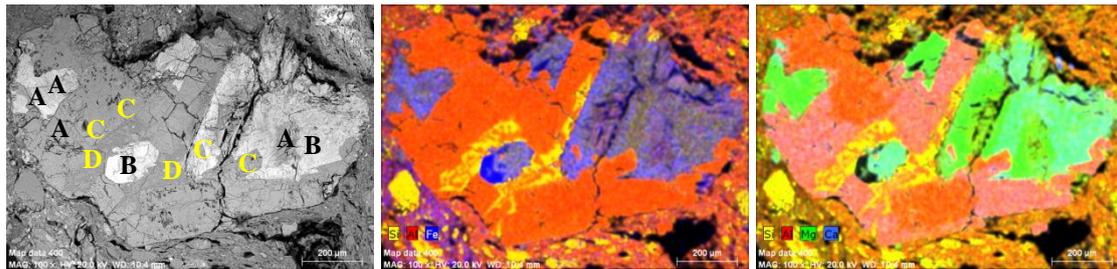
**Figura 6. 90** - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 807 (pasta grosseira prato), litoclasto com feldspatos (labradorite-A) e piroxenas (pigeonite-B e augite-C).



**Figura 6. 91** - SEM-EDS da amostra DGA 814 (pasta grosseira prato), litoclasto com piroxenas (augite-A e pigeonite-B) e feldspatos de distinta composição, nomeadamente, labradorite (C), ortóclase (D) e bytownite (E), são perceptíveis zonas bastantes alteradas.

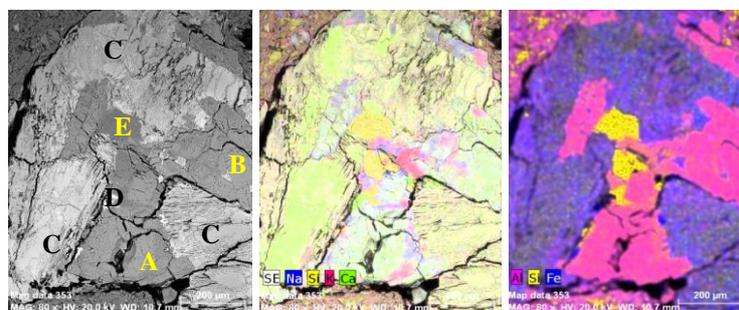
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Alguns litoclastos além de piroxena e feldspato contêm ainda quartzo (Figura 6.92). Na pasta fina os litoclastos são menos abundantes e de dimensão inferior (cerca de 0,5mm). No entanto, a composição mineralógica é também marcada pela presença e abundância de piroxenas e feldspatos. O quartzo continua a ser o ENP mais abundante e aparenta ser tardio à generalidade dos restantes minerais. Na pasta fina foram ainda detetadas diversas partículas de pequena dimensão de Ti, Zr e terras raras, nomeadamente Ce e La.



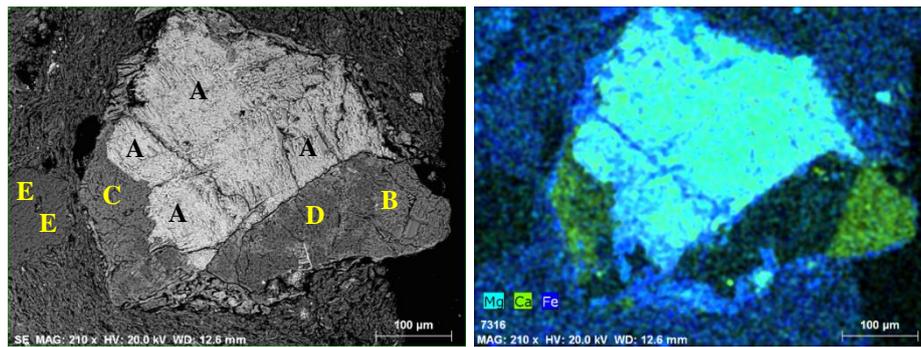
**Figura 6. 92** - Imagem de eletrões retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 617 (pasta grossiera prato), litoclasto localizado junto à superfície interna do prato rico em piroxenas (pigeonite-A e augite-B), feldspato potássico (C) e quartzo-D.

Na amostra DGA 623, um pote que possui também duas pastas de granulometria diferente, pasta grossiera constituindo um núcleo no fundo do pote e pasta fina usada no restante da peça, foram também analisados vários litoclastos com composição semelhante à identificada nos pratos. A composição destes litoclastos contendo plagioclases (sódicas e cálcicas) é compatível com gabro-diorito (Figuras 6.93-6.95). A presença sistemática de zonas de quartzo em todos estes litoclastos, como já anteriormente verificado para muitas das amostras analisadas, tanto de fabrico manual como a torno, mostram um processo tardio de inclusão de quartzo nestes litoclastos.

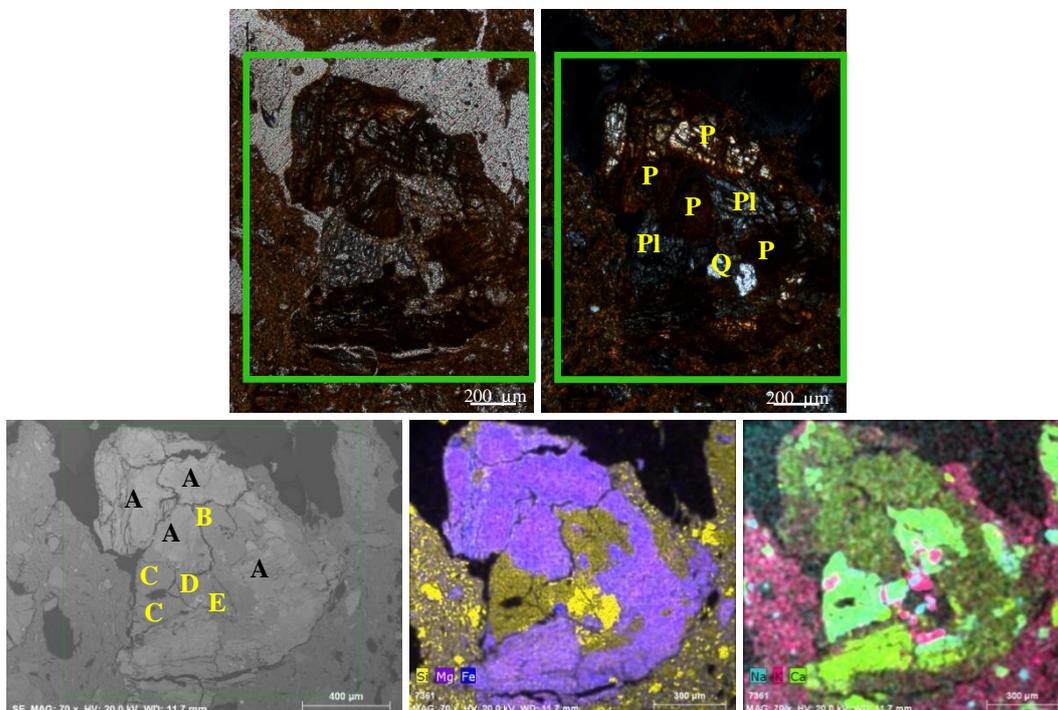


**Figura 6. 93** - Imagem de eletrões retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 623 (urna do tipo V), litoclasto com feldspatos (labradorite-A e andesina-B), piroxena (augite-C), zona de apatite (D) e quartzo (E).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



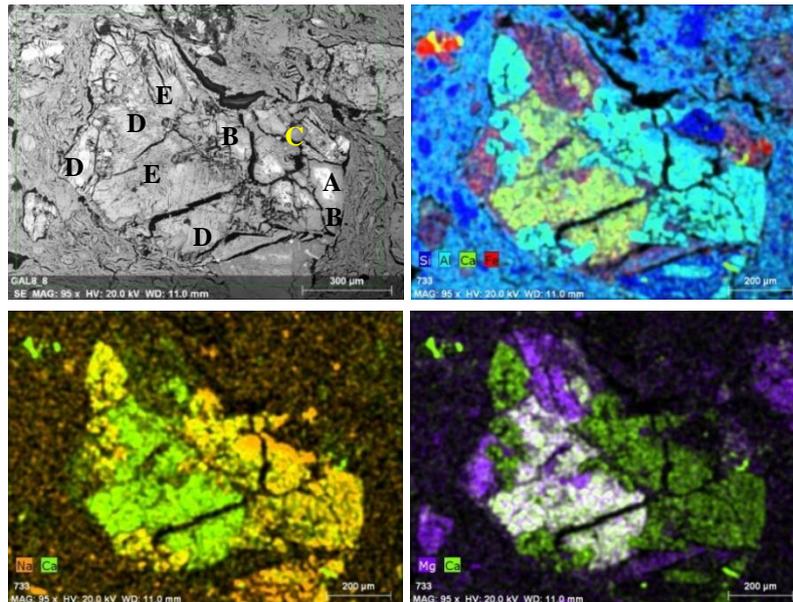
**Figura 6. 94** - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra de lâmina DGA 623 (urna do tipo V), litoclasto rico em piroxenas, augite- diópsido (A) e feldspatos também com composição química distinta, nomeadamente labradorite (B) e oligoclase (C), quartzo (D), e ao lado feldspato de composição compatível com albite (E).



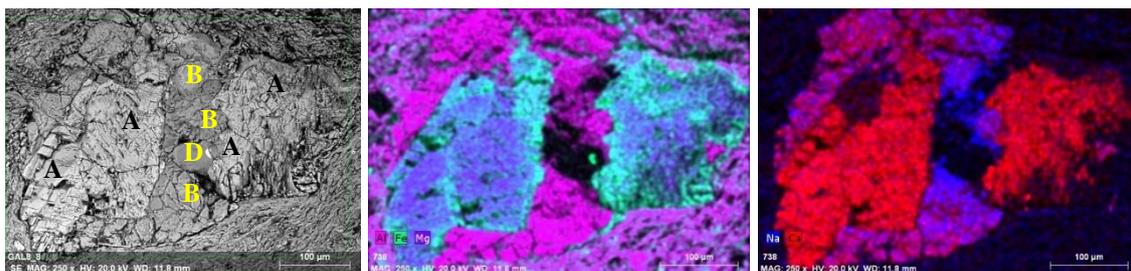
**Figura 6. 95** - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, Q- quartzo, P-piroxena, Pl-plagioclase) e imagem de elétrons retrodifundidos com mapeamento da zona analisada por SEM-EDS da amostra de lâmina DGA 623 (urna do tipo V). Litoclasto rico em piroxena (augite-A), feldspatos com zonas de composição química diferente, nomeadamente bytownite (B), labradorite (C), andesina (D) e ainda quartzo (E).

Os litoclastos, com dimensões próximas de 1mm, identificados nos contentores também são ricos em piroxenas, feldspatos cálcicos e quartzo (Figuras 6.96-6.104). Da mesma forma, os litoclastos analisados apresentam uma composição mineralógica compatível com gabro.

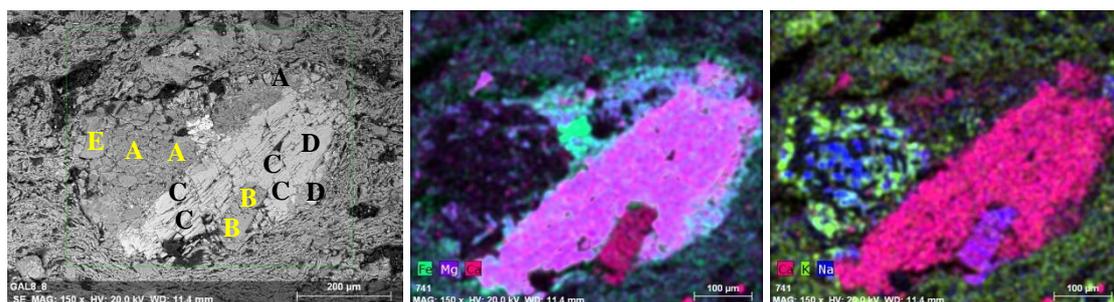
## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 96** - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 485 (contentor), litoclasto com plagioclases, nomeadamente bitownite (A) e labradorite (B), quartzo (C) e piroxenas (augite-D e pigeonite-E).

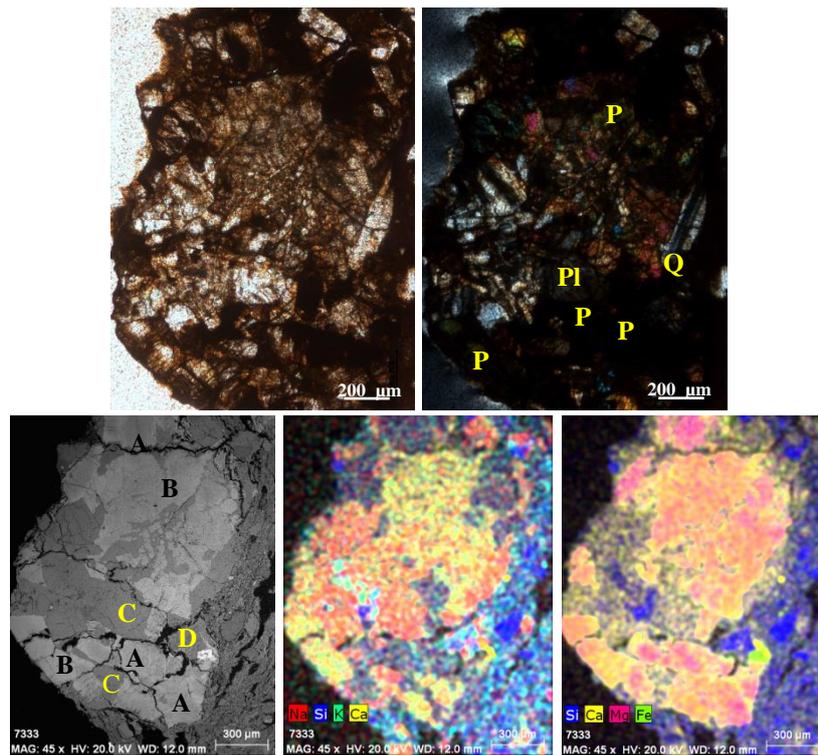


**Figura 6. 97** - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 642 (contentor), litoclasto rico em piroxena (augite-A), plagioclase (labradorite-B) e quartzo (D).

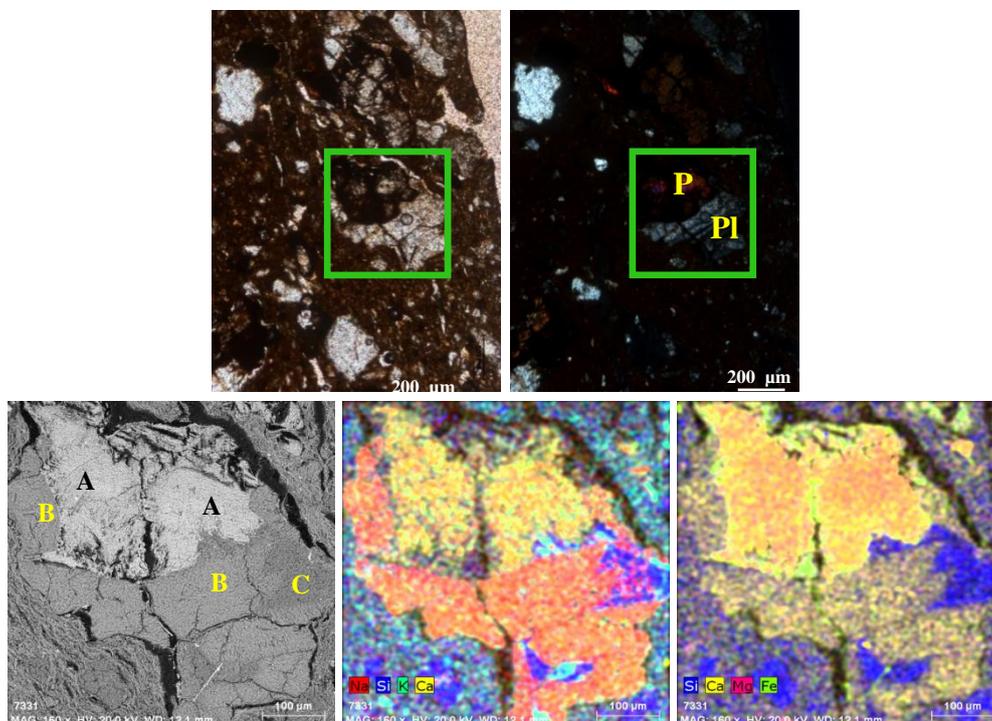


**Figura 6. 98** - Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 770 (contentor), litoclasto rico em feldspatos de composição química diferente, nomeadamente feldspato potássico (A), labradorite (B), piroxenas (augite-C e pigeonite-D) e quartzo (E).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

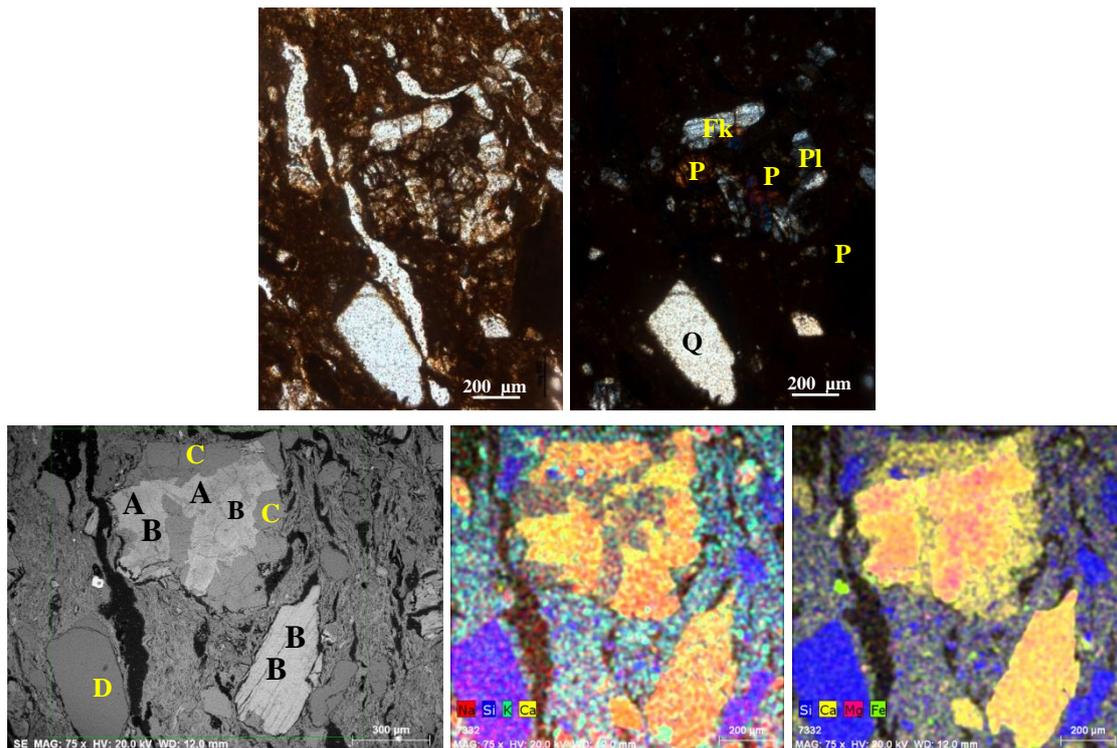


**Figura 6. 99** - Imagem petrográfica, imagem de elétrons retrodifundidos (nicóis paralelos e nicóis cruzados, P-piroxena, Pl-plagioclase, Q-quartzo) e mapas elementares da amostra DGA1984 (contentor), litoclasto com piroxenas, nomeadamente augite-A e pigeonite-B), zonas ricas em plagioclase (labradorite-C) e quartzo (D).

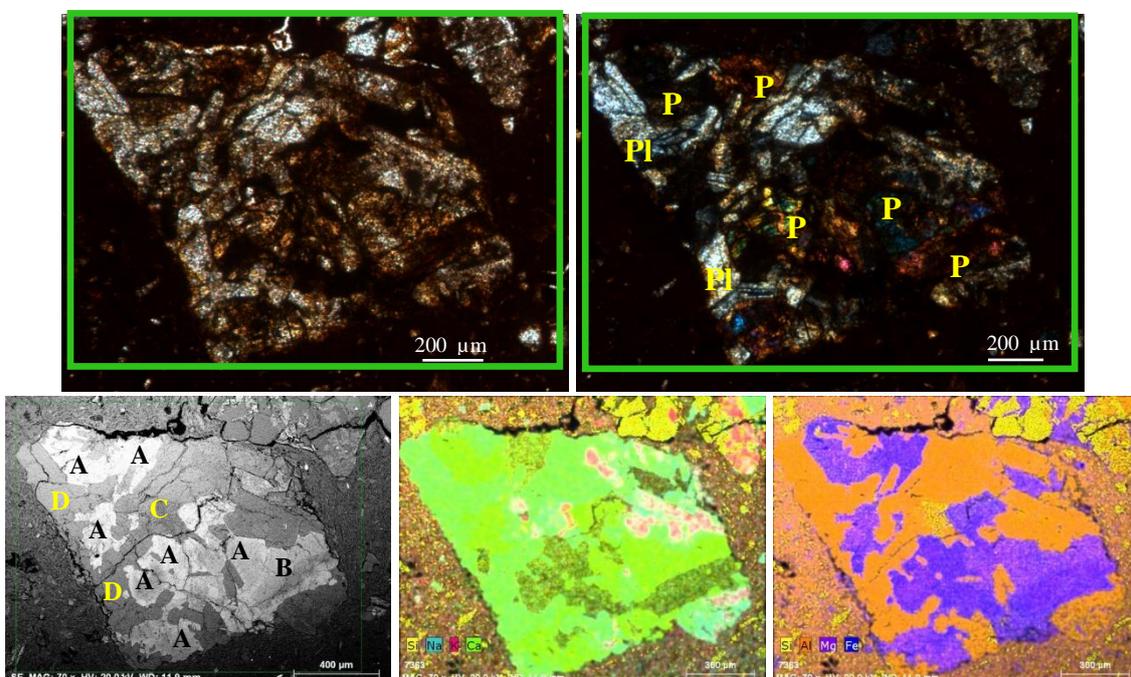


**Figura 6. 100** - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, P-piroxena, Pl-plagioclase) e imagem de elétrons retrodifundidos com mapeamento da zona analisada por SEM-EDS da amostra DGA 1984 (contentor), litoclasto com piroxena (augite-A), feldspato (labradorite-B) e zonas ricas em quartzo (C).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

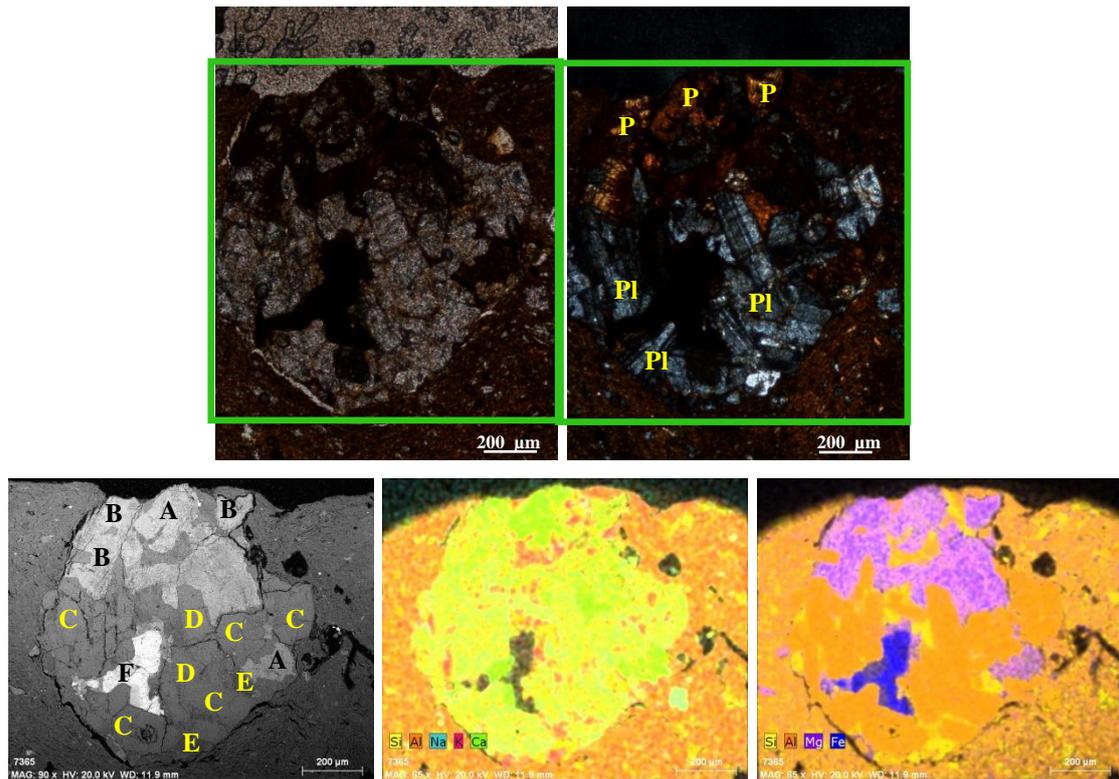


**Figura 6. 101** - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, Fk- feldspato potássico, P-piroxena, Pl-plagioclase, Q-quartzo), imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares da amostra DGA 1984 (contentor), litoclasto com piroxenas, designadamente pigeonite-A e augite-B, assim como plagioclases, nomeadamente bytownite (C), ao lado um grão de piroxena (B) e um de quartzo (D).

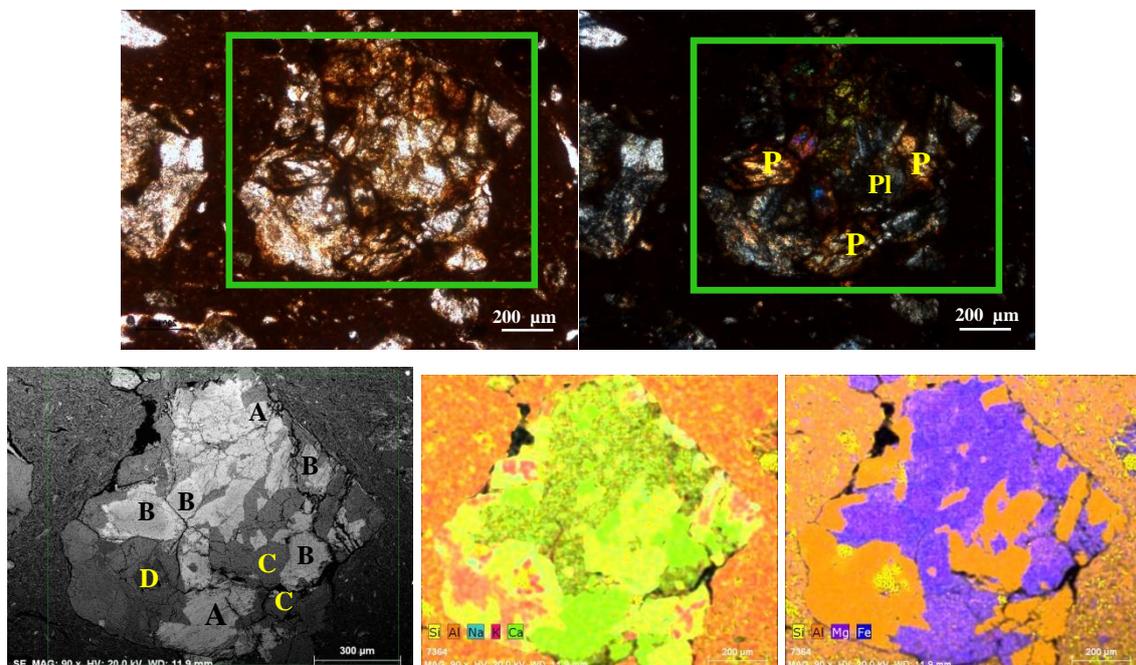


**Figura 6. 102** - Imagem petrográfica (nicóis paralelos e nicóis cruzados, P-piroxena, Pl-plagioclase) e imagem de elétrons retrodifundidos com mapeamento da zona analisada por SEM-EDS da amostra DGA 2463 (contentor), litoclasto com piroxenas, designadamente augite-A e pigeonite-B e feldspatos, quer potássicos (ortoclase-C) quer plagioclases (bytownite-D).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 103** - Imagem petrográfica (P-piroxena, Pl-plagioclase) e imagem de elétrons retrodifundidos com mapeamento da zona analisada por SEM-EDS e mapas elementares da amostra DGA 2463 (contentor), litoclasto com piroxenas (augite-A e pigeonite-B), plagioclases, nomeadamente labradorite (C) e bytownite (D), quartzo (E) e zona opaca rica em Ca e Ti, com composição compatível com esfena (F).

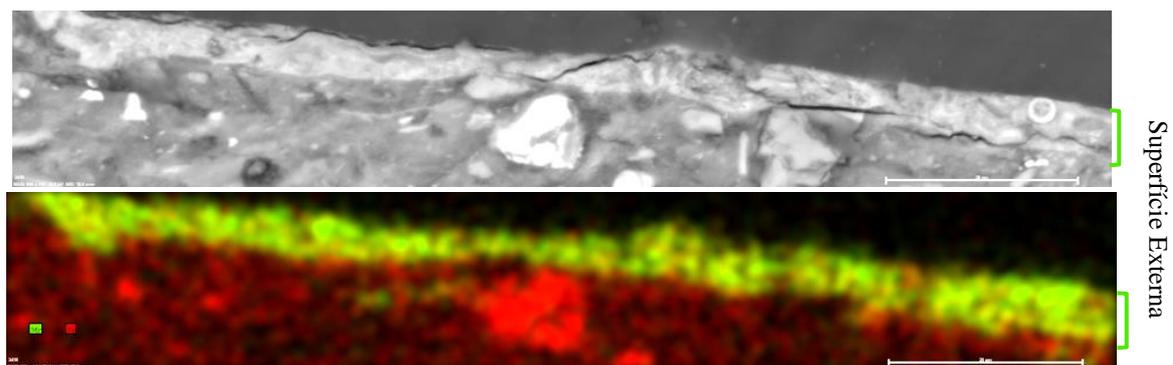


**Figura 6. 104** - Imagem petrográfica (P-piroxena, Pl-plagioclase) e mapa elementar de SEM-EDS da amostra DGA 2463 (contentor), litoclasto rico em piroxenas (augite-A e pigeonite-B), plagioclases (labradorite-C) e quartzo (D).

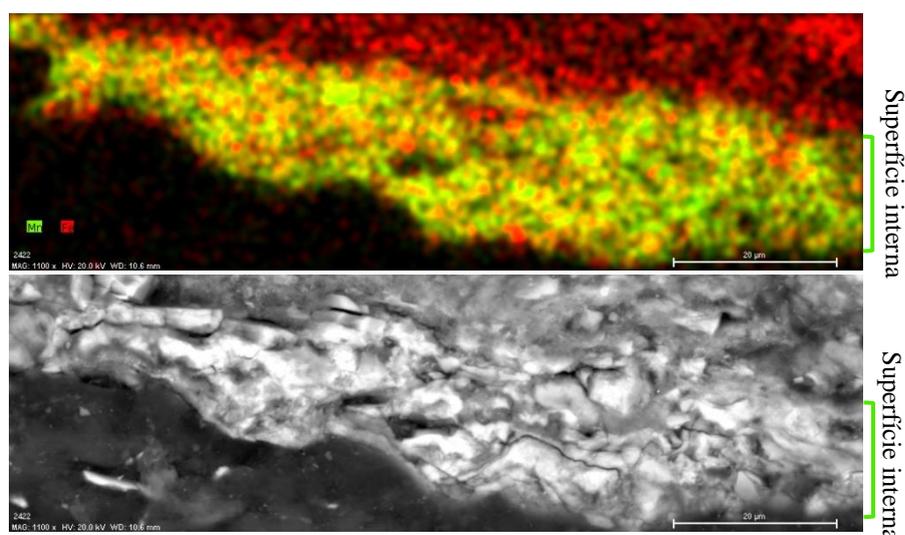
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

### 6.1.5.5. Tratamento de superfície em amostra de queimador

Aquando da análise por SEM-EDS, na superfície da amostra DGA 546, foi identificado um enriquecimento em Mn, em relação ao conjunto da pasta cerâmica, rica em Fe (Figuras 6.105 e 6.106). Esse enriquecimento ocorre em todas as superfícies da peça, isto é tanto na superfície externa como na superfície interna. A amostra apresenta uma pasta castanha e é bem visível o alisamento da sua superfície. No inventário consta registrado o tratamento de superfície desta amostra, com a aplicação de brunido. Geralmente, o brunido consiste numa técnica decorativa da cerâmica, baseada no polimento da superfície argilosa até se obter uma superfície brilhante, polida e suave ao tato. Neste caso específico, a análise SEM-EDS permitiu concluir que o tratamento físico é acompanhado pela adição de um “engobe” por imersão, no qual a peça foi mergulhada num pigmento rico em Mn, e só posteriormente ambas as superfícies, interna e externa, foram brunidas.



**Figura 6. 105** - SEM-EDS da amostra DGA546, enriquecimento em Mn na superfície externa.



**Figura 6. 106** - SEM-EDS da amostra DGA 546, enriquecimento em Mn na superfície interna.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

### 6.1.6. Discussão

Para a caracterização das pastas cerâmicas foi usada uma metodologia multianalítica, com o uso Difração de Raios-X (DRX) em diferentes modos, Microscopia ótica (MO), Fluorescência de Raios-X (FRX) *in-situ*, Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e Microscopia Eletrônica de Varrimento com Sistema de Espectrometria de energia de Raios-X (SEM-EDS) acoplado.

A análise mineralógica por DRX e por MO efetuadas nas peças manufaturadas manualmente e a torno permitiram determinar algumas diferenças. A fase mineral predominante é o quartzo, acompanhado por plagioclase em todas as amostras analisadas. A presença destas fases minerais primárias deve-se à sua resistência aos processos de cozedura, uso e deposição do material cerâmico. A análise petrográfica de amostras de cerâmica manual e a torno forneceu informação acerca da natureza dos ENP, da sua possível origem e em alguns casos acerca de possível manipulação dos barros, permitindo diferenciar ou agrupar cerâmicas de diferentes estilos. Foram identificados três grupos petrográficos: grupo A, exclusivo da cerâmica manual, com a presença de ENP de rochas vulcânicas e sedimentares metamorfozadas e ou alteradas; o grupo B agrupa amostras de cerâmica manual e a torno (pasta grosseira), é marcado pela abundância de litoclastos ricos em plagioclases e anfíbolos e/ou piroxenas; e grupo C, exclusivo da pasta fina de cerâmica a torno, marcado pela abundância de quartzo como ENP.

Na cerâmica manual, a plagioclase é muito abundante, sendo mais acentuada a sua abundância nas amostras que constituem o grupo petrográfico B. A presença de anfíbolos foi detetada por DRX em algumas amostras de cerâmica manual dos grupos petrográficos A e B, e foi confirmada pela análise petrográfica. O quartzo é claramente a fase predominante na pasta fina da cerâmica a torno do grupo petrográfico C, o que é corroborado pela análise petrográfica que permitiu identificar a presença quase exclusiva de quartzo como ENP.

A presença de zeólitos, sobretudo chabazite, foi identificada por DRX em amostras de cerâmica manual, de ambos os grupos petrográficos (grupos A e B). A sua presença pode dever-se a alteração pós-deposicional, durante o enterramento.

Em todos os grupos petrográficos identificados foi detetada a presença de micas (ilite/moscovite). Na cerâmica manual, foram detetados minerais de argilas, pertencentes ao grupo da clorite e ilite, assim como fases interestratificadas, nomeadamente ilite-

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

clorite. Mas a DRX em lâminas de argilas orientadas permitiu afirmar quais as argilas presentes, as reflexões correspondem de facto a clorite e a fases interstratificadas clorite-ilite, especialmente abundantes nos grupos petrográficos da cerâmica manual (grupo A e B). A fase interstratificada, diferenciada como ilite-clorite, foi identificada pelo pico à distância interplanar próxima de 12 Å, que se mantém inalterado com o tratamento com etileno glicol e os tratamentos térmicos (Poppe *et al.* 2001). A clorite é identificada pela reflexão acerca de 14 Å, que se mantém inalterada com o tratamento térmico e com etileno glicol.

Os dados obtidos pela análise semiquantitativa por FRX portátil são corroborados pela análise química total obtida por ICP-MS, mostrando que as amostras de cerâmica a torno podem ser compreendidas como um grupo restrito, que apresenta concentrações mais elevadas de Si, Al, K, Rb quando comparadas com a cerâmica manual. A análise multivariada sobre os dados de FRX e ICP-MS permitiu confirmar estas associações. É ainda notável que os teores dos elementos determinados se mostrem de uma maneira geral, nas cerâmicas a torno, muito menos dispersos que nas cerâmicas manuais, mostrando uma maior consistência no fabrico das primeiras.

A concentração, nas cerâmicas a torno, dos teores de Rb (e eventualmente de K) poderá dever-se ao uso de uma matéria-prima cuja composição argilosa reflete uma composição análoga a rochas ígneas relativamente félsicas ou a rochas sedimentares mais evoluídas. De um modo geral, os elementos maiores Si e Al opõem-se na sua abundância ao Ca e ao Fe. Os últimos são mais abundantes nas cerâmicas manuais, onde são acompanhados pelo Ti, Mn e Sr. Os teores de ferro mais elevados nas cerâmicas manuais poderão estar associados à presença de óxidos de ferro e os teores de Ca mais elevados associados à presença minerais associados a rochas ígneas máficas. Os dados de SEM-EDS mostram que para além da maior abundância de litoclastos com Ca, a pasta cerâmica das cerâmicas manuais também mostra uma maior concentração deste elemento.

Quanto aos elementos traço, as amostras a torno apresentam padrões de ETR's (normalizados pelo condrito) semelhantes, de um modo geral apresentam uma pequena anomalia negativa de Eu. As amostras de cerâmica manual, de um modo geral, apresentam uma anomalia positiva de La e uma anomalia negativa de Eu, menos acentuada que a observada na cerâmica a torno. No caso dos pratos a torno tipo I, a pasta fina apresenta uma anomalia negativa de Eu mais acentuada que a pasta fina. Na pasta grosseira a anomalia de La tende a ser positiva.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Na análise de FRX dos pratos a torno tipo I, fabricados com pastas de diferente granulometria, algumas vezes, os núcleos mostram um perfil composicional intermédio entre os dois grandes grupos de cerâmica analisada (manual e a torno), mas de um modo geral projetam-se com as restantes cerâmicas a torno. No caso da FRX portátil, a avaliação da pasta grosseira é dificultada pelo fato de no processo de fabrico a pasta fina ter sido usada para cobrir a pasta grosseira localizada no fundo do prato, talvez para homogeneizar a superfície da cerâmica. Assim, a determinação da composição da pasta grosseira contabiliza também a pasta fina. No caso da análise ICP-MS a preparação da amostra permitiu selecionar exatamente o núcleo de pasta grosseira, por destacamento do mesmo da pasta fina. A análise de ICP-MS demonstrou a existência de um comportamento composicional intermédio entre os dois fabricos estudados e da sua maior proximidade com a cerâmica a torno. A composição dos núcleos pode assim tratar-se de uma adaptação da matéria-prima usada nas cerâmicas manuais, por eliminação dos grãos de ENP mais grosseiros.

Os teores obtidos por FRX das fusaiolas, geralmente fabricadas com matéria-prima local, projetam-se de uma forma extremamente dispersa, e eventualmente mais associados a cerâmicas manuais. A grande dispersão dos teores dos elementos quer no caso das cerâmicas manuais quer no caso das fusaiolas parece indicar a ausência de um centro de produção único, indicando sim que apesar da matéria-prima usada para a confeção das diversas peças ser semelhante, não terá existido uma forma de preparação específica da mesma. Algumas fusaiolas projetam-se no campo das cerâmicas a torno, apontando também para uma proximidade ao centro produtor.

Quanto às peças únicas, as amostras da caixa retangular, cavalo e funil apresentam um comportamento composicional em termos de Si, Al, Ca e Fe que se adequa melhor ao perfil composicional observado para as cerâmicas manuais. As amostras MIV com pé e a amostra jarro apresentam um comportamento composicional em termos de Si, Al, Ca e Sr mais próximas dos teores a torno. A dispersão dos teores de Ti coloca, em termos composicionais deste elemento, as amostras jarro, funil e MIV com pé numa zona de transição entre manuais e torno, mas com teores mais próximos das amostras a torno. As amostras cavalo e MIV com pé em termos de Ti adequam-se melhor ao comportamento da cerâmica manual.

A análise química por SEM-EDS permitiu avaliar o tamanho e distribuição dos ENP mas também determinar a composição dos mesmos. A caracterização química pontual

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

efetuada nos litoclastos do grupo petrográfico A confirma a existência de litoclastos de rochas vulcânicas e sedimentares metamorizadas, que se encontram bastante alterados. Os litoclastos analisados em cerâmicas do grupo petrográfico B (identificado na cerâmica manual e a torno), são constituídos essencialmente por feldspatos e piroxenas, muitos encontram-se alterados, e possuem zonas ricas em quartzo que parece tardio. Quanto à análise petrográfica dos pratos a torno, tipo I, foi observada uma maior abundância de quartzo, plagioclases e litoclastos de gabro no núcleo inicial, o qual apresenta pasta de granulometria mais grosseira. A pasta fina apresenta quartzo como ENP mais abundante. A informação obtida da análise dos litoclastos por SEM-EDS permitiu conhecer o tipo de rocha utilizada e assim inferir sobre os possíveis locais usados como fonte de matéria-prima para a elaboração das cerâmicas. Os litoclastos do grupo petrográfico A identificados por SEM-EDS, são constituídos essencialmente por filossilicatos, nomeadamente clorite e ilite. Nos litoclastos do grupo petrográfico B observa-se a presença de fragmentos de rochas ígneas de diversa natureza, apresentam composições compatíveis entre si, como piroxenas isoladas ou englobadas em fragmentos de plagioclase, indiciando a presença de rochas plutónicas máficas, provavelmente gabro e/ou diorito.

O possível uso de pastas cerâmicas com composições semelhantes, nos três grupos petrográficos identificados, é corroborado pelos dados de EDS, que mostram que as amostras apresentam composição elementar semelhante. Os componentes maioritários são  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  constatando-se também a presença em quantidade significativa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , algum  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{MgO}$  (eventualmente, mais abundante nas cerâmicas manuais). Em percentagem residual detetou-se em algumas amostras a presença de Na e Ti.

As características petrográficas dos minerais e dos litoclastos presentes nas cerâmicas estudadas, nomeadamente a composição mineralógica e textura revelou-se uma ferramenta imprescindível. A variação composicional obtida para as amostras de cerâmica manual e a torno por ambas as técnicas, FRX e ICP-MS, permitiram discriminar a composição química dos dois grandes grupos de fabrico, cerâmica manual e cerâmica a torno, com composição química diferente. No entanto, o grupo petrográfico B existe sob a forma de cerâmicas manuais e a torno e mantendo a assinatura geoquímica diferenciada segundo o modo de fabrico. Este facto é possível se, nas cerâmicas manuais do grupo petrográfico B, a assinatura geoquímica imposta pela presença de litoclastos gabroicos seja semelhante à imposta pelas rochas vulcânicas do grupo A e a pequena quantidade de

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

litoclastos gabroicos nas cerâmicas a torno do tipo petrográfico B não sejam suficientes para criar uma assinatura geoquímica diferente da do grupo petrográfico C.

Apesar da grande variabilidade composicional (mineralógica e geoquímica), é possível vislumbrar vínculos no uso das matérias-primas. Assim, as cerâmicas a torno podem ser manufaturadas com matérias-primas que indicam os grupos petrográficos B e C, coexistido inclusive na mesma peça (pratos a torno do tipo I). Mas o primeiro dos grupos petrográficos estabelece uma ligação com as cerâmicas manuais. De facto, o grupo petrográfico B ocorre igualmente na tipologia manual de queimadores, que como os restantes fabricos manuais, à exceção dos copos, são também manufaturados com matérias-primas do grupo petrográfico A.

Desta forma, espera-se que de alguma forma as diferentes matérias-primas estejam geologicamente relacionadas. A composição mineralógica do grupo petrográfico C, fundamentalmente quartzo e algum feldspato, é ubíqua e fornece pouca informação sobre a sua proveniência. Por outro lado, no contexto da geologia regional vizinha a Garvão, as rochas plutónicas ou sub-vulcânicas máficas e intermédias com piroxenas e feldspatos de Ca que caracterizam o grupo petrográfico B, em peças a torno e manuais, indicam uma ligação da matéria prima às rochas do complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa Ibérica ou ao dolerito da falha da Messejana. A última hipótese é compatível com toda a mineralogia e textura identificadas (Andonaegui *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2008). No entanto, a reduzida expressão cartográfica do filão dolerítico (cerca de 5 a 75m em Portugal segundo Cebriá *et al.*, 2003), apesar de anastomosado na zona de Aljustrel-Messejana (Schermerhorn *et al.*, 1978) tornam esta hipótese pouco provável.

A hipótese da matéria-prima do grupo petrográfico B estar relacionado com as rochas máficas do Complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa Ibérica é suportada pela proximidade e pela área aflorante. No entanto, a amostragem realizada nestas formações (ver anexo C) não corresponde às características dos litoclastos identificados nas cerâmicas. As amostras geológicas recolhidas mostram uma rocha amplamente cloritizada e carbonatadas numa intensidade não observada nos ENP das cerâmicas. Apesar disso, esta hipótese é suportada pela complexidade do Complexo Vulcano-Sedimentar, onde estão reportadas unidades relativamente pouco alteradas de rochas sub-vulcânicas básicas e intermédias pouco alteradas, com presença de piroxenas (Thiéblemont *et al.* 1997; Rosa *et al.*, 2006; Codeço *et al.*, 2018).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Na minha linha, será possível atribuir as rochas vulcânicas muito alteradas (e sedimentares) do mesmo complexo ao grupo petrográfico A. Desta forma, seria possível atribuir à mesma formação geológica, na sua complexidade, o conjunto das cerâmicas de Garvão, em que:

- As cerâmicas manuais do Grupo Petrográfico A resultariam da alteração de rochas vulcânicas e sedimentares do Complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa Ibérica. A extrema variabilidade química pode se explicada pela heterogeneidade inicial das matérias primas e pouca padronização dos métodos de fabrico. Esta hipótese é consubstanciada pela abundância de clorite na pasta e de esfena em alguns ENP e que são bem conhecidos como produtos do metamorfismo destas rochas.
- As cerâmicas manuais e a torno do grupo petrográfico B são produzidas a partir da alteração de rochas sub-vulcânicas máficas ou intermédia, com presença de plagioclases, piroxenas e anfíbolos. O fabrico pouco cuidado, a elevada abundância de ENP e assinatura semelhante implicam que estas cerâmicas manuais se projetem geoquimicamente com as restantes peças manuais. Por outro lado, a reduzida abundância destes elementos nas cerâmicas a torno, onde o quartzo é extremamente abundante implica que estas cerâmicas a torno se projetem geoquimicamente no campo das restantes cerâmicas a torno ou numa posição intermédia.
- Finalmente as cerâmicas a torno do grupo petrográfico C implicam uma melhor seleção de materiais, na sua dimensão de grão e composição mineralógica. Este aspeto reflete um maior desenvolvimento tecnológico. Em termos geoquímicos, esta seleção de materiais implica também uma menor diversidade composicional e o enriquecimento em elementos como Si, Al, K. Em termos de proveniência, esta mineralogia pode fornecer muito pouca informação, no entanto a sua coexistência na mesma peça (pratos do tipo I) com a matéria-prima reportada no ponto anterior, implica uma origem próxima.

No que diz respeito à tecnologia é imprescindível ter informação sobre as transformações térmicas. O comportamento desses minerais específicos sob temperatura é variável de acordo com a natureza da argila e da atmosfera de queima. As informações sobre a fonte de proveniência são obtidas a partir dos minerais pré-existentes enquanto que os minerais de neoformação (como as transformações de fase de alta temperatura) fornecem

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

informações sobre os fenômenos de transformação térmica decorrentes do processo de cozedura. No entanto, a distinção entre ambos nem sempre é fácil. São vários os fatores que determinam as fases mineralógicas formadas durante a cozedura, essencialmente a natureza da argila, a proporção entre os minerais presentes na pasta cerâmica, as condições de cozedura e o tamanho das partículas no produto em verde. A mineralogia determinada por difração de raios-X (DRX) pode conter informação sobre as temperaturas de cozedura com base nas transformações no estado sólido que sofrem os minerais presentes na matéria-prima em função das temperaturas alcançadas. Desta forma a presença ou ausência dos mesmos pode em cada caso ser indicador da temperatura mínima ou máxima a que foram sujeitas as peças. Em muitos casos, permite ainda inferir o tipo de atmosfera durante a cozedura da cerâmica.

O quartzo está presente em abundância em todas as amostras analisadas, à exceção da amostra DGA 546, é um mineral que apresenta um elevado ponto de fusão, permanecendo praticamente inalterado durante a queima e garantindo a integridade estrutural da peça, Os óxidos de ferro estão presentes na maioria das cerâmicas e podem ser usados como indicadores da temperatura. A presença de hematite, mais evidente na cerâmica a torno indica uma temperatura mínima alcançada de 750°C e fornece ainda a informação de que a cozedura decorreu em atmosfera oxidante. A deteção de magnetite numa amostra de cerâmica a torno (DGA 560), indica que a temperatura de cozedura desta amostra terá alcançado pelo menos 900°C, já que é a partir desta temperatura ocorre a conversão de hematite em magnetite, em condições redutoras.

A presença de hercinite, em algumas amostras a torno (como taças, urnas e queimadores), fornece várias informações acerca da tecnologia usada, nomeadamente que a cozedura destas peças ocorreu na presença de matéria orgânica, em atmosfera redutora e a uma temperatura de pelo menos 1100°C.

A presença de micas detetada por DRX, em grande parte das amostras, tanto de cerâmica manual como cerâmica a torno indicia que a temperatura máxima alcançada nestas amostras não terá ultrapassado os 1000°C ou 750°C em ambiente oxidante e redutor, respetivamente, temperaturas acima provocam a destabilização total das micas (Ntah *et al.* 1017).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Nos grandes contentores, a torno, foi identificada por DRX a presença de akermanite. Também a presença de diópsido foi detetada em algumas amostras de cerâmica a torno (pratos e grandes contentores), e numa amostra de cerâmica manual (DGA 546 – queimador). Estas fases de alta temperatura, akermanite e diópsido, ocorrem em interfaces carbonato-silicato e dolomite-silicato, quer nos meios naturais (fenómeno de metamorfismo de contato), quer no processamento cerâmico. A sua presença nas amostras corresponde a sequências específicas de reações térmicas que ocorrem dentro do forno e é considerada diagnóstica para a obtenção de temperaturas superiores a 900°C, sugerindo ainda a utilização de matérias-primas margosas, nomeadamente argilas ricas em dolomite (Trindade *et al.* 2009).

De facto, estas informações contribuem para o conhecimento da tecnologia dos processos cerâmicos, apontando para que, de um modo geral a cozedura da cerâmica manual não tenha ultrapassado a temperatura de 700-800°C. Na cerâmica a torno o quase completo desaparecimento dos filossilicatos, aliado à formação de novas fases minerais de alta temperatura como o diópsido e a akermanite sugere que se terão ocasionalmente atingido temperaturas mais elevadas, a rondar os 900°C. No caso das amostras em que foi detetada a presença de hercinite, atingiram-se temperaturas ainda mais elevadas, pelo menos de 1100°C e em condições redutoras.

### 6.1.7. Bibliografia

Andonaegui, P., Villaseca, C. & López García, J.A. (2005) Caracterización de los minerales del dique gabroideo de Messejana - Plasencia en su sector nor-oriental. *Geogaceta*, 38, pp. 219-222.

Birdwell, J. E. (2012) Review of Rare Earth Element Concentrations in Oil Shales of the Eocene Green River Formation. U.S. Geological Survey Open-File Report 2012-1016, 20 pp.

Cebriá, J. M., López-Ruiz, J., Doblas, M., Martins, L. T., & Munha, J. (2003) Geochemistry of the early Jurassic Messejana-Plasencia dyke (Portugal-Spain); implications on the origin of the Central Atlantic Magmatic Province. *Journal of Petrology*, 44(3), pp. 547-568.

Cianchetta, I. Trentelman, K., Maish, J., Saunders, D., Foran, B., Walton, M., Sciau, Ph., Wang, T., Pouyet, E., Cotte, M., Meirer, F., Liu, Y., Pianetta, P. & Mehta, A. (2015) Evidence for an unorthodox firing sequence employed by the Berlin Painter: deciphering

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

ancient ceramic firing conditions through high-resolution material characterization and replication. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, pp. 666-676.

Codeço, M. S., Mateus, A., Figueiras, J., Rodrigues, P., & Gonçalves, L. (2018) Development of the Ervidel-Roxo and Figueirinha-Albernoa volcanic sequences in the Iberian pyrite Belt, Portugal: Metallogenic and geodynamic implications. *Ore Geology Reviews*, 98, pp. 80-108.

Ferreira da Silva, E., Bobos, I. Xavier Matos, J. Patinha, C., Reis, A.P. & Cardoso Fonseca, E. (2009) Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine área (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied Geochemistry* 24, pp. 383–401.

García-Heras, M., Reyes, J., Ruiz, R., Avilés, M.A., Ruiz, A., Sánchez Soto, P.J. (2006) Estudio arqueométrico de figurillas cerámicas mayas de Calakmul (Campeche, México). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 45 (4), pp. 245–254.

Ghergari, L. & Stăncel, C. (2012) A mineralogical study of Late Bronze age ceramics from Palatca (Transylvania, Romania) *Studia UBB Geologia* 57(1), pp. 13-21.

Gomes, C. F. (1988) *Argilas: O que são e para que servem*. 1ªEd., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457 pp.

Guido, A., Mastandrea, A., Tosti, F. & Russo, F. (2011) Importance of Rare Earth Element Patterns in Discrimination Between Biotic and Abiotic Mineralization *In: Reitner, J., Quéric, N.V., Arp. G. (Eds.), Advances in Stromatolite Geobiology, Lecture Notes in Earth Sciences*, 131pp. pp.453-462. DOI: 10.1007/978-3-642-10415-2\_27.

Jadot, E., Schiavon, N. & Manso, M. (2016) The ceramics of Malpaís of Zacapu, Michoacán, Mexico, during the Early and Middle Postclassic periods (900–1450 AD): Micro-chemical characterization of surface paintings. *Spectrochimica Acta Part B* 119, 10–16.

Liou, Y.S. (2015) Multi-technique study of archaeological cordmarked wares decorated with red coatings from Taiwan. *J. Raman Spectrosc.* 46, 133–140.

McDonough, W.F. & Sun, S-s. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, pp. 223-253.

Ntah, Z. L. E., Sobott, R., Fabbri, B. & Bente, K. (2017) Characterization of some archaeological ceramics and clay samples from Zamala - Far-northern part of Cameroon (West Central Africa). *Cerâmica* vol.63 no.367, pp. 413-422.

Ortega, L. A., Zuluaga, M. C., Alonso, A. & Olaextea, C. (2005) El estudio arqueométrico de las producciones cerámicas. *Munibe Antropología Arkeologia, Homenaje a Jesús Altura, San Sebastián, nº 57*, pp. 365-388. ISSN 1132-2217

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Pavia, S. (2006) The determination of brick provenance and technology using analytical techniques from the physical sciences. *Archaeometry* 48, pp. 201-218.

Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C. & Blackwood (2001) A laboratory manual for X-ray powder diffraction. U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041.

Quinn, P.S. (2013) *Ceramic Petrography. The interpretation of archaeological pottery & related artefacts in thin section.* Oxford: Archaeopress, 254 pp. ISBN978-1-905739-59-2.

Reedy, C. L., Anderson, J. & Reedy, T. J. (2014) Quantitative porosity studies of archaeological ceramics by petrographic image analysis. *In*: P. Vandiver, W. Li, C. Maines, & P. Sciau, eds. *Materials Issues in Art and Archaeology X.* Cambridge: Cambridge University Press, doi# 10.1557/opl.2014.711.

Rogério-Candelera, M.A., Lazzari, M. & Cano, E. (eds) (2013) *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage-* London: CRC Press.

Rosa, D. R., Inverno, C. M., Oliveira, V. M., & Rosa, C. J. (2006) Geochemistry and geothermometry of volcanic rocks from Serra Branca, Iberian pyrite belt, Portugal. *Gondwana Research*, 10(3-4), pp. 328-339.

Schermerhorn, L. J. G., Priem, H. N. A., Boelrijk, N. A. I. M., Hebeda, E. H., Verdurmen, E. T., & Verschure, R. H. (1978) Age and origin of the Messejana dolerite fault-dike system (Portugal and Spain) in the light of the opening of the North Atlantic Ocean. *The Journal of Geology*, 86(3), pp. 299-309.

Schwedt, A., Mommsen, H., Zacharias, N., & Buxeda i Garrigós, J. (2006) Analcime crystallization and compositional profiles—comparing approaches to detect post-depositional alterations in archaeological pottery, *Archaeometry*, 48, pp. 237–251.

Seto, M. & Akagi, T. (2008) Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters. *Geochemical Journal*, Vol. 42, pp. 371-380.

Silva, P. F., Henry, B., Marques, F. O., Font, E., Mateus, A., Vegas, R., Miranda, J. M., Palomino, R. & Palencia-Ortas, A. (2008) Magma flow, exsolution processes and rock metasomatism in the Great Messejana–Plasencia dyke (Iberian Peninsula). *Geophysical Journal International*, 175(2), pp. 806-824.

Sugahara, H., Sugitani, K., Mimura, K., Yamashita, F. & Yamamoto, K. (2010) A systematic rare-earth elements and yttrium study of Archean cherts at the Mount Goldsworthy greenstone belt in the Pilbara Craton: Implications for the origin of microfossil-bearing black cherts. *Precambrian Research* 177, pp. 73–87.

Thiéblemont, D., Pascual, E., & Stein, G. (1997) Magmatism in the Iberian Pyrite Belt: petrological constraints on a metallogenic model. *Mineralium Deposita*, 33(1-2), pp. 98-110.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Trindade, M. J. (2007) Geoquímica e mineralogia de argilas da bacia algarvia: transformações térmicas. Dissertação de Doutoramento em Geociências-Universidade de Aveiro, Aveiro.

Trindade, M.J., Dias, M.I., Coroado, J. & Rocha, F. (2009) Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: a comparative study between calcite and dolomite rich clays from algarve, Portugal. *Applied Clay Science* 42, pp. 345–355.

Vieira, M.T., Catarino, L., Oliveira, M., Sousa, J., Torralba, J.M., Cambroner, L.E.G., González-Mesones, F.L. & Victoria, A. (1999) Optimization of the sintering process of raw material wastes. *Journal of Materials Processing Technology* 92-93, pp. 97-101.



### 6.2. Análise multianalítica e pouco invasiva dos pigmentos usados na decoração da cerâmica

Desde a Antiguidade que os ceramistas de antigas civilizações fazem uso de um vasto conjunto de pigmentos naturais para decorar artefactos de cerâmica. Muitos dos pigmentos usados são matérias-primas minerais, onde o pré-tratamento mecânico e separação e/ou moagem é o único processamento. Outros pigmentos, os sintéticos, são manufacturados por reações químicas a partir de compostos existentes na natureza, sendo o produto final substancialmente diferente da matéria-prima.

A caracterização química e mineralógica de peças arqueológicas das camadas cromáticas na cerâmica pintada é essencial para: a) identificar os pigmentos usados nas oficinas de cerâmica, b) fornecer informação sobre a disponibilidade de matérias-primas naturais usadas como pigmento, c) contribuir para compreender as antigas técnicas de produção de cerâmica, principalmente, sobre a aplicação de pigmentos (Mazzocchin *et al.*, 2003; Puente *et al.*, 2017).

Compostos de ocorrência natural tais como óxidos e oxihidróxidos de ferro foram extensivamente utilizados como pigmentos pelos povos antigos. Estes compostos podem ser usados para produzir cores brilhantes, com diferentes tons, variando de amarelo claro a preto, incluindo vermelho escuro, castanho e violeta (Clark & Curri, 1998; Faria & Lopes, 2007, Gil *et al.*, 2007). A sua utilização generalizada advém da sua disponibilidade e também da sua estabilidade física após a aplicação (Clark & Curri, 1998; Faria & Lopes, 2007).

Tendo em consideração que as cerâmicas arqueológicas em estudo têm sido interpretadas como oferendas num santuário e depois, cuidadosamente depositadas num depósito secundário para libertar espaço no santuário, a existência de oficinas de produção cerâmica local não pode ser desvalorizada. Mas por outro lado, há que ter em atenção que este conjunto de cerâmica, de cronologia entre o séc. III e I. a.C., é representado pela junção das sociedades ibéricas, caracterizada por uma forte inspiração cultural mediterrânea, com as sociedades das regiões centrais da Península, sob a influência da cultura celta (Beirão *et al.*, 1985; Berrocal-Rangel, 2005). Além destes fatores culturais há ainda a ponderar a proximidade deste local arqueológico com uma importante área de mineração da Faixa Piritosa Ibérica.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Efetivamente, o estilo estético, o processo de fabrico e os materiais empregues são os principais parâmetros usados na classificação destas cerâmicas, atribuídas ao período da II Idade do Ferro. O estudo material das cerâmicas decoradas e dos pigmentos usados na sua decoração pode, portanto, contribuir para o conhecimento da evolução da tecnologia cerâmica do Sudoeste Ibérico durante a Idade do Ferro. Além disso, a determinação da composição química e mineralógica dos pigmentos pode contribuir para avaliar as fontes mais prováveis de matérias-primas utilizadas para decorar as cerâmicas.

Na investigação da cultura material, com vista a alcançar resultados inequívocos é muitas vezes necessário o uso de mais que uma técnica (Burgio & Clark, 2001; Schiavon *et al.*, 2012). Deste modo, a composição química, mineralógica e microestrutural dos pigmentos foi avaliada combinando diferentes técnicas complementares: microscopia ótica (MO), microdifração de raios-X ( $\mu$ XRD), fluorescência de raios X *in-situ* (FRX), microscopia eletrónica de varrimento, modo pressão variável e elevada pressão, acoplada a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (VP-SEM-EDS) e microespectroscopia de Raman ( $\mu$ Raman). A metodologia analítica usada foi de encontro à nossa principal prioridade que visa a salvaguarda do objeto em investigação, tendo-se recorrido sempre que possível ao uso de técnicas não-invasivas de modo a evitar a amostragem destas cerâmicas arqueológicas.

Os estudos sobre cerâmica arqueológica Ibérica têm incidido na caracterização tipológica e estética, no entanto, os estudos disponíveis sobre os pigmentos utilizados para a sua decoração usando técnicas espectroscópicas são raros (Ayora-Cañada *et al.*, 2011; Parras *et al.*, 2009; Pérez & Esteve -Tébar, 2004).

Pérez & Esteve-Tébar (2004) investigaram a natureza química dos pigmentos vermelhos, brancos e pretos de cerâmica Grega, de finais do século V e primeira metade do século IV a.C., no local arqueológico Ibérico de Cabezo Lucero (Guardamar del Segura, Espanha) utilizando microespectroscopia de Raman. Este estudo mostrou que a magnetite é o principal componente do pigmento preto e a hematite o principal componente mineralógico do pigmento vermelho. O pigmento branco utilizado é composto por alumina obtida por decomposição térmica de hidróxidos de alumínio. No entanto, as produções locais de cerâmica Ibérica não foram consideradas (Pérez & Esteve-Tébar, 2004).

Parras *et al.* (2009) investigaram os pigmentos usados na decoração de antigas cerâmicas Ibéricas provenientes de Puente Tablas (Jaén, Spain) recorrendo também à técnica de

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

espectroscopia de Raman. Foram identificados diferentes tipos de pigmentos de óxido de ferro (hematite e goetite), conjuntamente com carvão amorfo. Em algumas amostras, foi observada a presença de gesso (Parras *et al.*, 2009).

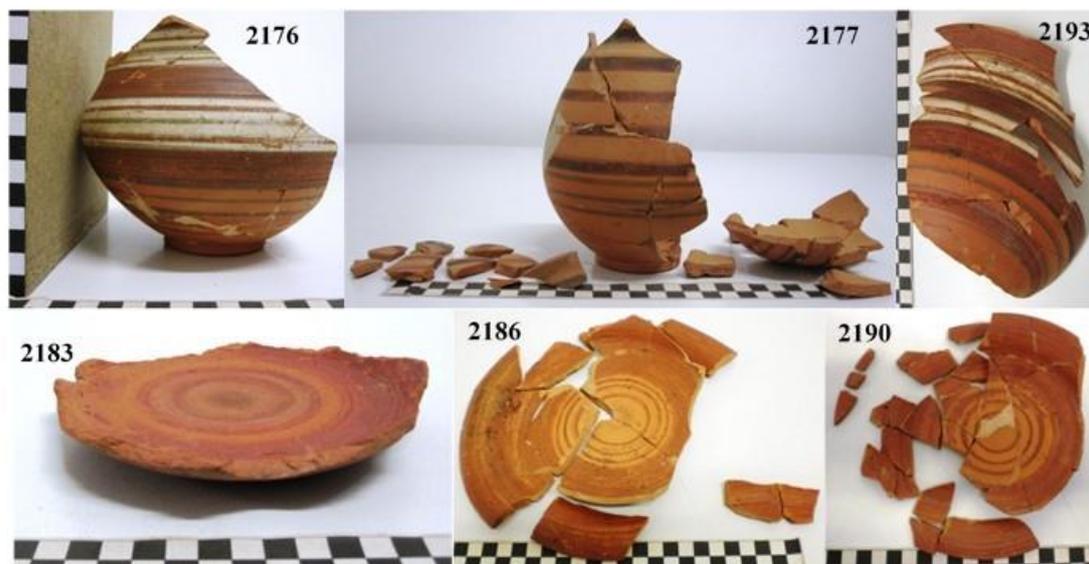
Ayora-Cañada *et al.* (2011) usaram espectroscopia de Raman para a caracterização química da pasta cerâmica e dos pigmentos de cor vermelha-acastanhada encontrada em cerâmica antiga Ibérica proveniente do sítio arqueológico de La Vispesa (Huesca, Espanha). Os principais constituintes mineralógicos identificados foram a calcite, o quartzo e a hematite, e a anátase como um componente menor, sendo que a hematite foi identificada quer nos elementos decorativos quer na pasta da cerâmica (Ayora-Canada *et al.*, 2011).

Quando comparado com outros estudos, neste capítulo pretende-se demonstrar a necessidade de uma abordagem multianalítica para caracterizar adequadamente estes materiais culturais. Esta é também a primeira tentativa de entender o uso de pigmentos em cerâmica da Idade do Ferro do Sudoeste da Península Ibérica.

O trabalho analítico foi realizado em peças cerâmicas inteiras e em fragmentos de cerâmica decorada (Figura 6.107). A lista das amostras decoradas com pintura que foram analisadas encontra-se na Tabela A.3 do Anexo A. Todas as amostras pertencem a cerâmica decorada com pintura, nas quais foram usadas as tonalidades vermelho, preto e branco. Na decoração das mesmas o uso de pigmento vermelho é o mais comum. Bandas e linhas paralelas e horizontais são os principais motivos, mas a presença de desenhos geométricos também foi registada. Nos pratos, os elementos decorativos ocorrem como círculos concêntricos em vários tons de vermelho. A amostragem foi minimizada e restrita à observação e microanálise de alguns pigmentos em secção fina ou secção transversal. A metodologia analítica adotada permitiu a análise das três cores de pigmentos existentes (preto, vermelho e branco) e também da pasta usada na confeção de cada uma das peças em estudo.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

a)



b)



**Figura 6. 107** - Tipo de amostras analisadas a) vasos ovoides e pratos pintados, e b) fragmentos de cerâmica decorada com pintura. ■ 1 cm

### 6.2.1. Avaliação do pigmento vermelho

A observação do pigmento vermelho com uso do microscópio estereoscópico forneceu informações sobre a textura e a homogeneidade da camada do pigmento (Figura 6.108). A espessura da camada do pigmento difere de uma amostra para outra, mas na maioria das amostras, a cobertura da superfície da cerâmica é uniforme e mantém-se em muito bom estado.

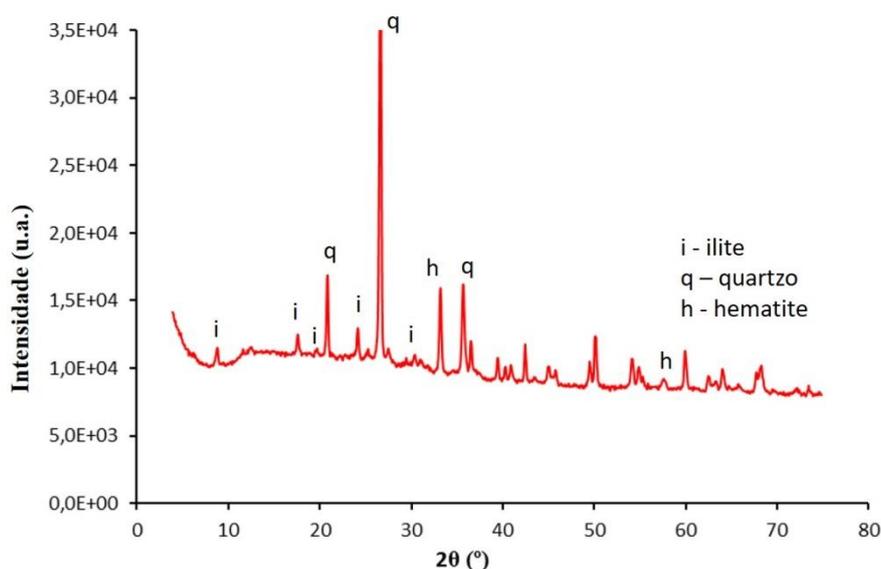


**Figura 6. 108** - Pigmento vermelho usado na decoração da cerâmica, observação usando o microscópio estereoscópico.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

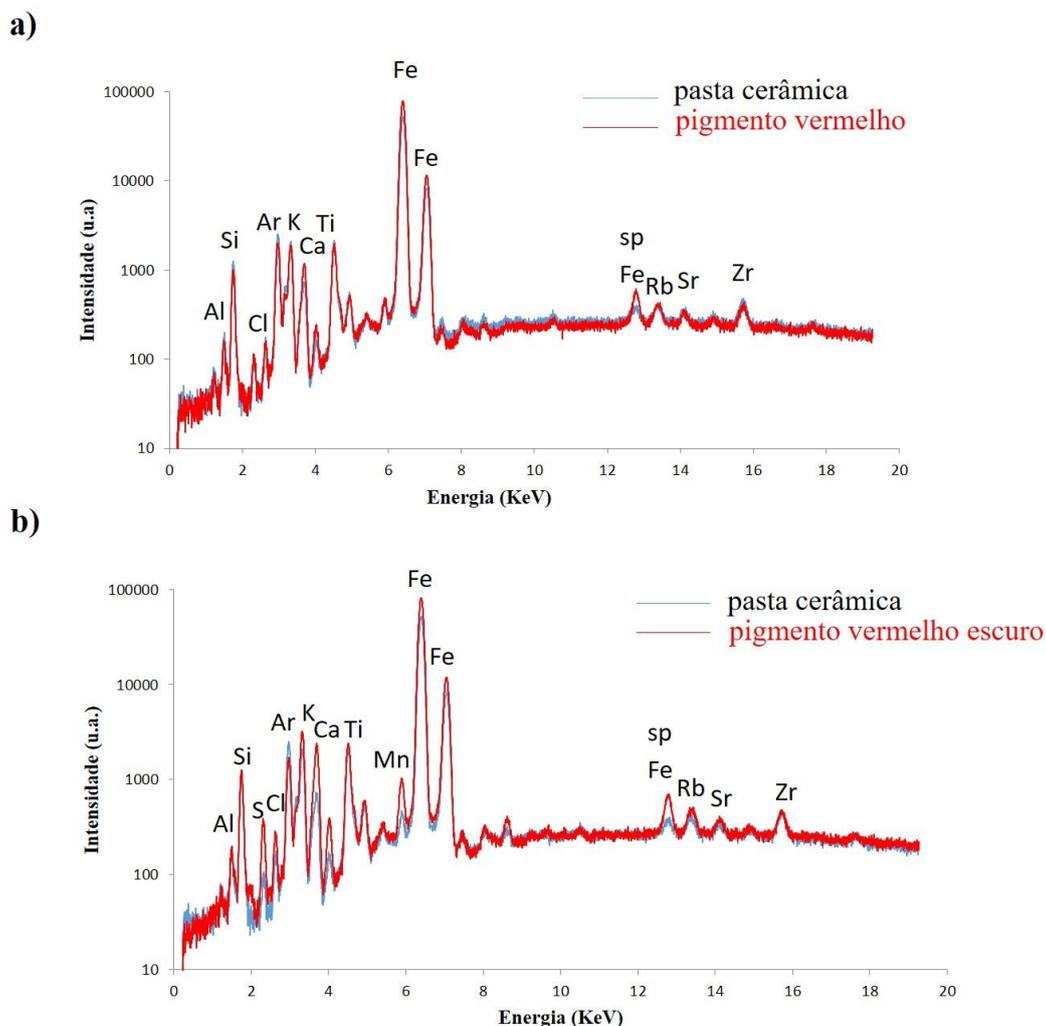
Os resultados de  $\mu$ DRX revelaram a presença de hematite, quartzo e ilite (Figura 6.109). Estas fases estão também presentes no corpo cerâmico, mas a hematite é mais abundante nas secções pintadas.

A análise elementar de FRX mostrou que o Fe é o componente principal, tanto na decoração a vermelho como na pasta cerâmica (Figura 6.110). No entanto, na maioria das amostras, os resultados obtidos por FRX revelam enriquecimento em Fe mas também em Mn na área do pigmento vermelho, sendo que o teor em Mn é mais elevado nas áreas vermelhas escuras, apesar dos dados não serem conclusivos. A presença de Si, K, Ti e Al observada por FRX indica que o composto contendo ferro foi aplicada usando uma matéria-prima ocre uma vez que estes elementos estão relacionados com a natureza argilosa destes pigmentos. Os ocres podem ser considerados misturas de minerais de argilas com óxidos e hidróxidos de ferro presentes em zonas de oxidação de jazigos minerais de sulfuretos de ferro ou em rochas sedimentares comuns com intensa cor vermelha.



**Figura 6. 109** - Microdifractograma do pigmento vermelho (amostra DGA 2291).

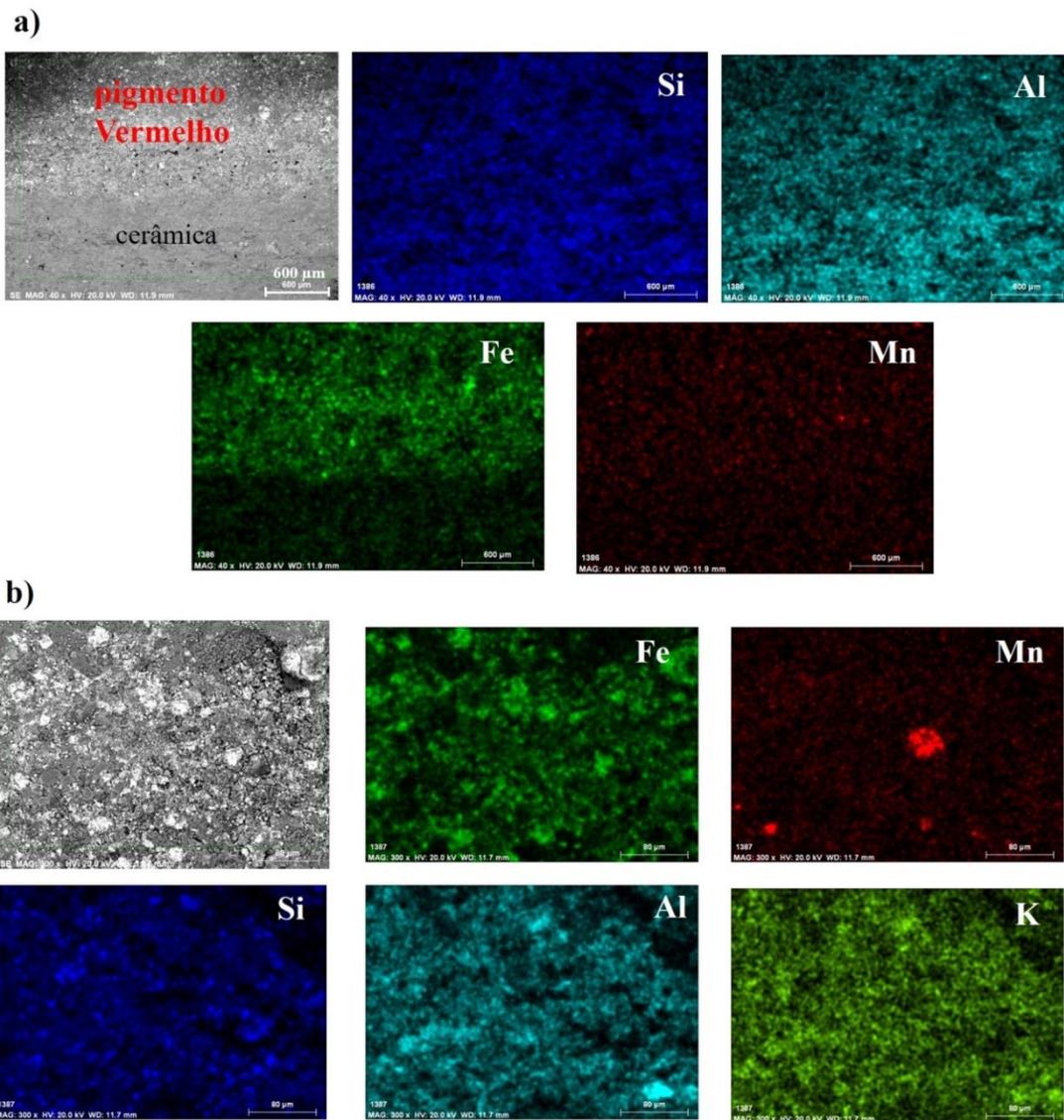
## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 110** - Espectro de FRX obtido na pasta cerâmica e no pigmento vermelho e (b) espectro de FRX da pasta cerâmica e do pigmento vermelho mais escuro.

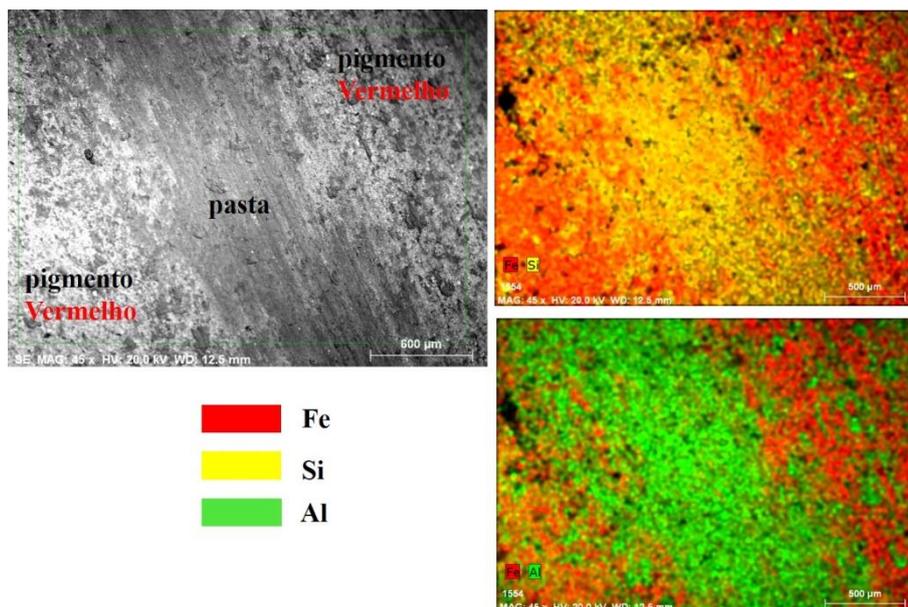
Com recurso à técnica de SEM-EDS foi possível distinguir a superfície pintada da área não pintada da cerâmica. Os resultados mostraram que a área pintada é enriquecida em Fe, quando comparada com a pasta da cerâmica (Figura 6.111 e Figura 6.112), corroborando os resultados obtidos por FRX. A composição do pigmento é heterogénea pois os grãos ricos em Fe coexistem com outros pequenos grãos ricos em Mn (Figura 6.111b). Elementos como K, Al e Si estão presentes, confirmando a aplicação de um pigmento argiloso rico em Fe (ou seja, um ocre). Os resultados SEM-EDS, obtidos nas secções finas, mostram uma sobreposição de uma camada rica em Fe sobre o corpo cerâmico. A espessura da camada aplicada é de cerca de 5-6  $\mu\text{m}$  (Figura 6.113).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

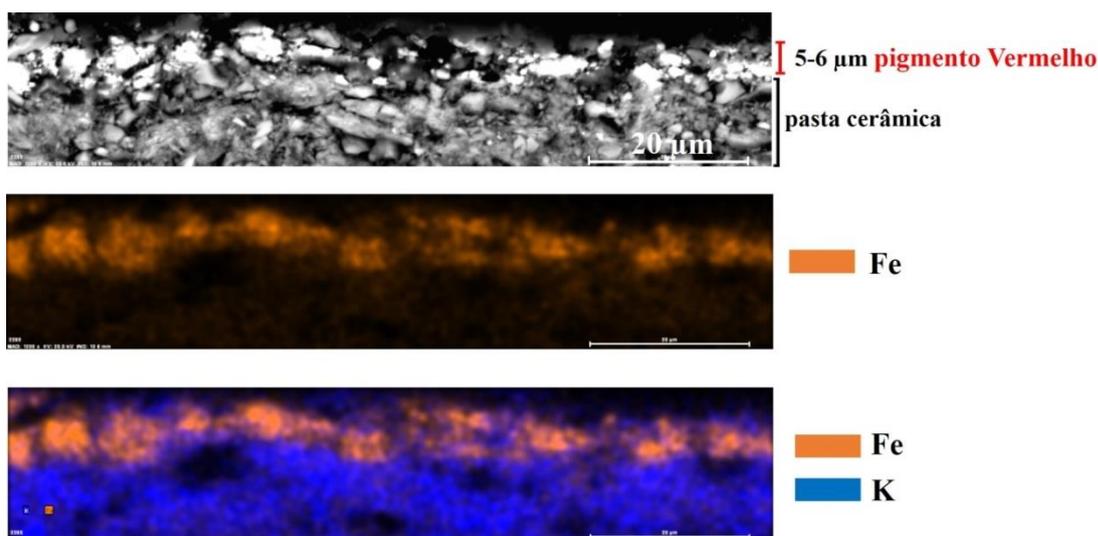


**Figura 6. 111** - (a) Fotomicrografia PV-SEM de elétrons retrodifundidos e mapa elemental PV-SEM-EDS do pigmento vermelho e da pasta (amostra DGA 2236) e (b) detalhe do pigmento vermelho na mesma amostra.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 112** - Mapa elemental SEM-EDS do engobe vermelho, aplicado em bandas, num prato (amostra DGA 2358).



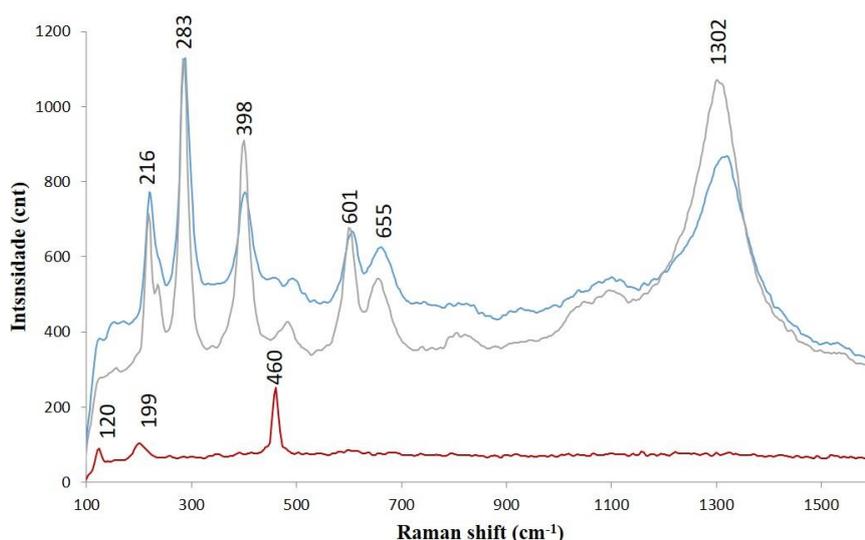
**Figura 6. 113** - Mapa elemental SEM-EDS obtido numa secção fina, na zona pintada a vermelho (amostra DGA 2291).

Os espectros Raman do pigmento vermelho revelaram a presença de hematite e quartzo. Para além de algumas diferenças nas posições da banda e nas intensidades relativas, a presença de hematite é evidenciada pela presença de bandas a 220, 285, 400, 601, 655 e 1312  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 6.115) (Puente *et al.*, 2017; Casanova Municchia *et al.*, 2016; Jadot *et al.*, 2016; Akyus *et al.*, 2008; Centeno *et al.*, 2012; Parras-Guijarro *et al.*, 2006). As bandas do  $\alpha$ -quartzo, a 460, 199 e 120  $\text{cm}^{-1}$ , estão frequentemente presentes (Figura

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

6.115) (Akyus *et al.*, 2008). Em alguns espectros foi observada uma banda a  $660\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída a magnetite residual ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Jadot *et al.*, 2016; Goodall *et al.*, 2007, 2009; Iordanidis & Garcia-Guiné, 2011; Marengo *et al.*, 2005).

Os óxidos de ferro são afetados pelas condições de aquecimento. Na verdade, as diferentes cores foram obtidas através da utilização de diferentes condições de queima: por exemplo, sob condições oxidantes, as formas oxidadas, como hematite são dominantes enquanto que sob condições redutoras a hematite é convertida em magnetite, entre  $650^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$  (Goodall *et al.*, 2007; Marengo *et al.*, 2005). A abundância de hematite, por conseguinte, deve estar associada à prevalência de condições de oxidação durante a cozedura. As inclusões de magnetite devem advir da fonte natural da matéria-prima, onde magnetite frequentemente coexiste com hematite. A ausência de goetite (e da sua cor amarela típica) é atribuída à sua instabilidade térmica acima de  $200^\circ\text{C}$  (Navrotsky *et al.*, 2008).



**Figura 6. 114** - Espectro Raman do pigmento vermelho atribuído à hematite e magnetite (■ amostra DGA 2252, ■ amostra DGA 2193) e quartzo (■ amostra DGA 2193).

A presença de ferro detetada por FRX *in situ* e as fases identificadas por  $\mu\text{DRX}$  (*i.e.* ilite, quartzo e hematite) fornece fortes evidências do uso de terras ocre como pigmento vermelho, além de que uma tonalidade vermelha mais escura se deve à presença de Mn. Óxidos de ferro naturais, como hematite, goetite e magnetite podem ser extraídos de diversos minérios diferentes, fornecendo uma ampla gama de cores como vermelhos, amarelos, roxos, castanhos e pretos. Embora a  $\mu\text{DRX}$  e a FRX portátil tenham fornecido

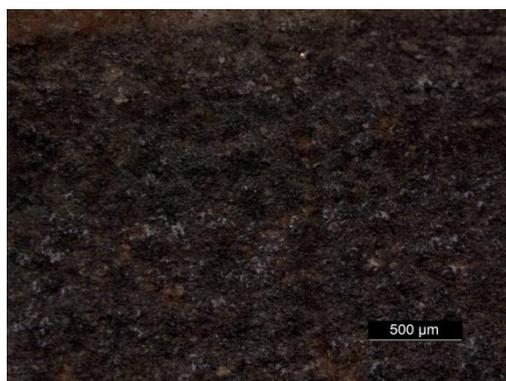
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

informações úteis sobre os pigmentos somente usando técnicas de alta resolução espacial, microespectroscopia de Raman e PV-SEM-EDS, foi possível associar inequivocamente ferro e hematite à fina camada de decoração vermelha. Vários estudos aplicados à caracterização de pigmentos usados na decoração a vermelho de diversas cerâmicas arqueológicas também detetaram a presença de hematite, atribuindo a este mineral a coloração obtida (Jadot *et al.*, 2016; Liou, 2015; Rousaki *et al.*, 2015; Osorio *et al.*, 2014; Eerkens *et al.*, 2014; Domingo *et al.*, 2012).

### 6.2.2. Avaliação do pigmento preto

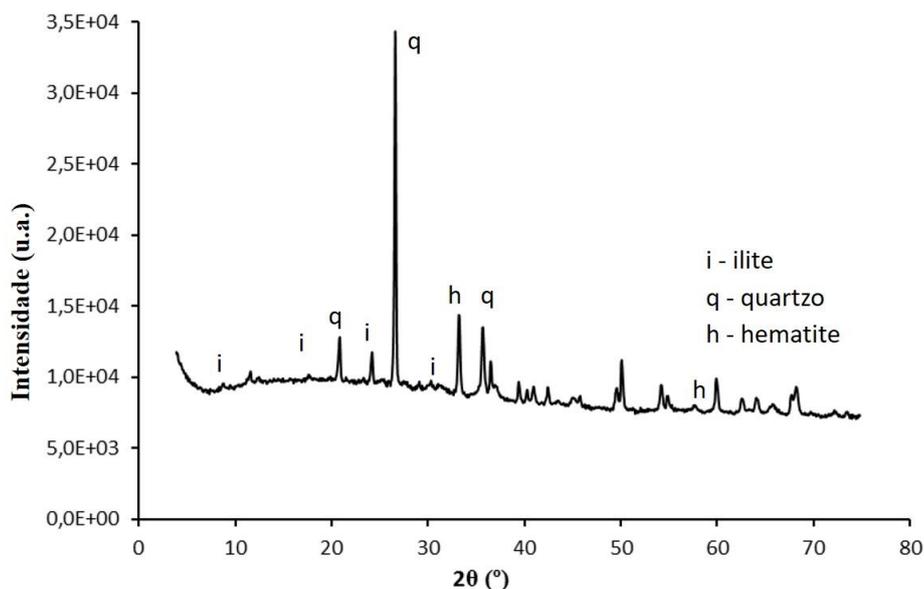
Apesar de alguns problemas de conservação local, sob observação ao microscópio estereoscópico o pigmento preto mostra uma textura homogênea sugerindo que a técnica de aplicação do pigmento foi muito eficiente e permitiu um revestimento uniforme da superfície cerâmica (Figura 6.115).



**Figura 6. 115** - Pigmento preto observado ao microscópio estereoscópico.

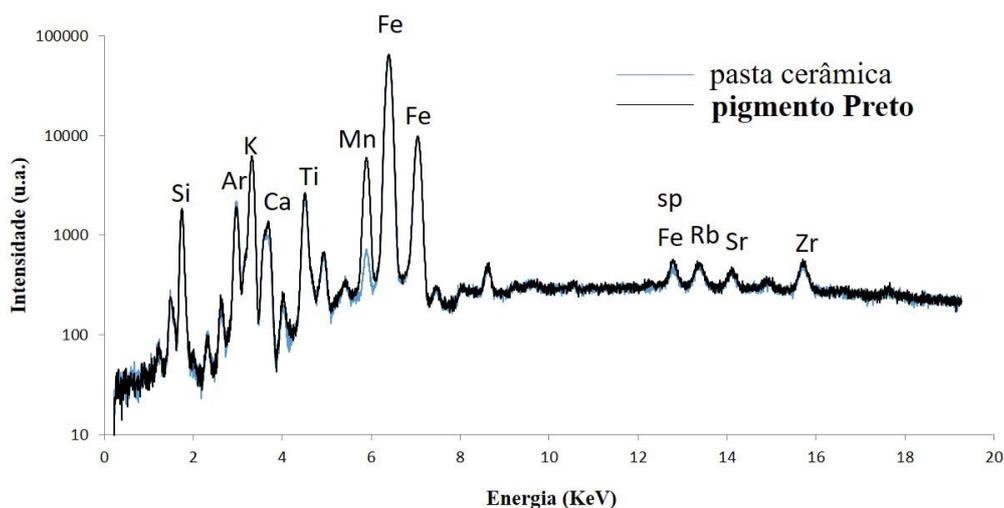
A análise  $\mu$ DRX efetuada numa amostra microscópica destacada da decoração a preto revelou a presença de quartzo como fase principal, com hematite e ilite como componentes menores (Figura 6.116). No entanto, por  $\mu$ DRX não foi identificado nenhum mineral responsável pelo pigmento preto.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 116** - Microdifratograma do pigmento preto (amostra DGA 2176).

Os espectros de FRX das superfícies pintadas a preto mostraram que os elementos mais abundantes são Fe e Mn, com maior concentração de Mn em comparação com o corpo de cerâmica não pintada (Figura 6.117). As elevadas concentrações de Mn sugerem que o pigmento preto, usado para decorar a cerâmica de Garvão, foi obtido utilizando óxidos de Mn. Todos os outros elementos têm concentrações semelhantes às do corpo cerâmico pelo que a sua presença pode ser atribuída à argila natural presente na matéria-prima cerâmica.

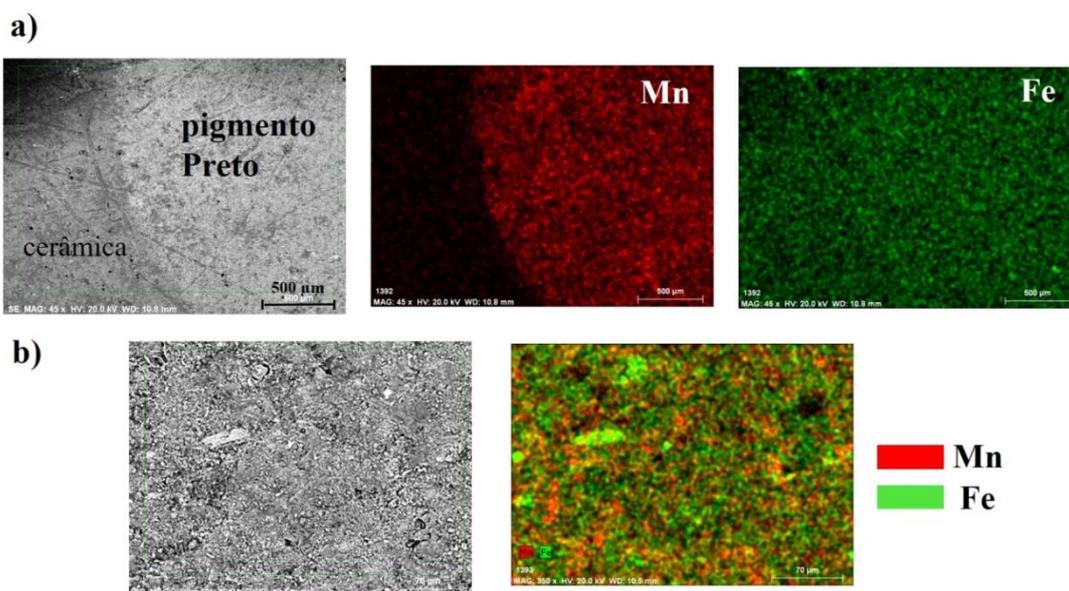


**Figura 6. 117** - Espectro de FRX do pigmento preto (amostra DGA 2212).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

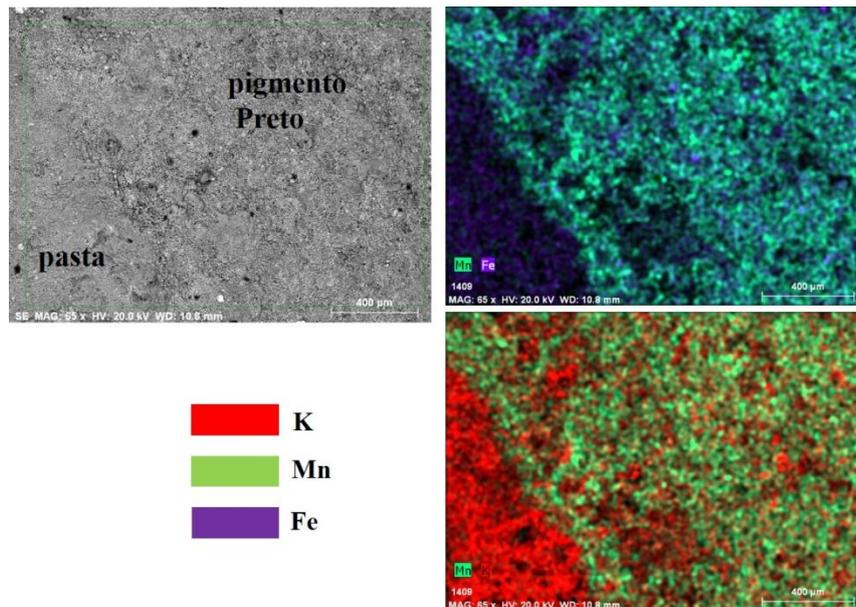
Os mapas composicionais obtidos por PV-SEM-EDS de ambas as áreas, pasta cerâmica e áreas pintadas com pigmento preto (Figura 6.118a e Figura 6.119), mostram claramente o modo como o Mn está associado com a cor preta. Com ampliações superiores, a área pintada mostra-se heterogênea e composta por uma mistura de partículas micrométricas de Fe e Mn (Figura 6.118b). Na caracterização da secção fina (Figura 6.120) é possível observar que a camada do pigmento preto é muito fina (3-4 nm) quando comparada com o pigmento vermelho e os resultados obtidos mostram que as partículas de manganês presentes no pigmento preto são de pequena dimensão.

Deste modo, as análises elementares por SEM-EDS confirmam os resultados obtidos por FRX portátil e é possível afirmar que nas decorações a preto foi usado um pigmento rico em Mn. No entanto, sublinha-se que a  $\mu$ XRD não mostra a presença de qualquer fase cristalina de manganês.

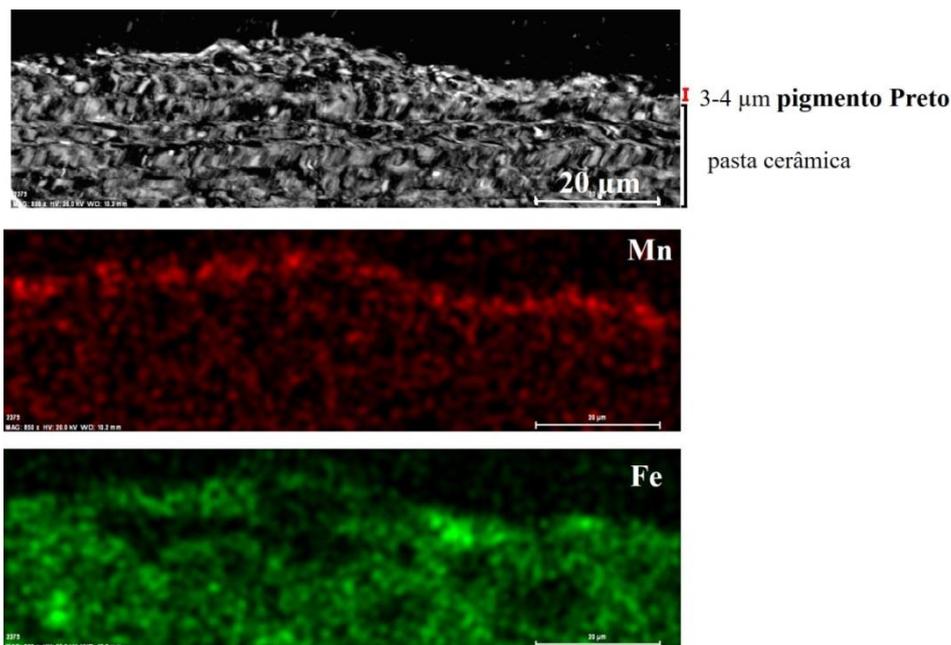


**Figura 6. 118** - Mapa elemental PV-SEM-EDS do pigmento preto e da pasta da amostra DGA 2212 (a) e (b) detalhe do pigmento preto na mesma amostra.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 119** - Mapa elemental PV-SEM-EDS do pigmento preto e da pasta (DGA 2213).

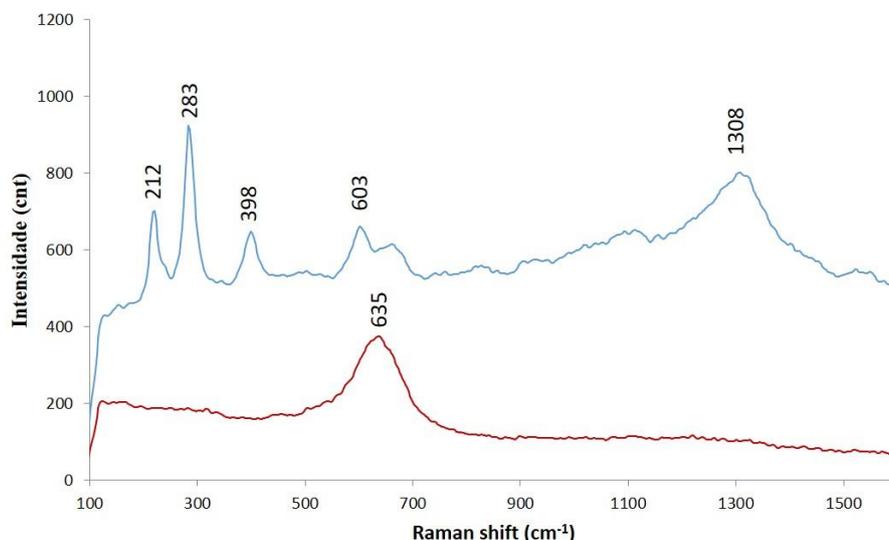


**Figura 6. 120** - Mapa elemental SEM-EDS numa secção fina, na área com decoração a preto (amostra DGA 2212).

As grandes bandas a 217, 283, 398, 603, 660 e 1308  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de microRaman da decoração a preto (Figura 6.121) indicam a presença de hematite (Akyus *et al.*, 2008; Centeno *et al.*, 2012; Parras-Guijarro *et al.*, 2006). A presença de uma banda mais larga a cerca de 660  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser atribuída a magnetite residual (Figura 6.121) (Jadot *et al.*, 2016; Goodall *et al.*, 2007, 2009; Iordanidis & Garcia-Guiné, 2011; Marengo *et al.*,

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

2005). Os espectros de Raman da decoração a preto (Figura 6.121) mostram uma banda larga a  $634\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à pirolusite (Buciuman *et al.*, 1999).



**Figura 6. 121** – Espectros de Raman do pigmento preto (amostra DGA 2212) atribuído a ■ hematite com magnetite residual e a ■ pirolusite.

As bandas atribuídas às vibrações de alongamento Mn-O são controversas. De acordo com Julien *et al.* (2002), o intervalo esperado é entre  $600$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  e a posição da banda característica de bixbyite é referida a  $592\text{ cm}^{-1}$  (Julien *et al.*, 2002). No entanto, esta banda foi também relatada por outros autores a  $680\text{ cm}^{-1}$  com três bandas principais características da pirolusite a  $500\text{-}510$ ,  $575\text{-}580$  e  $630\text{-}640\text{ cm}^{-1}$  (Buciuman *et al.*, 1999). A identificação de compostos de Mn por espectroscopia de Raman é de facto difícil porque estes compostos são conhecidos por serem sensíveis à decomposição térmica induzida pelo laser (Centeno *et al.*, 2012; Striova *et al.*, 2006). Na verdade, algumas dificuldades encontradas na identificação dos óxidos de ferro e de manganês estão associadas à complexidade estrutural destes compostos, que por vezes, envolve soluções sólidas, ou a sua frequente intermistura com compostos semelhantes de ferro e de crómio (Centeno *et al.*, 2012).

Deste modo, a associação da presença de Mn com a cor preta foi demonstrada por FRX portátil e SEM-EDS. A impossibilidade de detetar qualquer fase de Mn por DRX significa que estes compostos ou não são cristalinos ou a sua concentração está abaixo do limite de deteção desta técnica. Uma vez que as espectroscopias vibracionais dependem principalmente da ordem a curta distância, a microespectroscopia de Raman permitiu identificar um composto com composição similar à pirolusite, muitas vezes associada a

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

hematite, quartzo e magnetite. Para a obtenção de uma cor preta, os pigmentos pretos à base de carbono e ferro requerem uma cozedura em atmosfera redutora, enquanto a cor dos pigmentos à base de manganês é estável em condições oxidantes durante a cozedura (Striova *et al.*, 2006).

Diversos estudos com vista à avaliação da composição de pigmento preto na decoração de cerâmicas arqueológicas relatam o uso de óxidos de Mn (Casanova Municchia *et al.*, 2016), óxidos de Fe e Mn (Eerkens *et al.*, 2014; Freire *et al.*, 2016), assim como a presença de pirolusite e/ou jacobsite (Buzgar *et al.*, 2013) na decoração a preto.

As fases minerais pirolusite ( $(\text{MnO}_2)$ ), bixbyite ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), e hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) foram descritas como óxidos estequiométricos de manganês. A pirolusite transforma-se em bixbyite a  $500^\circ\text{C}$  e o último é estável até aproximadamente  $800^\circ\text{C}$ . A temperaturas mais elevadas ( $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ ), a bixbyite reage com a hematite para formar jacobsite [ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ] (Julien *et al.*, 2002). No entanto, é impossível estimar a temperatura de cozedura, uma vez que seria necessária informação sobre a composição dos minérios originais contendo Mn. A proximidade da Faixa Piritosa Ibérica, conhecida pelos seus depósitos de minério de manganês (Barriga *et al.*, 1997), é consentânea com uma fonte regional deste pigmento preto rico em Mn. Nesta importante região mineira, a pirolusite é um componente importante na mineralogia dos depósitos de Mn (Batista *et al.*, 2007).

### 6.2.3. Avaliação do pigmento branco

A observação do pigmento branco sob o microscópio estereoscópico permitiu verificar que o mesmo é constituído por pequenos cristais brancos. A camada de pintura é bastante frágil e por vezes não é uniforme (Figura 6.122).

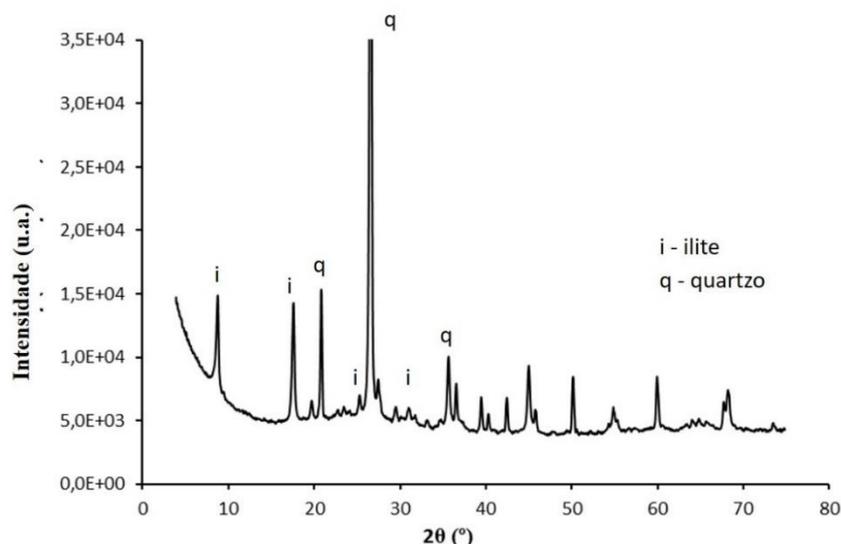


**Figura 6. 122** - Aspeto do pigmento branco sob observação no microscópio estereoscópico.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Em cerâmicas antigas foram várias as fases cristalinas indicadas como componentes minerais principais de pigmentos brancos: caulinite (Casanova Municchia *et al.*, 2016; Clark *et al.*, 2007), óxido de alumínio (Pérez & Esteve-Tébar, 2004), carbonatos (Constatinescu *et al.*, 2007; Mazzocchin *et al.*, 2003), hidroxiapatite (Freire *et al.*, 2016) e argilas ricas em Ca e Ca-Mg (Papadopoulou *et al.*, 2007; Mastrotheodoros *et al.*, 2013). Também foi relatado o uso de uma mistura de ilite e óxido de silício como pigmento branco em cerâmica pintada escavada nos túmulos de Yangqiaopan da dinastia Han, China (Jin *et al.*, 2012).

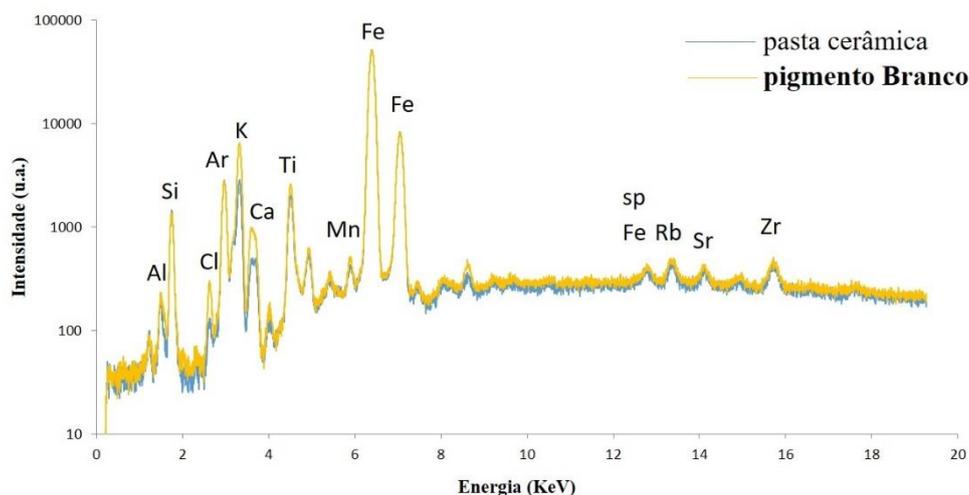
Em Garvão, a composição mineralógica do pigmento branco obtida por  $\mu$ DRX, mostra a predominância de quartzo e também a presença de ilite, um importante mineral de argila (Figura 6.123).



**Figura 6. 123** - Microdifractograma do pigmento branco (amostra DGA 2291).

No caso do pigmento branco, a FRX portátil mostrou-se ineficiente em fornecer uma assinatura química do pigmento branco e na distinção entre este e a pasta da cerâmica. A única diferença no espectro de FRX é que o pigmento branco contém quantidades relativamente maiores de K e um pouco mais elevadas de Al, Cl e Ca em comparação com o substrato cerâmico. Os elementos Fe, Si, Al, Ti, Mn, Rb, Sr e Zr estão presentes tanto na cerâmica como no pigmento (Figura 6.124). A presença de Cl e Ca pode ser atribuída ao ambiente de enterramento. De facto, em algumas amostras, os depósitos de sais brancos são visíveis na superfície dos fragmentos e as análises de SEM-EDS identificaram partículas de halite e gesso, consistentes com a presença de Ca, S e Cl observada por FRX.

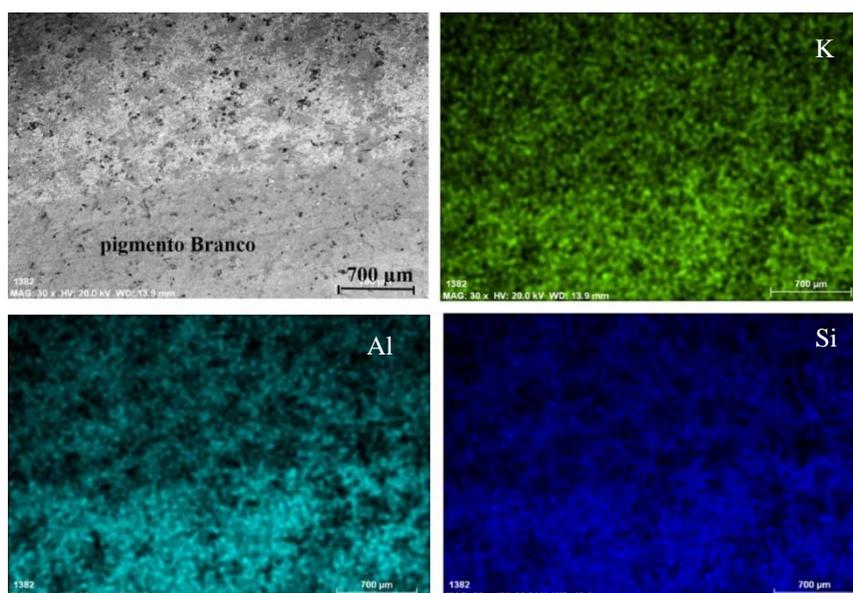
## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 124** - Espectro de FRX do pigmento branco (amostra DGA 2193).

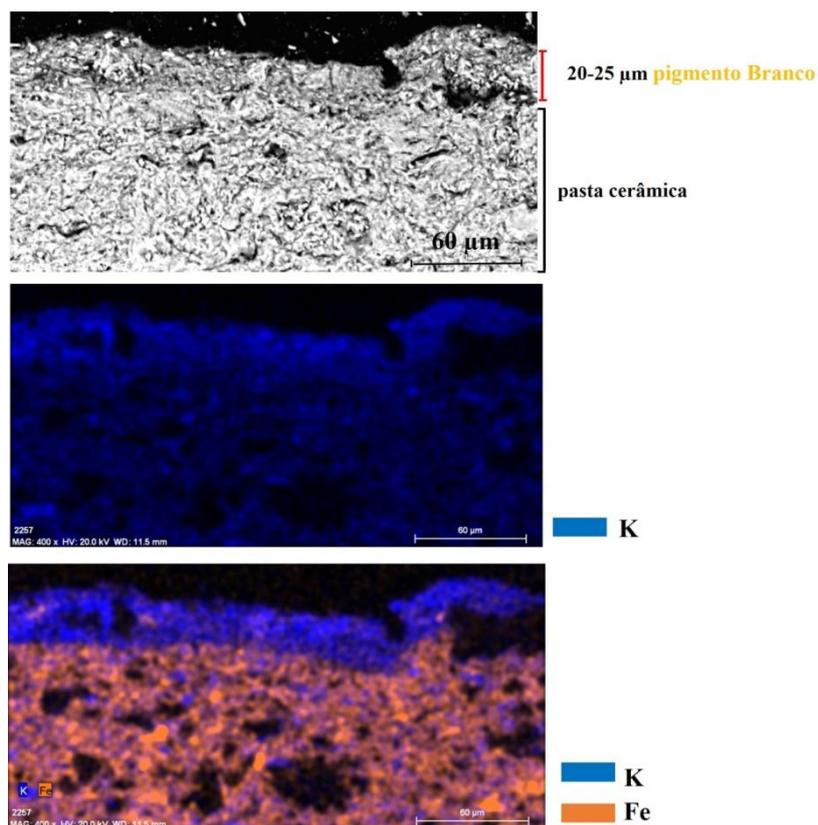
Nos mapas elementares PV-SEM-EDS obtidos nas áreas decoradas com pigmento branco, podemos verificar a distribuição dos elementos químicos. O pigmento parece empobrecido em Fe e enriquecido em K, Al e Si (Figura 6.125) confirmando os dados de FRX portátil.

Os mapas elementares, com a distribuição química dos elementos, da secção fina das cerâmicas decoradas a branco mostram um evidente enriquecimento superficial em K. Apesar do pigmento branco ser o pigmento que se encontra visualmente mais alterado, a camada aplicada é mais espessa quando comparada com os pigmentos vermelho e preto (Figura 6.126), com uma espessura entre 20-25  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6. 125** - Mapa elemental PV-SEM-EDS de pequenos fragmentos. A área compreende o pigmento branco e uma zona da pasta cerâmica, sem aplicação de pintura (amostra DGA 2236).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

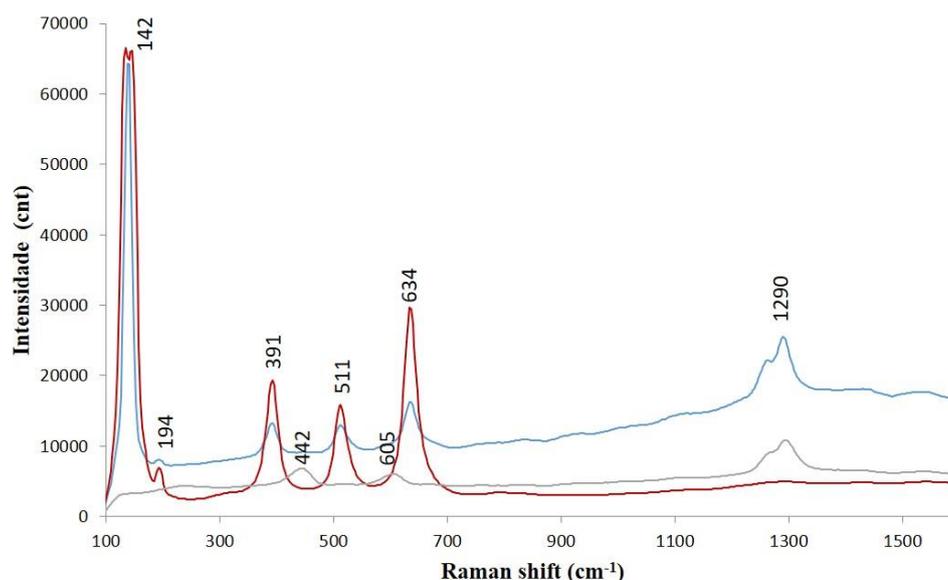


**Figura 6. 126** - Mapa elemental SEM-EDS numa secção fina referente a uma zona decorada a branco (amostra DGA 2291).

Os espectros de Raman do pigmento branco revelam a presença de quartzo, anátase e rútilo (Figura 6.127). A banda Raman muito intensa em torno de  $142\text{ cm}^{-1}$ , juntamente com outras ( $194\text{ cm}^{-1}$ ,  $391\text{ cm}^{-1}$ ,  $511\text{ cm}^{-1}$  e  $634\text{ cm}^{-1}$ ), pode ser atribuída aos modos vibracionais da estrutura da anátase (Casanova Municchia *et al.*, 2016; Clark *et al.*, 2007; Sendova *et al.*, 2005; Striova *et al.*, 2006). Também há rútilo no pigmento branco, como evidenciado pela presença de bandas Raman características deste polimorfo de  $\text{TiO}_2$ , a  $442$  e  $605\text{ cm}^{-1}$  (Casanova Municchia *et al.*, 2016; Burgio & Clark, 2001; Clark *et al.*, 2007; Sendova *et al.*, 2005).

No entanto, há que ter em consideração que a ilite é um dispersor Raman muito fraco, pelo que esta técnica não possui sensibilidade a este material. Por outro lado, ambos os minerais, anátase e rútilo, são muito bons dispersores Raman e tendem a superar o espectro da ilite várias ordens de grandeza. Anteriormente já foi relatado que a presença de anátase pode mascarar as bandas Raman de minerais de argila devido às intensas bandas Raman dadas pelas ligações Ti-O fortemente covalentes (Striova *et al.*, 2006).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 127** - Espectro de Raman do pigmento branco (amostra DGA 2193) atribuído a ■ anátase e ■ rútilo.

Alguns autores investigaram a composição de pigmentos brancos usados em cerâmica antiga decorada e concluíram que para o revestimento branco foi utilizada apenas anátase e propunham a possibilidade de aplicação do revestimento após a queima porque a anátase se transformaria em rútilo a temperaturas mais elevadas (Zuo *et al.*, 1999). Por outro lado, a análise de pigmentos brancos na cerâmica pré-colombiana de estucado mostram que a anátase não foi usada por si só como pigmento, mas está presente como uma impureza na argila branca usada como pigmento (Casanova Municchia *et al.*, 2016).

No caso do pigmento do sítio arqueológico de Garvão, a presença de anátase natural e rútilo no pigmento branco foi detetada através da análise Raman, mas o conteúdo de Ti obtido por FRX portátil e SEM-EDS é baixo e, portanto, insuficiente para justificar a cor branca. Como apenas pequenas quantidades de anátase e rútilo foram detetadas no pigmento branco, estes minerais não devem ser responsáveis pela cor branca conferida ao pigmento em questão. A sua presença deve ser atribuída a uma impureza mineralógica no pigmento branco, estando presentes apenas por fazerem parte da composição da matéria-prima da argila. De facto, a anátase e o rútilo, são as formas cristalinas mais comuns de  $\text{TiO}_2$ , ocorrem na natureza como minerais (Burgio & Clark, 2001) e podem permanecer como fases residuais em argilas (Clark *et al.*, 2007; Striova *et al.*, 2006). Portanto, tendo em consideração os resultados, no Depósito votivo de Garvão da II Idade do Ferro, a ilite foi o pigmento branco usado. Esta afirmação é baseada nos dados  $\mu\text{DRX}$  e no enriquecimento deste pigmento em K detetado por FRX portátil e SEM-EDS. As argilas,

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

como a ilite, são partículas minerais de granulometria muito fina, constituintes de rochas sedimentares comuns, com cor geralmente branca. A sua granulometria naturalmente fina permite uma boa dispersão na superfície e tem como vantagem o facto de ser praticamente inerte a nível químico. Este pigmento bastante singular pode ser encontrado em rochas metamórficas de baixo grau que são comuns na geologia do Sul de Portugal. Isso parece indicar uma sociedade bastante isolada sem acesso a matérias-primas mais eficientes para serem usadas como pigmentos brancos. Deve ser sublinhado que as fontes de carbonatos podem ser encontradas a menos de 100 km e que a caulinite é um mineral comum no norte de Portugal, associada à alteração de granitos ou a pequenos depósitos sedimentares.

### 6.2.4. Discussão

A combinação de várias técnicas analíticas complementares mostrou ser essencial para investigar a composição mineralógica e química dos pigmentos utilizados para decorar os artefactos de cerâmica do Depósito Votivo de Garvão da II Idade do Ferro. A  $\mu$ DRX e a espectroscopia de Raman juntamente com PV-SEM-EDS e FRX portátil mostraram um grande potencial para o estudo de pigmentos, para a sua identificação e, portanto, para entender a tecnologia utilizada em contextos históricos antigos, nomeadamente no caso de Garvão durante a Idade do Ferro Ibérica. A aplicação destas técnicas contribuiu também para a obtenção de conhecimento sobre a seleção de argila usada no exterior da peça. A seleção de uma argila diferente para a pasta e para a camada de engobe e/ou pintura pode ser interpretada como um avanço tecnológico e a comparação entre as duas subunidades revelou-se essencial (Shoval *et al.*, 2006).

De referir ainda que, a verdadeira cor do pigmento, por vezes é difícil de identificar, nomeadamente no pigmento vermelho/acastanhado de coloração mais escura, pois as condições de meteorização também poderão ter afetado a superfície dos fragmentos/peças.

A presença de hematite, argila e quartzo identificados pela  $\mu$ DRX e espectroscopia de Raman, e a abundância de ferro detetada principalmente por SEM-EDS, mas também por FRX *in situ*, são fortes evidências de que a cor vermelha foi obtida usando pigmentos do tipo ocre. A presença de hematite sugere condições de oxidação durante a cozedura. O escurecimento do vermelho foi obtido adicionando compostos de Mn, acidentalmente ou

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

intencionalmente, e não foi, portanto, um efeito de uma atmosfera redutora durante o processo de cozedura. O uso de uma mistura de óxidos de Fe e Mn em colorações vermelhas e acastanhadas mais escuras já foi referido por alguns autores (Rousaki *et al.*, 2015; Geil *et al.*, 2013; Attaelmanan & Yousif, 2012). Os autores Attaelmanan & Yousif (2012) referem o uso de uma mistura de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn na decoração a castanho escuro de fragmentos de cerâmica de Mleiha, Emirados Árabes Unidos. Esta mistura natural, designada de úmbria, é estável e tem sido usada ao longo da história, permitindo a obtenção de tons terra, do creme ao castanho, dependendo a cor da mesma da quantidade de compostos de ferro e de manganês (Attaelmanan & Yousif, 2012).

A identificação de compostos contendo Mn, por difração de raios-X, é problemática devido à sua natureza amorfa. Neste caso de estudo, as análises de  $\mu$ DRX realizadas na decoração a preto não revelaram a presença de compostos de manganês. Por outro lado, a combinação de FRX portátil e SEM-EDS com espectroscopia de Raman permitiu identificar a presença de compostos de tipo pirolusite ( $MnO_2$ ) como fase amorfa nas decorações pretas. A combinação destas técnicas é, portanto, importante para superar as dificuldades que normalmente são encontradas na análise de compostos que contêm Mn, mais especificamente nos pigmentos de cor preta e castanha. A combinação de todas as técnicas mostrou também a presença de aluminossilicatos, quartzo, albite e óxidos de ferro (hematite e magnetite) como contaminantes no pigmento preto.

A FRX portátil é incapaz de fornecer uma assinatura química do pigmento branco e é ineficiente na distinção do pigmento relativamente ao substrato da cerâmica, e a  $\mu$ Raman não identificou nenhuma fase cromófora. Por outro lado, a análise SEM-EDS mostrou que esta cor é conseguida por aplicação de um material de argila branca. A abundância de K, Al, e Si torna ilite uma escolha muito provável. Esta hipótese foi confirmada por  $\mu$ DRX.

De salientar que, o uso de uma única técnica, como a espectroscopia de Raman, pode identificar erroneamente o pigmento branco como anátase ou rútilo.

A tecnologia envolvida na aplicação de pigmentos em cerâmica arqueológica é um dos aspetos mais interessantes do processamento cerâmico antigo. Este estudo permitiu verificar que a aplicação de pinturas na superfície dos vasos foi realizada no final da fase de secagem, antes da cozedura conforme mostram os dados de microscopia da secção transversal. Os resultados obtidos revelaram que estas cerâmicas atingiram temperaturas máximas de cozedura abaixo de cerca de 950 °C, sob condições de oxidação. A presença

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

muito residual de magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) no pigmento de cor vermelha, à base de hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), indica condições de cozedura oxidante e indiciam que a temperatura de cozedura não seria alta o suficiente para converter hematite em magnetite, o que deveria acontecer a 950-1250°C (Zuo *et al.*, 1999). O principal contributo da pirolusite ( $\text{MnO}_2$ ) para o pigmento preto valida também as condições de cozedura em atmosfera oxidante. A presença do mineral de argila ilite como pigmento branco, e a ausência de cristobalite e mulite indicam uma temperatura de combustão abaixo de 1000°C. Na verdade, a essa temperatura, espera-se que todos os filossilicatos, incluindo a moscovite, sejam perdidos e seja formada a espinela, seguida de mulite e cristobalite (El Ouahabi *et al.*, 2015).

A matéria-prima usada como pigmento vermelho corresponde a óxidos de ferro de ocre locais, provavelmente associados a meteorização de minerais de sulfuretos ou a depósitos de argila rica em ferro. Para o pigmento preto, as matérias-primas utilizadas possuem óxidos de ferro e manganês. Este tipo de materiais ocorre sob a forma de jazigos minerais exalativos próximos associados a rochas vulcânicas submarinas da Faixa Piritosa Ibérica (Barriga *et al.*, 1997). No caso do pigmento branco, a fonte de matéria-prima é provavelmente uma rocha metamórfica de argila rica em ilite. Portanto, todos os pigmentos podem ser encontrados perto do centro religioso de Garvão e isso sugere uma produção regional das ofertas decoradas que foram estudadas e avaliadas. Os oleiros usaram matérias-primas locais, compatíveis com a geologia regional e o estudo arqueológico, parece demonstrar que a sociedade que produziu cerâmicas pintadas tinha acesso limitado a longas rotas comerciais.

Os resultados deste estudo, relativos aos pigmentos usados na pintura das cerâmicas a torno do Depósito Votivo de Garvão, foram recentemente publicados (Lúcia Rosado *et al.*, 2018) e encontram-se apresentados no anexo H.

### 6.2.5. Bibliografia

Akyuz, S., Akyuz, T., Basaran, S., Bolcal, C. & Gulec, A. (2008) Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. *Vibrational Spectroscopy* 48, pp. 276-280.

Attaelmanan, A.G. & Yousif, E.A. (2012) EDXRF analysis of pigment used for the decoration of Mleiha pottery. *Journal of Archaeological Science* 39, pp. 2231-2237.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Ayora-Cañada, M.J., Domínguez-Arranz, A. & Dominguez-Vidal, A. (2011) Raman Microspectroscopic study of Iberian pottery from the La Vispesa archaeological site, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 43, pp. 317-322.

Barriga, F.J.A.S, Carvalho, D. & Ribeiro, A. (1997) Introduction to the Iberian Pyrite Belt. *In: Barriga F.J.A.S., Carvalho D. (Eds.) Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt, Society of Economic Geologists Guidebooks series 27*, pp. 1-20.

Batista, M.J.; Abreu, M.M. & Serrano-Pinto, M. (2007) Biogeochemistry in Neves Corvo mining region, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Journal of Geochemical Exploitation* 92, pp. 159-176.

Beirão, C.M., Tavares, C., Soares, J., Varela, M & Varela R. (1985) Depósito votivo da II Idade do Ferro de Garvão. *Notícia da primeira campanha de escavações. O Arqueólogo Português* 3, pp. 45-136.

Berrocal-Rangel, L. (2005) The Celts of the Southwestern Iberian Peninsula. *e-Keltoi* 6, pp. 481-496.

Buciuman, F., Patcas, F., Graciun, R. & Zahn, D.R.T. (1999) Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides. *Phys. Chem. Phys.* 1, pp. 185-190.

Burgio, L. & Clark, R.J.H. (2001) Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta, Part A* 57, pp. 1491-1521.

Buzgar, N., Ionut, A., Apopei & Buzatu, A. (2013) Characterization and source of Cucuteni black pigment (Romania): vibrational spectrometry and XRD study. *Journal of Archaeological Science* 40, pp. 2128-2135.

Casanova Municchia A, Micheli M, Ricci MA, Toledo M, Bellatreccia F, Mastro SL, & Sodo A. (2016) Raman, SEM-EDS and XRPD investigations on pre-Columbian Central America “estucado” pottery. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 156, pp. 47-53.

Centeno, S.A., Williams, V.I., Little, N.C. & Speakman, R.J. (2012) Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF. *Vibrational Spectroscopy* 58, pp.119-124.

Clark, R.J.H., Wang, Q. & Correia, A. (2007) Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China. *Journal of Archaeological Science* 34, pp. 1787-1793.

Clark, R.J.H. & Curri, M.L. (1998) The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments. *Journal of Molecular Structure* 440, pp. 105-111.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Constantinescu, B., Bugois, R., Pantos, E. & Popovici, D. (2007) Phase and chemical composition analysis of pigments used in Cucuteni Neolithic painted ceramics. *Documenta Praehistorica XXXIV*, pp. 281-288.

Domingo, I., García-Borja, P. & Roldán, C. (2012) Identification, processing and use of red pigments (hematite and cinnabar) in the Valencian early Neolithic (Spain). *Archaeometry* 54 (5), pp. 868–892. doi: 10.1111/j.1475-4754.2011.00650.x

Eerkens, J.W., Barfod, G. H., Vaughn, K.J., Williams, P. R. & Lesher, C. E. (2014) Iron isotope analysis of red and black pigments on pottery in Nasca, Peru. *Archaeol. Anthropol. Sci.* 6, pp. 241–254. doi: 10.1007/s12520-013-0151-6

El Ouahabi, M., Daoudi, L., Hatert, F. & Fagel, N. (2015) Modified mineral phases during clay ceramic firing. *Clays and Clay Minerals* 63 (5), pp. 404–413.

Faria, D.L.A. & Lopes, F.N., 2007. Heated goethite and natural haematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy* 45, pp. 117-121.

Freire, E., Acevedo, V., Halac, E. B., Polla, G., López, M. & Reinoso, M. (2016) X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of white decorations on tricolored ceramics from Northwestern Argentina. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 157, pp. 182–185.

Geil, E.C., LeBlanc, S.A., Dale, D.S., & Thorne, R.E. (2013) Application of X-ray fluorescence imaging to ceramics from the American Southwest. *Journal of Archaeological Science* 40, pp. 4780-4784.

Gil, M., Carvalho, M.L., Seruya, A., Candeias, A.E., Mirão, J. & Quiralt, I. (2007) Yellow and red earth pigments from southern Portugal: Elemental composition and characterization by XRF and XRD. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 580, pp. 728-731.

Goodall, R.A., Hall, J., Edwards, H.G.M., Sharer, R.J., Viel, R. & Fredericks, P.M. (2007) Raman microprobe analysis of stucco samples from the buildings of Maya Classic Copan. *Journal of Archaeological Science* 34, pp. 666-673.

Goodall, R.A., Hall, J., Viel, R. & Fredericks, P.M. (2009) A spectroscopic investigation of pigment and ceramic samples from Copán, Honduras. *Archaeometry* 51, pp. 95-109.

Iordanidis, A. & Garcia-Guinéa, J. (2011) A preliminary investigation of black, brown and red coloured potsherds from ancient Upper Macedonia, Northern Greece. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 11 (1), pp. 85-97.

Jadot, E., Schiavon, N. & Manso, M. (2016) The ceramics of Malpaís of Zacapu, Michoacán, Mexico, during the Early and Middle Postclassic periods (900–1450 AD): Micro-chemical characterization of surface paintings. *Spectrochimica Acta Part B* 119, pp. 10–16.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

- Jin, P., Wang, T., Ma, M., Yang, X., Zhu, J., Nan, P. & Wang, S. (2012) Research on the pigments from painted ceramics excavated from the YangQiaopan tombs of the Late Han Dynasty (48BC-AD25) *Archaeometry* 54 (6), pp. 1040–1059. doi: 10.1111/j.1475-4754.2012.00665.x
- Julien, C., Massot, M., Rangan, S., Lemal, M. & Guyomard, D. (2002) Study of structural defects in  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 33, pp. 223-228.
- Liou, Y.S. (2015) Multi-technique study of archaeological cordmarked wares decorated with red coatings from Taiwan. *J. Raman Spectrosc.* 46, pp. 133–140.
- Marengo, E., Aceto, M., Robotti, E., Liparota, M.C., Bobba, M. & Pantò, G. (2005) Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP\_MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools. *Analytica Chimica Acta* 537, pp. 359-375.
- Mastrotheodoros, G., Beltsios, K. G., Zacharias, N., Aravantinos, V. & Kalliga, K. (2013) Decorated archaic pottery from the Sanctuary at Thebes: a materials, technology and provenance study. *Archaeometry* 55 (5), pp. 806–824. doi: 10.1111/j.1475-4754.2012.00705.x
- Mazzocchin, G.A., Agnoli, F. & Colpo, I. (2003) Investigation of roman age pigments found on pottery fragments. *Analytica Chimica Acta* 478, pp. 147-161.
- Navrotsky, A., Maizena, L. & Majzlan, J. (2008) Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science* 319, pp. 1635-1638.
- Osorio, F. Espinosa, M.F. & Bracchitta, D. (2014) Micro-Raman spectroscopy of decorated pottery of the Diaguita culture from IV region, Chile (9<sup>TH</sup>-15<sup>TH</sup> century AD). *J. Chil. Chem. Soc.* 59 (3), pp. 2619-2621.
- Papadopoulou, D., Sakalis, A., Merousis, N. & Tsirliganis, N.C. (2007) Study of decorated archeological ceramics by micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 580, pp.743-746.
- Parras, D., Vandenabeele, P., Sánchez, A., Montejo, M., Moens, L. & Ramos, N. (2009) Micro-Raman spectroscopy of decorated pottery from the Iberian archaeological site of Puente Tablas (Jaén, Spain, 7th-4th century B.C.). *Journal of Raman Spectroscopy* 41, pp. 68-73.
- Parras-Guijarro, D., Montejo-Gámez, Ramos-Martos, N. & Sánchez, A. (2006) Analysis of pigments and coverings by X-ray diffraction (XRD) and micro Raman (MRS) in the cemetery of Tutugi (Galera, Granada, Spain and the settlement convent 2 (Montemayor, Córdoba, Spain). *Spectrochimica Acta Part A* 6, pp. 1133-1141.
- Pérez, J.M. & Esteve-Tébar, R. (2004) Pigment identification in Greek pottery by Raman microspectroscopy. *Archeometry* 46, pp. 607-614.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

- Puente, V., Desimore, P. M., Tomba, J. P. and López, J. M. P. (2017) Compositional variability of pigments of Belén-style prehispanic ceramics from El Bolsón Valley, Catamarca Province, Argentina. *Journal of Archaeological Science: Reports* 12, pp. 553–560.
- Rousaki, A., Bellelli, C., Calatayud, M.C., Alsazabal, V., Custo, G., Moens, L., Vandenaabeele, P. & Vázquez, C. (2015) Micro-Raman analysis of pigments from hunter-gatherer archaeological sites of North Patagonia (Argentina). *J. Raman Spectrosc.* 46, pp. 1016–1024
- Sendova, M., Zhelyaskov, V., Scalera, M. and Ramsey, M. (2005) Micro-Raman spectroscopic study of pottery fragments from the Lapatsa Tomb, Cyprus, ca 2500 BC. *Journal of Raman Spectroscopy* 36, pp. 829-833.
- Schiavon, N., Candeias, A., Ferreira, T., Da Conceição Lopes, M., Carneiro, A., Calligaro, T., Mirao, J.P. (2012) A combined multi-analytical approach for the study of Roman Glass from Southwest Iberia: Synchrotron  $\mu$ -XRF, external-PIXE/PIGE and VP-BSEM-EDS., *Archaeometry* 54 (6), pp. 974–996.
- Shoval, S., Beck, P. & Yadin, E. (2006) The ceramic technology used in the manufactures of Iron Age pottery from Galilee. *in: Maggetti, M. & Messiga, B. (eds.). Geomaterials in Cultural Geological Society, London, Special Publications, 257, pp. 101-117.*
- Striova, J., Lofrumento, C., Zoppi, A. & Castellucci, E.M. (2006) Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 37, pp. 1139-1145.
- Zuo, J., Xu, C., Wang, C. & Zhang, Y. (1999) Identification of the pigment in painted pottery from the Xishan site by Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 30, pp. 1053-1055.

### 6.3. Caracterização dos resíduos orgânicos nas cerâmicas do Depósito Votivo de Garvão

Tendo sido Garvão um importante local de culto, na II Idade do Ferro, na proximidade terá existido um santuário. Os recipientes ali depositados, enquanto oferendas à divindade de culto, poderão ter contido e/ou ter estado em contacto com diversos materiais que importa conhecer, tendo-se para isso recorrido ao estudo dos resíduos orgânicos presentes em alguns dos recipientes do Depósito de Garvão. Os vasos cerâmicos recolhidos não apresentam vidrado, possuem, portanto, uma superfície porosa pelo que os resíduos dos produtos líquidos ou viscosos contidos nos mesmos poderão ter sido absorvidos na matriz cerâmica e ter sobrevivido à degradação. Vários estudos têm demonstrado que os vasos cerâmicos absorvem quantidades substanciais de resíduos orgânicos provenientes dos produtos processados e/ou armazenados neles durante o seu uso (Heron & Evershed, 1993; Roffet-Salque *et al.*, 2017), e que esses resíduos podem apresentar a assinatura química desses produtos.

A identificação de compostos químicos em resíduos orgânicos presentes em cerâmicas arqueológicas permite assim a identificação dos produtos alimentares ou outro tipo de materiais que possam ter estado em contacto com estes artefactos e que servem, portanto, como biomarcadores. O conceito de biomarcador arqueológico tenta relacionar a presença de compostos químicos, em organismos que se sabe terem sido utilizados no passado, com a sua distribuição nas amostras arqueológicas (Evershed *et al.*, 1997). A presente investigação centra-se, portanto, no uso de estruturas moleculares (biomarcadores), analisando a sua presença e distribuição, para avaliar a natureza e a origem dos produtos associados a diversas atividades económicas e práticas associadas aos povos que as utilizaram. Neste caso concreto, a análise dos conteúdos das cerâmicas de Garvão pode ser útil na obtenção de novos dados sobre as tradições culturais durante a II Idade do Ferro no Sudoeste Peninsular.

No entanto, é importante ter em conta que, ao longo do tempo, o recipiente pode mudar de função e sofrer transformações devido ao seu uso. A sua coloração e grau de dureza poderá mudar (por exemplo, se o recipiente for submetido a variações térmicas repetidas e/ou intensas), a superfície poderá sofrer deterioração devido a limpezas às quais possa ser submetido, o grau de porosidade poderá também diminuir (por exemplo, se o

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

recipiente for constantemente utilizado com substâncias gordurosas) e por outro lado a sua resistência poderá também diminuir se estiver sujeito a níveis de humidade elevados que modificarão as propriedades físicas. Portanto, há ainda que ter em consideração que durante as várias fases da vida útil dos recipientes cerâmicos pode ocorrer contaminação por diversas formas, incluindo durante a deposição, escavação, armazenamento, processamento e análise. Por outro lado, a lavagem do material após a escavação pode levar à perda de componentes solúveis dos resíduos orgânicos. Durante o armazenamento dos materiais pode ainda ocorrer a sua contaminação com plastificantes, por exemplo ao colocar as peças cerâmicas em sacos de plástico durante largos períodos de tempo. Este tipo de contaminação também pode decorrer do uso de tampas plásticas dos frascos usados no decorrer da análise, sendo frequentemente detetada a presença de ésteres do ácido ftálico com origem nestas fontes (Craig, 2002). De modo a minimizar a influência de contaminantes foram tomadas algumas precauções, nomeadamente o manuseamento dos materiais usando sempre luvas de látex e a remoção da superfície externa dos fragmentos em análise.

A preservação de resíduos orgânicos na arqueologia depende das condições do sítio arqueológico, incluindo, temperatura, teor em água, pH e condições redox dos solos (Evershed, 2008). Por exemplo, a perda de componentes moleculares pequenos, tais como ácidos gordos de cadeia curta, pode resultar da lixiviação por águas subterrâneas presentes no ambiente de enterramento (Regert *et al.*, 1998).

O conhecimento da composição dos componentes orgânicos presentes no artefacto cerâmico, conjuntamente com informações sobre as possíveis alterações que terão sofrido esses compostos decorrentes do processamento dos produtos e/ou enterramento do artefacto, permitem uma adequada aplicação do conceito de biomarcador arqueológico, favorecendo o seu contexto interpretativo (Evershed, 2008).

A seleção das amostras para análises por GC-MS foi efetuada com base na sua forma, de modo a caracterizar grupos de amostras representativas de várias tipologias de cerâmica elaborada manualmente. Foram ainda analisadas algumas amostras sem forma conhecida, mas que, por corresponderem a fragmentos de fundo, têm uma maior probabilidade de terem estado em contacto com algum produto líquido ou viscoso durante um período de tempo mais alargado, favorecendo assim a sua infiltração na cerâmica.

Na investigação dos resíduos orgânicos presentes nas peças arqueológicas de Garvão, com o intuito de detetar compostos químicos que possibilitam a identificação dos

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

produtos alimentares que possam ter estado em contacto com as cerâmicas, foram aplicados dois métodos de extração (descritos no procedimento experimental, capítulo 5). O método denominado de extração clorofórmio:metanol (método 1) (Mukherjee *et al.*, 2008) envolve a utilização de uma mistura de solventes (clorofórmio:metanol, 2:1, v/v), particularmente eficiente para a extração dos componentes lipídicos e outros compostos não polares, tais como esteróis, álcoois de cadeia longa e alcanos. Os compostos ligeiramente mais polares, como ácidos gordos insaturados e produtos da sua degradação (diácidos e hidroxiácidos), são mais difíceis de extrair com esta metodologia porque estes compostos formam interações mais fortes com os componentes cerâmicos. O método de metanol acidificado, referido como método 2 (Correa-Ascencio & Evershed, 2014) é mais agressivo, tendo a capacidade de extrair aqueles compostos que estejam mais fortemente ligados à matriz cerâmica. A utilização de ácido promove a hidrólise de todos os ésteres presentes na amostra, originando perda de informação que poderia ser importante para a identificação de alguns produtos. No entanto, a utilização das duas metodologias de extração na mesma amostra permite maximizar a informação obtida, através do número de compostos que vai ser possível extrair, sem que seja perdida a informação relativa aos ésteres presentes na matriz cerâmica. Em relação aos dois procedimentos usados, o método do metanol acidificado (método 2) além de ser mais moroso envolve um maior número de passos sendo mais suscetível de ocorrer contaminação.

Na Tabela 6.13 é apresentada a lista das amostras das quais foi possível extrair um resíduo orgânico o qual, após análise por GC-MS, permitiu retirar algumas conclusões sobre os conteúdos das respetivas cerâmicas. O método 2, metanol acidificado, foi aplicado apenas a algumas das amostras, nomeadamente às amostras para as quais o método 1 forneceu resultados mais relevantes. Os compostos identificados em cada uma das amostras encontra-se no Anexo E.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

**Tabela 6. 13** - Lista de amostras de cerâmica manual submetidas a extração usando dois métodos distintos e análise de GC-MS.

Tipologia	Amostra/DGA	Método 1	Método 2
Copos	105	+	
	122	+	
	1313	+	+
	1351	+	+
	1372	+	+
	1447	+	
Bases	3074	+	
	3078	+	
	3080	+	
	3084	+	
Contentores	1442	+	+
	1445	+	+
	1866	+	+
	1887	+	+
	1894	+	
	1902	+	
	1905	+	+
1906	+		
Taças	1314	+	+
	1439	+	+
Urnas	1307	+	
	1362	+	+
	1367	+	+
	1453	+	
	1460	+	
	1465	+	+
	1593	+	+
	1610	+	+
Queimadores	506	+	
	1421	+	+
	1436	+	+
	1455	+	+
	1558	+	
	1560	+	
	1561	+	+
	1591	+	+
	1598	+	
	3082	+	+

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

### 6.3.1. Cera de abelha

A composição química da cera de abelha presente em cerâmicas arqueológicas pode ser complexa e poderá encontrar-se intacta ou alterada em comparação com a sua composição química original (Dudd *et al.*, 1998), já que pode ocorrer modificação de componentes de cera de abelha durante o uso dos recipientes e/ou durante o seu enterramento (Mayyas *et al.*, 2010).

O motivo da presença de cera de abelha nos objetos cerâmicos não é por vezes óbvia, e apesar de existir a possibilidade de algumas das cerâmicas terem sido utilizadas no processamento da cera e do mel, o uso relativamente frequente da cera parece estar mais relacionado com a impermeabilização da pasta cerâmica. Existem também registos da utilização da cera enquanto iluminante (Heron & Evershed, 1993; Evershed *et al.*, 1997; Namdar *et al.*, 2009; Bonaduce & Colombini, 2004).

A presença de cera de abelha em diversos materiais arqueológicos cerâmicos é reportada em vários estudos, tendo sido detetada em lâmpadas de cerâmica da cultura Minoica em Creta (Grécia) (Evershed *et al.*, 1997); em vasos cerâmicos em forma de cone, característicos do Calcolítico, da Jordânia e Israel (Namdar *et al.*, 2009); e noutras tipologias cerâmicas Neolíticas e Romanas (Heron *et al.*, 1994; Kimpe *et al.*, 2002; Regert *et al.*, 2001; Salque *et al.*, 2013), demonstrando a sua importância durante a antiguidade. A presença de resíduos, alguns identificáveis como provenientes de cera de abelha em vasos de cerâmica da Antiga Grécia, evidencia o uso desses vasos como colmeias (Evershed *et al.*, 2003).

Os constituintes mais abundantes de cera de abelha são os monoésteres, sendo estes maioritariamente constituídos por ésteres do ácido palmítico (C16:0) com álcoois saturados de cadeia longa, com 38 a 52 átomos de carbono, e por ésteres do ácido oleico (C18:1) com álcoois saturados, com 46 a 54 átomos de carbono. Os hidroxiésteres constituem outro grupo importante de monoésteres presentes na cera de abelha e são constituídos por ésteres de álcoois de cadeia longa esterificados com um hidroxiácido, principalmente o ácido 15-hidroxipalmítico, ou por ésteres do ácido palmítico com o grupo álcool primário de dióis (Garnier *et al.*, 2002; Copley *et al.*, 2005). A cera de abelha contém tipicamente grandes quantidades de hidrocarbonetos, quase 20% dos lípidos totais (Kimpe *et al.*, 2002), com cadeias lineares de número ímpar de átomos de carbono (C23-C31), sendo o n-alcano, C27, o mais abundante (Heron *et al.*, 1994; Regert *et al.*, 2001,

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

2004; Kimpe *et al.*, 2002; Evershed *et al.*, 2003; McDuffee *et al.*, 2004; Duan & He, 2011). Os ácidos gordos de cadeia par, de C20 a C36, também são constituintes importantes da cera, sendo o ácido lignocérico (C24) o mais abundante (Garnier *et al.*, 2002; Regert *et al.*, 2001; Evershed *et al.*, 2003; Mazar *et al.*, 2008; Namdar *et al.*, 2009). Segundo alguns autores, a presença de grandes quantidades de alcanos de número ímpar e apenas quantidades insignificantes de alcanos de número par na cera de abelha moderna permite distinguir entre extratos de colmeia antiga e cera de abelha moderna (Evershed *et al.*, 2003; Mazar *et al.*, 2008). Namdar *et al.* (2007) encontraram níveis significativos de n-alcanos de número par de carbonos na cera de abelha moderna, facto que pode ser atribuído à acumulação de abelhas durante a ocupação da colmeia uma vez que o revestimento das cutículas das abelhas é rico em alcanos ímpares e pares (Namdar *et al.*, 2007; Namdar *et al.*, 2009). Existem também algumas evidências de que a cera de abelha não refinada, em particular a cera de abelha de cor escura, contém uma série de n-alcanos de números pares, C22 a C32 (Namdar *et al.*, 2007).

A cera de abelha parece ser relativamente resistente à degradação, apesar de ocorrerem algumas alterações na sua composição ao longo do tempo (Pollard & Heron, 2008). Vários estudos avaliaram variações na composição de cera de abelha, por exemplo, a perda de alcanos ou as alterações na distribuição de ésteres em relação à sua idade e ou processamento (Evershed *et al.*, 2003; Regert *et al.*, 2001). Por exemplo, o envelhecimento artificial da cera de abelha veio demonstrar que a perda de alcanos de menor peso molecular pode dever-se ao aquecimento da cera durante a sua aplicação ou à sublimação da cera ao longo dos séculos sob condições ambientais específicas que podem decorrer durante o período de enterramento (Regert *et al.*, 2001; Colombini *et al.*, 2003). Assim, nas amostras arqueológicas é comum a deteção de quantidades significativas de ácido palmítico (C16:0), ácido 15-hidroxpalmítico e de álcoois de cadeia longa (C24-C32), maioritariamente C30, derivados da saponificação dos cerídeos, assim como haver uma alteração relativa na quantidade dos alcanos detetados (Regert *et al.*, 2001; Garnier *et al.*, 2002).

### 6.3.1.1. Presença de cera de abelha nas amostras analisadas

De um modo geral, em amostras arqueológicas bem preservadas pode ser detetada a presença de vários biomarcadores de cera de abelha, nomeadamente a combinação de

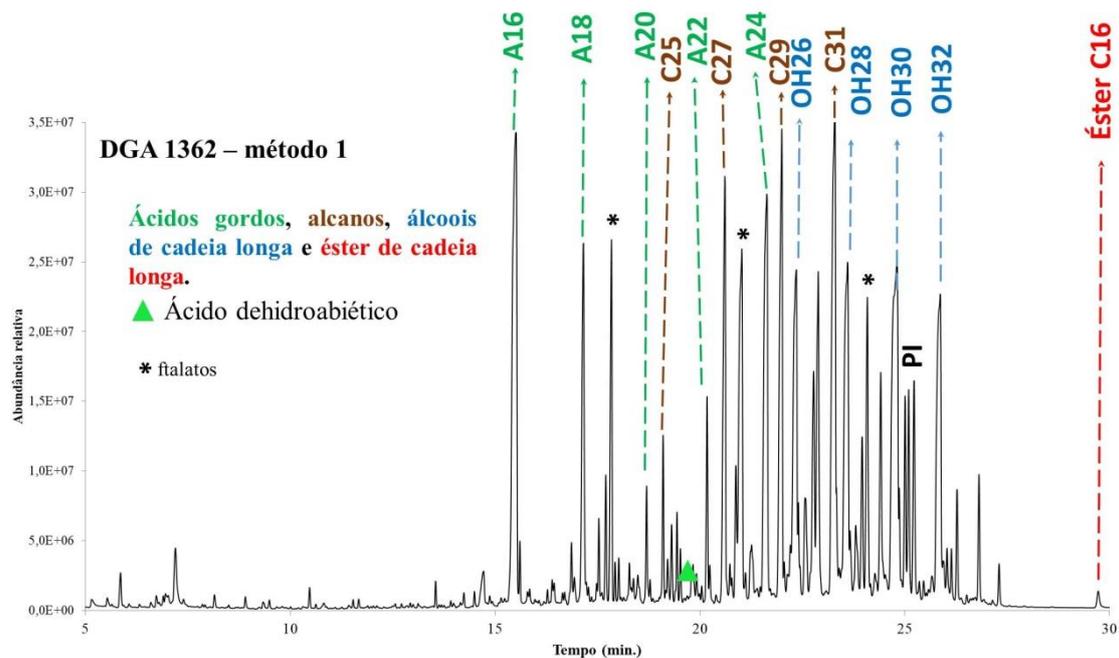
## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

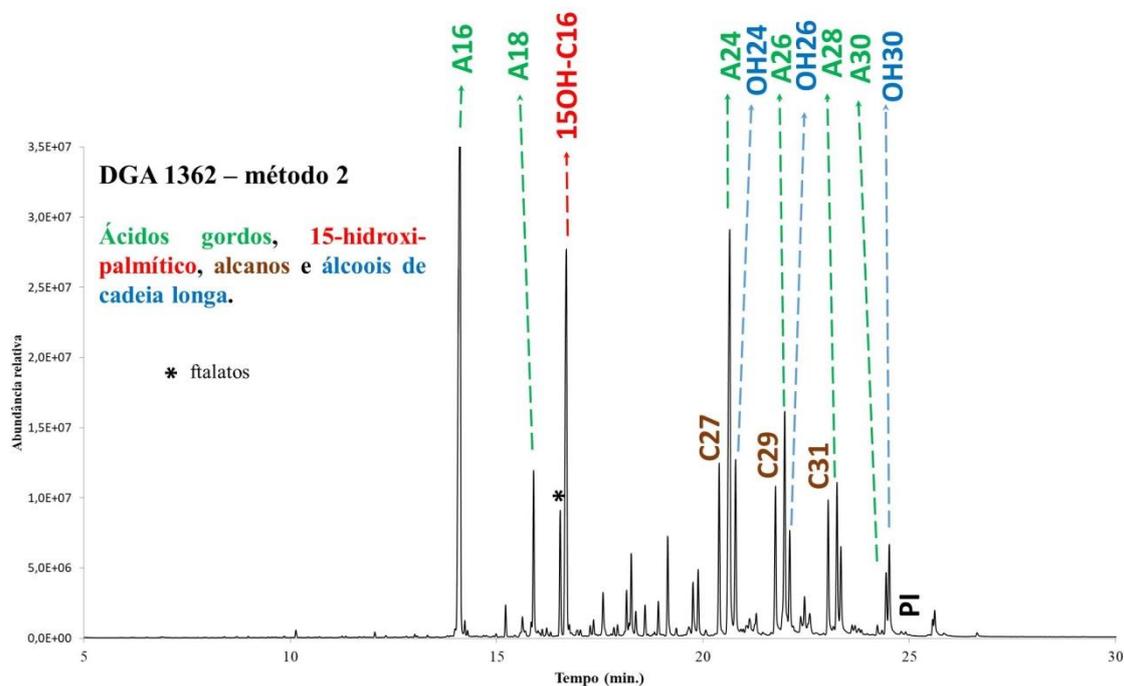
álcoois de cadeia longa, n-alcanos de cadeia ímpar, monoésteres, hidroxiésteres, ácido palmítico, 15-hidroxi-palmitico e ácido lignocérico. Nas amostras analisadas neste trabalho, a fraca presença de ésteres evidencia a relativa má preservação dos resíduos orgânicos.

As amostras correspondentes a um contentor (DGA 1887), a uma urna (DGA 1362) e a um queimador (DGA 1561) apresentam vários biomarcadores de cera de abelha degradada. A identificação dos compostos nestas amostras é apresentada nas Tabelas G.8-G.10 do Anexo G. Tomando como exemplo a urna, amostra DGA 1362, apresenta-se nas Figuras 6.128 e 6.129 o perfil GC-MS obtido por extração usando os dois métodos de extração adotados. O resultado é uma mistura complexa de componentes, a eluir nos tempos de retenção mais baixos temos uma série alcanos de cadeia longa (C23-C31) com distribuição unimodal com predominância de cadeia ímpar, sendo o hentriacontano (C31) (tr=23,296 min) o alcano mais abundante, seguido pelo nonacosano (C29) (tr=21,998 min) e pelo heptacosano (C27) (tr=20,611 min), considerando os resultados do extrato obtido pelo método 1. Eluindo um pouco mais tarde, uma série de álcoois de cadeia longa (C24-C32), marcadores de degradação de cera de abelha, resultado da hidrólise parcial dos ésteres da cera de abelha (Regert *et al.*, 2001; Garnier *et al.*, 2002), sendo o hexacosanol (C26) (tr=22,354 min) e o octacosanol (C28) (tr=23,606 min) os principais componentes. Estes compostos estão presentes em pequenas quantidades no material moderno, mas no caso de cera de abelha arqueológica exposta a degradações hidrolíticas tornam-se frequentemente os seus componentes principais (Evershed *et al.*, 1997; Regert *et al.*, 2001). A eluir a tempo de retenção maior (tr=29,723 min) foi detetado um éster de ácido palmítico (C40), hexadecanoato de tetracosilo, observado apenas aquando da aplicação do processo de extração correspondente ao método 1. Além disso, o alto teor de ácido palmítico (tr=15,500 min), em conjunto com o ácido esteárico (tr=17,152 min) e com o ácido tetracontanóico (lignocérico) (tr=21,629 min), ácido gordo de cadeia longa mais abundante, constitui o perfil característico de ácidos gordos de cera de abelha permitindo confirmar a presença de cera de abelha nesta amostra. Os ácidos hidroxílicos não são frequentemente detetados nos resíduos arqueológicos porque estes são facilmente lixiviados durante o enterramento. Nesta amostra foi detetada a presença do ácido 15-hidroxi-hexadecanóico (tr=16,621 min), composto biomarcador de cera de abelha, utilizando a extração metanol acidificado (método 2).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 128** - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1362 (urna), obtido por extração clorofórmio:metanol (método1).



**Figura 6. 129** - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1362 (urna), obtido por extração metanol acidificado (método 2).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Na amostra DGA 1887, contentor, foi detetado o ácido-15-hidroxi-hexadecanóico (tr=16,593 min, método2), biomarcador arqueológico de cera de abelha. A presença deste composto conjuntamente com a presença de ácido lignocérico; alcanos (número ímpar de carbonos) e álcoois de cadeia longa em níveis muito elevados; uma quantidade significativa de ácido palmítico, com C16:0>C18:0; e ainda a presença de éster de cadeia longa do ácido palmítico, confirmam a presença nesta amostra de cera de abelha.

Nas duas amostras anteriormente referidas (DGA 1362 e DGA 1887) a possibilidade de que os alcanos presentes sejam também derivados de ceras de plantas não deve ser excluída, apesar de não terem sido encontrados biomarcadores específicos para um óleo vegetal. O perfil de GC-MS obtido nas amostras DGA 1362 e DGA 1887 parece dever-se à presença de cera de abelha, mas a presença de ácido dehidroabiético (tr=18,120 min, método1) nas duas amostras indicia que estes recipientes também estiveram em contacto com resina de *Pinus* spp. (ver secção 6.3.2).

A amostra DGA 1561, que diz respeito a um queimador, apresenta uma maior quantidade de ácido esteárico relativamente ao ácido palmítico, mas a presença do ácido lignocérico e do ácido 15-hidroxi-hexadecanóico, biomarcadores de cera de abelha, além da presença de éster de cadeia longa do ácido palmítico, alcanos (número par e ímpar) e alguns álcoois de cadeia longa, indicia o contacto desta amostra com cera de abelha. Esta amostra apresenta ainda  $\beta$ -sitosterol (tr=24,503 min, método 1), o que evidencia o contacto com produtos de origem vegetal, e assim o contacto com pelo menos dois produtos distintos.

### 6.3.2. Resinas

As resinas são uma série de produtos exsudados espontaneamente por um grande número de árvores e plantas (Petit-Domínguez & Martinez-Maganto, 2010). A composição química das resinas consiste numa mistura complexa lipossolúvel de terpenóides voláteis e não voláteis, os quais podem ser afetados pelo envelhecimento (Burger *et al.*, 2009). Desde a antiguidade que as resinas terpénicas naturais e materiais resinosos foram usadas como adesivos e como agentes de revestimento e selagem. Pelas suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes algumas resinas foram também utilizadas em preparações farmacêuticas e de cosmética, e inclusive como aditivo alimentar (Assimopoulou *et al.*, 2005).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

Muitas vezes a aplicação de resinas nas cerâmicas é realizada na forma de *pitch* (pez), que consiste num material viscoso e insolúvel em água produzido, no sul da Europa, principalmente pelo aquecimento de resinas de *Pinaceae* (Font *et al.*, 2007). O principal objetivo deste processo é aumentar a capacidade selante do material, conseguido pela evaporação dos compostos terpénicos mais voláteis e a obtenção de um material mais viscoso (Colombini & Modugno, 2009; Font *et al.*, 2007; Romanus *et al.*, 2009). Em tempos antigos, culturas de várias regiões da Europa e do Mediterrâneo usaram as resinas e a madeira provenientes de bétula, pinheiro e abeto para produzir alcatrão e pez (Colombini & Modugno, 2009; Mutke *et al.*, 2012).

A resina de pinheiro é uma das resinas diterpenóides mais difundida e amplamente utilizada na antiguidade, em particular na zona Mediterrânica. Os principais compostos presentes na resina fresca de plantas da família *Pinaceae* são os ácidos diterpénicos, nomeadamente o ácido abiético e o ácido pimárico (Colombini *et al.*, 2000; Evershed *et al.*, 2001), mas nas cerâmicas arqueológicas, como consequência do envelhecimento da resina, o ácido dehidroabiético é o que mais perdura (Font *et al.*, 2007) e resulta da desidrogenação oxidante dos ácidos abietadiénicos (Pollard & Heron, 2008). O ácido dehidroabiético ocorre naturalmente em resinas coníferas, mas também pode formar-se durante o aquecimento da resina de *Pinus*, dando origem a outros compostos quando o processo de aquecimento é mantido ou se torna mais intenso (Colombini *et al.*, 2000; Regert, 2004; Regert & Rolando, 2002) (Figura 6.130).

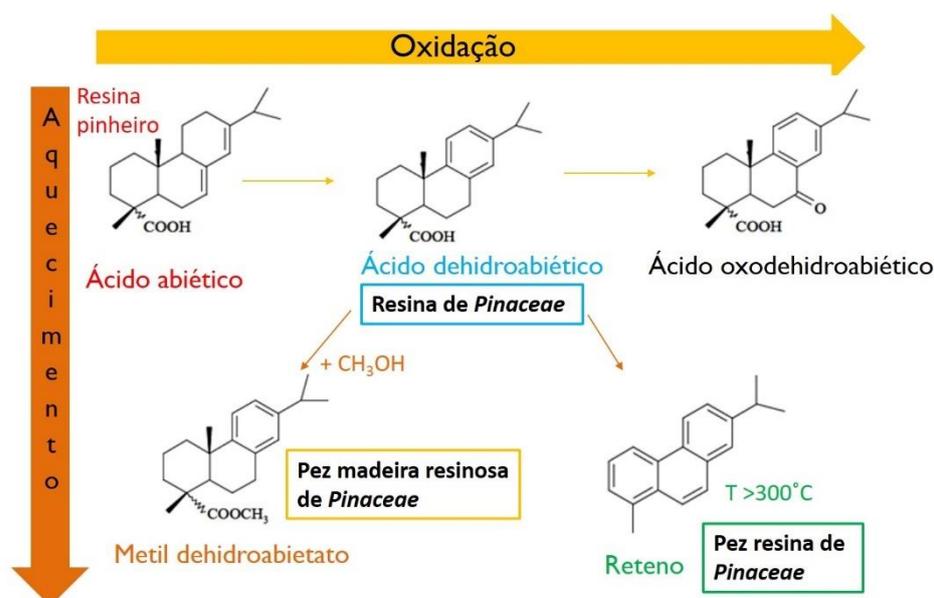


Figura 6. 130 - Reações de transformação do ácido abiético.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

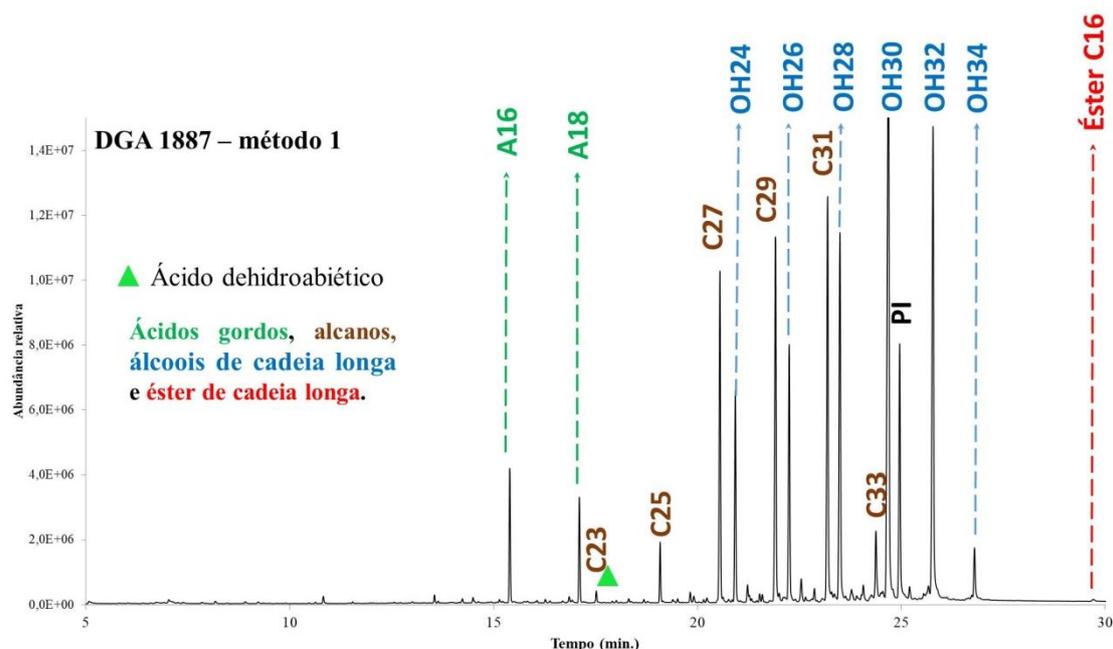
A formação de outros compostos decorre quer do aquecimento quer das condições ambientais. Por exemplo, por desidrogenação o ácido abiético (AA) pode ser convertido em ácido dehidroabiético (ADHA), a temperaturas mais elevadas ocorre a formação de reteno e no caso de aquecimento na presença de madeira ocorre a produção de metil dehidroabietato (MDHA) (Jerkovič *et al.*, 2011; Colombini *et al.*, 2003). O reconhecimento dos compostos originados pelo aquecimento de resinas naturais pode fornecer uma boa informação sobre as tecnologias envolvidas na produção do *pitch*. Por exemplo, os ésteres metílicos produzidos por aquecimento de madeira a altas temperaturas podem ser hidrolisados em ácidos livres, ocorrendo a perda por evaporação de metanol, o qual ao reagir com os ácidos diterpénicos produz o metil dehidroabietato (Colombini *et al.*, 2003; Hjulstrom *et al.*, 2006).

Geralmente, os produtos como 7-oxo-ADHA ou 7-oxo-15-hidroxi-ADHA são consequência de um processo de envelhecimento devido ao contacto com a atmosfera, resultando de reações de oxigenação. No entanto, é difícil confirmar se a presença destes compostos se deve à transformação humana como o aquecimento durante a antiguidade ou ao decaimento natural na matriz sedimentar (Regert, 2004). Desta forma, deve-se ter em consideração que os compostos identificados podem sofrer algum grau de hidrólise, oxidação ou degradação microbiana durante o período de deposição arqueológica.

### 6.3.2.1. Presença de resina nas amostras analisadas

Compostos diterpénicos como o ácido dehidroabiético e o reteno são biomarcadores típicos da oxidação de resinas de plantas da família *Pinaceae* (Font *et al.*, 2007; Colombini *et al.*, 2003; Hjulstrom *et al.*, 2006) e a sua presença foi detetada em algumas das amostras analisadas (ver exemplo na Figura 6.131). A identificação dos compostos nestas amostras é apresentada nas Tabelas G.8-G.10, no Anexo G. Em nove das amostras analisadas, de diferentes tipologias, foi identificada a presença de ácido dehidroabiético (tr=18,120 min, método 1), nomeadamente em: duas urnas (DGAs 1362 e 1367), cinco contentores (DGAs 1442, 1445, 1866, 1887 e 1906) e dois queimadores (DGAs 506 e 1455).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 131** - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1887 (contentor), obtido por extração clorofórmio:metanol (método1).

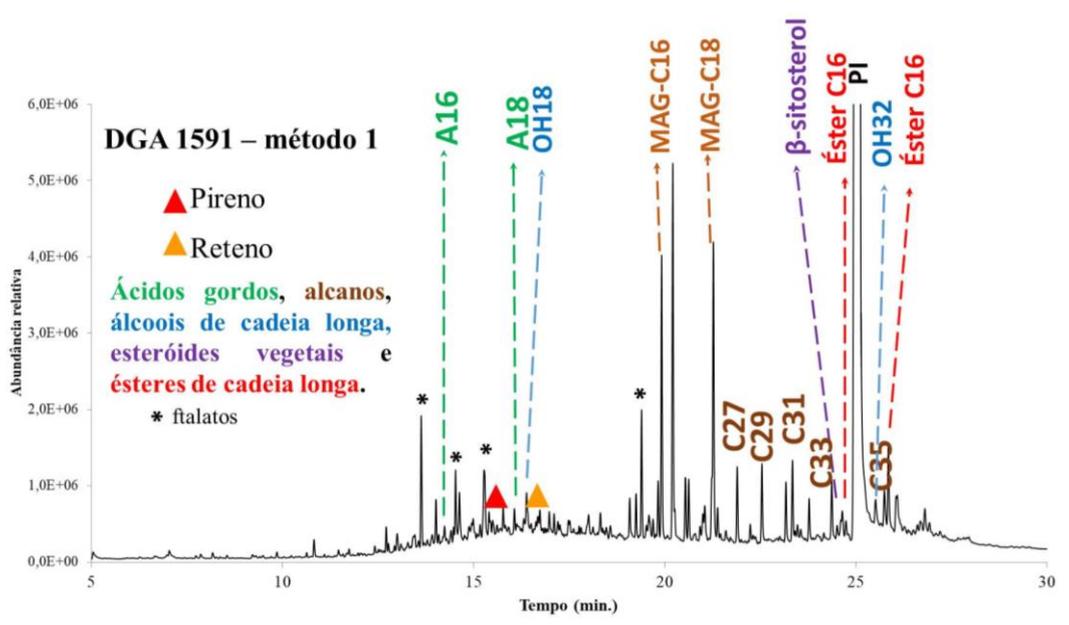
Como referido anteriormente, o ácido dehidroabiético, componente característico da resina de *Pinus spp.* envelhecida, tem origem em vários processos diagenéticos de alteração da resina por aromatização ou oxidação (Regert, 2004). A presença de ácido dehidroabiético pode ser observada nos cromatogramas correspondentes à extração pelo método 1, apresentados anteriormente nas Figuras 6.129 e 6.132 para a urna, DGA 1362, e para o contentor, DGA 1887. A fonte de resina das amostras de cerâmica do Depósito Votivo de Garvão poderá ser a espécie *Pinus spp.*, originária do norte do Mediterrâneo, uma vez que a mesma tem sido utilizada desde a pré-história por culturas antigas do Mediterrâneo (Martínez & Montero, 2004).

A presença de reteno indica tratamento térmico de alta temperatura (acima de 350°C) de resina de coníferas ou da sua madeira (Prokeš & Hložek, 2007). Foi detetada a presença de reteno ( $t_r=16,582$  min, método 1) nas amostras de uma urna (DGA 1593) e de três queimadores (DGAs 506, 1421 e 1591) indicando que estes recipientes estiveram em contacto com resina ou madeira de coníferas e que a mesma terá sido exposta a altas temperaturas. Como apenas na amostra DGA 506 foi detetada a presença de ácido dehidroabiético conjuntamente com a presença de reteno, nesta amostra a resina em causa deverá ser resina de *Pinus*, no entanto, nos restantes casos, não pode ser excluída a

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

hipótese de que a presença de reteno se deva a um processo de tratamento térmico de resina de outra planta conífera.

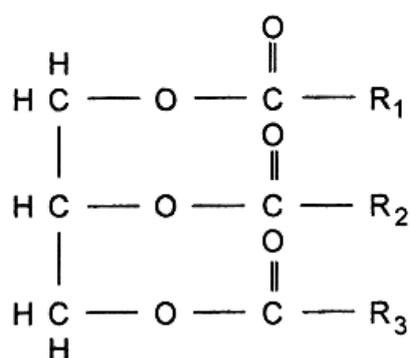
Nos extratos de resíduos de catorze amostras foi ainda identificado o pireno ( $t_r=15,607$  min, método 1), especificamente em: dois copos (DGAs 1351 e 1372), três contentores (DGAs 1445, 1866 e 1905), três urnas (DGAs 1465, 1593 e 1610) e seis queimadores (DGAs 506, 1421, 1455, 1561, 1591 e 3082). Este composto corresponde a um hidrocarboneto aromático policíclico (PAH) que se forma durante a combustão incompleta de compostos orgânicos, podendo ser um dos produtos resultantes da pirólise da madeira ou de outro tipo de material orgânico, sugerindo, portanto, a queima do conteúdo presente nestes recipientes (Prokeš & Hložek, 2007). Na Figura 6.132 apresenta-se o perfil GC-MS obtido no extrato da amostra DGA 1591, após extração pelo método 1, onde é possível observar a presença de reteno e pireno, compostos que sugerem a queima de alguma substância orgânica no interior do queimador.



**Figura 6. 132** - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1591 (queimador), obtido após extração clorofórmio:metanol (método1).

### 6.3.3. Gorduras e óleos

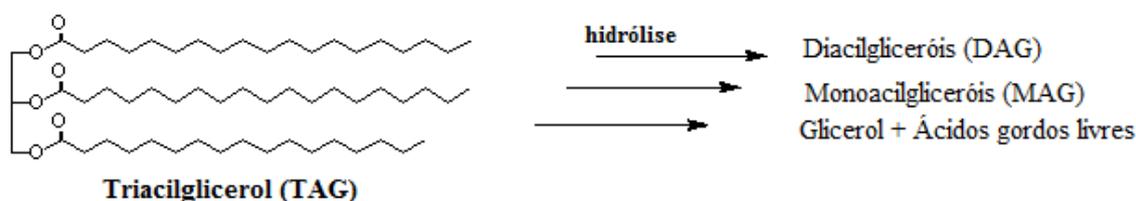
Os lípidos são compostos que estão envolvidos em diferentes processos biológicos e servem como reservas de energia tanto nos animais como nas plantas. De entre as diferentes moléculas que pertencem ao grupo de lípidos, os mais estudados são os ácidos gordos (e derivados), os fosfolípidos, as ceras e os esteroides (Christie & Han, 2010). A proporção de lípidos não saturados é diferente entre gorduras animais e óleos vegetais, sendo que os óleos contêm mais ácidos gordos insaturados do que as gorduras. Os principais constituintes das gorduras animais e óleos vegetais são os triacilgliceróis (TAGs) (Christie & Han, 2010) (Figura 6.133), que correspondem a triésteres de glicerol com três ácidos gordos carboxílicos, mas que raramente são detetados em cerâmicas arqueológicas. Os lípidos durante a degradação são afetados por vários processos de alteração química e física (Evershed *et al.*, 1999), e para entender e interpretar corretamente os resíduos orgânicos recuperados de cerâmicas arqueológicas deve-se primeiramente compreender os processos de degradação das moléculas que os constituem. O facto dos lípidos serem hidrofóbicos torna-os, num contexto arqueológico, mais suscetíveis de serem preservados do que outros compostos ou moléculas mais polares, facilmente biodegradáveis e/ou solúveis em água como as proteínas ou carboidratos (Heron & Evershed, 1993), pelo que os lípidos são uma das classes de biomarcadores mais estáveis.



**Figura 6. 133** - Estrutura geral de um triacilglicerol.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

No entanto, no decorrer do enterramento e/ou processamento das cerâmicas arqueológicas, ocorre a hidrólise do componente principal das gorduras e óleos originais, os TAGs, ocorrendo a libertação de ácidos n-alcanóicos (Evershed *et al.*, 1997; Evershed, 2008). A hidrólise total dos TAGs conduz à formação de ácidos gordos livres e glicerol, enquanto que da hidrólise parcial resultam os monoacilglicéóis (MAGs) e os diacilglicéóis (DAGs), os quais podem persistir no tempo (Evershed *et al.*, 2002) (Figura 6.134). Os resíduos arqueológicos extraídos de gordura animal ou óleo vegetal podem conter tipicamente uma mistura de triacilglicéóis, diacilglicéóis, monoacilglicéóis, contendo sempre quantidades variáveis de ácidos gordos saturados livres (Regert *et al.*, 1998), de modo que, a presença destes compostos nas cerâmicas indica que as cerâmicas estiveram em contacto com uma gordura ou óleo. Mas, durante o uso e vida útil de um recipiente cerâmico as gorduras e óleos podem também sofrer alterações químicas decorrentes das altas temperaturas e condições oxidantes induzidas pela cozedura (Evershed, 2008). Os TAGs permanecem apenas nas gorduras e óleos arqueológicos melhor conservados e os MAGs são os ésteres que são detetados com maior frequência.



**Figura 6. 134** - Degradação hidrolítica de triacilgliceróis em ácidos gordos livres.

A proporção quantitativa e a composição qualitativa dos ácidos gordos em vários organismos são características de todas as espécies e géneros e dependem também do meio ambiente. Os ácidos gordos mais comuns são os ácidos: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1;  $\Delta$ 9), linoleico (18:2;  $\Delta$ 9,12) e  $\alpha$ -linolénico (18:3;  $\Delta$ 9,12,15) (Rustan & Drevon, 2005) (Figura 6.135). Independentemente da sua origem, as gorduras mais degradadas são constituídas principalmente pelos ácidos gordos saturados palmítico e esteárico (Heron & Evershed, 1993; Evershed, 2008), sendo que poucas gorduras contêm biomarcadores característicos. Em geral, as gorduras animais contêm mais ácido esteárico que palmítico, enquanto que nos óleos vegetais a proporção inverte-se e a quantidade de ácido palmítico é superior. Como os ácidos gordos de cadeia curta são mais solúveis em

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

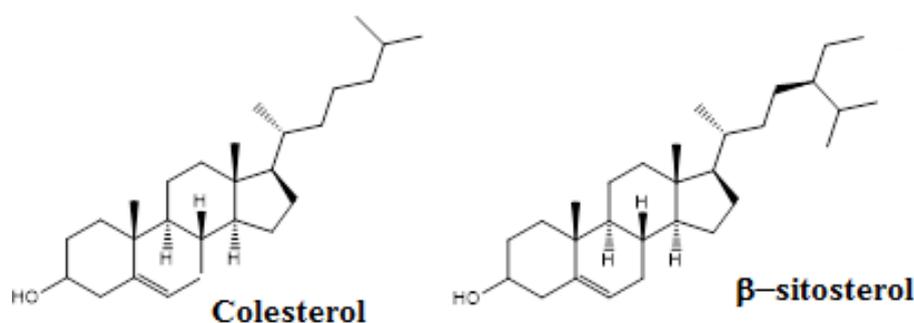
água e mais voláteis do que os ácidos gordos de cadeia longa, geralmente as amostras arqueológicas degradadas contêm uma maior quantidade de ácidos gordos saturados de cadeia longa quando comparadas com todos os outros ácidos gordos. Por sua vez a detecção de ácidos gordos insaturados é menos comum porque estes são mais suscetíveis de sofrer degradação, no entanto, os seus produtos de degradação podem fornecer informações acerca da natureza e forma como as gorduras foram processadas.



**Figura 6. 135** - Estruturas de ácidos gordos comuns, insaturados (oleico) e saturados (palmítico e esteárico), respetivamente.

Outros lípidos importantes são as ceras e os esteroides. As ceras são, como vimos anteriormente, misturas bastante complexas formadas maioritariamente por ésteres de ácidos gordos com um comprimento da cadeia carbonada variável e álcoois também de cadeia longa, e são produzidas por animais e plantas (Heron & Evershed, 1993). A presença de esteroides ou de algum dos seus produtos de oxidação no extrato orgânico de uma cerâmica arqueológica permite diferenciar as gorduras animais dos óleos vegetais. Os esteróis são diferentes com base no organismo que os produz, por exemplo os animais produzem colesterol, as plantas produzem fitoesteróis ( $\beta$ -sitosterol, campesteróis e estigmasteróis) e os fungos produzem ergosteróis (Heron & Evershed, 1993) (Figura 6.136). Os organismos marinhos também contêm elevadas quantidades de colesterol, associadas à presença de ácidos gordos saturados, ácidos gordos insaturados de cadeia longa e ácidos gordos polinsaturados de cadeia longa (Parrish *et al.*, 2000).

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 136** - Exemplo de esteroides de origem animal e vegetal, respectivamente.

Os esteroides raramente são detetados nos resíduos arqueológicos por serem muitos suscetíveis a degradação química (Colombini & Modugno, 2009). A contaminação por transferência de lípidos do solo para a matriz cerâmica não parece ser suscetível de acontecer (Heron *et al.*, 1991), mas o esqualeno, um dos precursores dos esteróis na biossíntese de lipídios também é abundante na composição lipídica da pele humana e como não é arqueologicamente estável a presença deste composto nas amostras estudadas indica contaminação moderna, geralmente devido ao seu manuseamento (Evershed, 1993). Portanto, quando nas amostras são detetados resíduos de colesterol simultaneamente com a presença de esqualeno, estes compostos são considerados como resultantes da contaminação pós-deposicional e/ou da manipulação indevida dos fragmentos cerâmicos após desenterramento e limpeza, como a simples ação de tocar o recipiente (Evershed, 1993; Colombini & Modugno, 2009).

Geralmente, os óleos derivados de plantas caracterizam-se por reduzidos níveis de ácidos gordos saturados sendo dominados por ácidos gordos insaturados, especialmente o ácido oleico (C18:1;Δ9). Contudo, também estão presentes ácidos gordos polinsaturados tais como o ácido linoléico (C18:2; Δ9,12) e o ácido linolénico (C18: 3; Δ9,12,15) (Pollard & Heron, 2008). Além disso, os fitoesteróis como sitosterol, campesterol e estigmasterol são reconhecidos como constituintes comuns das plantas (Reber & Evershed, 2004).

Os n-alcenos de cadeia longa (C21 a C37) são biomarcadores de plantas terrestres (McDuffee *et al.*, 2004; Bush & McInerney, 2013) e provenientes das ceras epicuticulares. Mas, deve-se considerar que a composição de n-alcenos de cadeia longa é afetada pela espécie e pelo ambiente de formação (Chikaraishi & Naraoka, 2007; Bush & McInerney, 2013; Duan & He, 2011). Bush & McInerney, 2013) investigaram se a predominância de certos alcenos de cadeia longa pode ser representativa de grupos de

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

plantas particulares. Os resultados deste estudo indicam a utilização de C23 como um proxy robusto para os musgos *Sphagnum* em estudos paleoecológicos, mas com base nas abundâncias de n-alcenos, nomeadamente C27, C29 e C31 é difícil estabelecer diferenças entre gramíneas e plantas lenhosas (Bush & McInerney, 2013), mas o alceno C29 parece ser o mais abundante em ceras epicuticulares de plantas superiores (Mayyas & Douglas, 2015).

Os álcoois lineares de cadeia curta e de cadeia longa (C22-C28) são formados através da hidrólise dos ésteres dos ácidos gordos presentes nas ceras das folhas dos vegetais superiores.

A presença de ácidos gordos insaturados pode ser associada a uma origem em produtos vegetais, mas a deteção conjunta destes com álcoois de cadeia longa (número par), alcanos de cadeia longa (número ímpar) e esteroides vegetais, nomeadamente o  $\beta$ -sitosterol, permite uma confirmação adicional de que os resíduos terão origem vegetal.

### 6.3.3.1. Presença de gorduras e óleos nas amostras analisadas

Na maioria das amostras foi possível identificar vestígios de monoagliceróis (MAGs), o que significa que ocorreu alguma preservação de lípidos nas amostras. Os lípidos mais comuns identificados neste estudo foram os ácidos gordos livres C16:0 e C18:0, com C16:0 >C18:0, na generalidade das amostras. A maioria dos ácidos gordos identificados corresponde a ácidos saturados, mas foram também identificados alguns ácidos insaturados como o C16:1, C18:1 e C18:2, em quantidades menores. Os compostos identificados nas diferentes amostras podem ser observados nas Tabelas G.7-G.10 do Anexo G.

Numa das amostras, DGA 1362, onde já tinha sido identificada a presença de cera de abelha e resina, foi detetado ácido azelaico (tr=13,117 min, método 1), o qual não está presente naturalmente em ceras, gorduras e óleos. A deteção de ácidos dicarboxílicos está associada à oxidação de ácidos gordos insaturados. Portanto, a presença de ácido azelaico, nesta amostra em particular, sugere que este recipiente conteve ou então esteve em contacto com elevadas quantidades de ácidos gordos insaturados (dupla ligação C9-C10), como por exemplo o ácido oleico (Lucejko *et al.*, 2017). Esta amostra poderá ter contido ao mesmo tempo, ou em diferentes momentos de uso, cera de abelha, resina e óleos vegetais.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

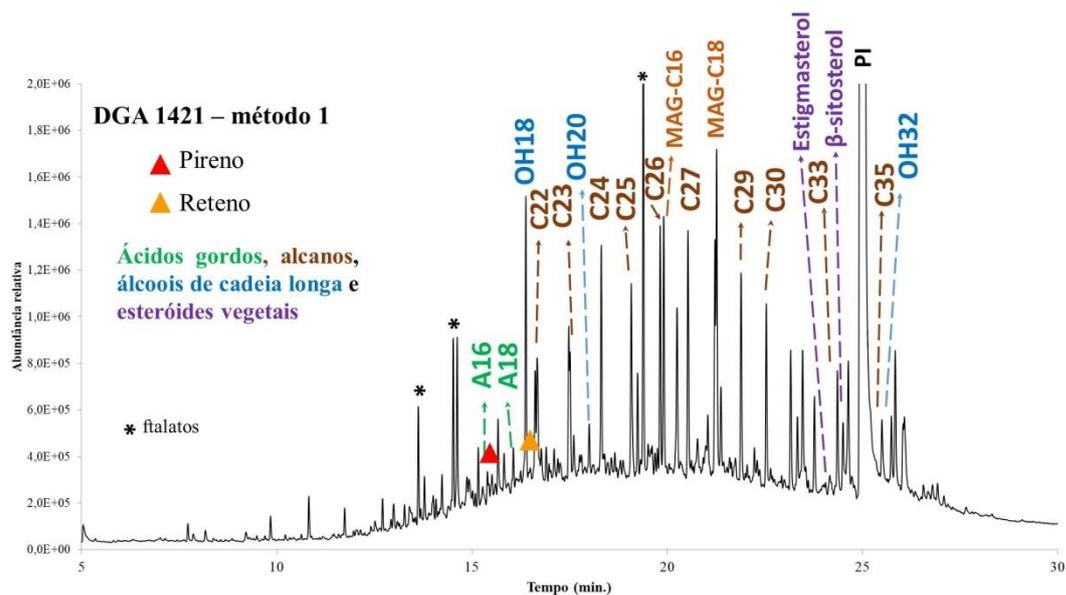
A presença de ácidos gordos saturados (C6-C30), ácidos gordos insaturados (nomeadamente ácido oleico e em alguns casos também de ácido linoleico), alcanos de cadeia longa e ímpar (C27-C35) e álcoois de cadeia longa e par (C24-C32), resultantes da degradação de ésteres de cadeia longa) presentes nas seguintes cerâmicas: copos (DGAs 1351, 1372 e 1447), bases indeterminadas (DGAs 3074, 3078 e 3084), contentores (DGAs 1442, 1445, 1887, 1902 e 1905), taças (DGA 1314), urnas (DGAs 1307, 1362, 1367, 1460, 1593 e 1610) e queimadores (DGAs 1421, 1436, 1455, 1561, 1591, 1598 e 3082), indiciam o uso e/ou contacto das cerâmicas com um óleo de origem vegetal. Este facto é reforçado pela presença de  $\beta$ -sitosterol, um fitoesteróide, biomarcador da presença de resíduos de origem vegetal, em todas estas amostras, à exceção da amostra DGA 1362.

O componente mais comum do azeite é o ácido oleico, ácido gordo monoinsaturado (C18:1; $\Delta$ 9) e outro dos componentes característicos é o ácido linoleico (C18:2; $\Delta$ 9,12), mas como estes compostos estão presentes noutros óleos vegetais, e a proporção relativa dos diferentes ácidos gordos presentes no azeite recente está alterada nas amostras arqueológicas faz com que não seja possível a identificação inequívoca de azeite nestas amostras.

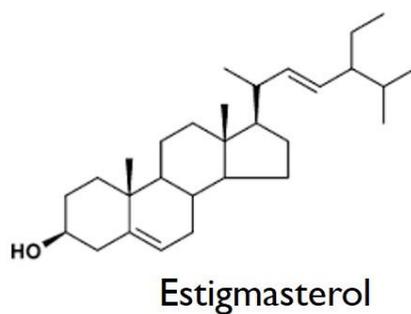
No extrato da amostra DGA 1591 a presença de vários ésteres de cadeia longa do ácido palmítico evidencia o possível contacto desta amostra com uma fonte vegetal de origem desconhecida (Figura 6.132, capítulo 6.3.2.1.).

A amostra DGA 1421, queimador, destaca-se pela presença de estigmasterol (Figura 7.137). O estigmasterol (Figura 7.138) é característico das plantas superiores e é também encontrado em óleos de plantas (Killops & Killops, 2005). Nesta amostra, além dos esteroides vegetais, foi ainda detetado pireno e reteno indicando que no interior deste recipiente ocorreu a combustão de uma substância orgânica. A presença de grandes quantidades de alcanos de cadeia longa poderia sugerir a presença de cera de abelha, mas a ausência de álcoois de cadeia longa (com a exceção de o álcool em C32), de ácido 15-hidroxipalmitico e de ácido lignocérico, e a pequena quantidade de ácido palmítico, não permitem essa conclusão.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados



**Figura 6. 137** - Cromatograma GC/MS da amostra DGA 1421 (queimador), obtido após extração clorofórmio:metanol (método1).



**Figura 6. 138** - Estutura do estigmasterol.

### 6.3.4. Relação entre o conteúdo e a forma tipológica dos recipientes estudados

Na avaliação dos resíduos orgânicos extraídos das cerâmicas arqueológicas temos de considerar o facto de que durante a vida útil de um recipiente cerâmico, este pode ser reutilizado para a preparação ou armazenamento de diferentes produtos. A mistura complica inevitavelmente a interpretação que se faz dos resíduos arqueológicos, já que a assinatura de um produto mais abundante pode mascarar a assinatura de um menor componente presente na cerâmica. Nas Tabelas G.7-G.10 do Anexo G, encontram-se as respetivas tabelas resumindo os dados extraídos dos cromatogramas para cada uma das amostras correspondentes às diferentes tipologias de cerâmica estudadas. Para avaliação dos resultados foram considerados os compostos extraídos por ambas as extrações executadas. Os resultados apresentados na Tabela 6.14 agrupam a identificação de várias classes de compostos que são classificados como marcadores de vários produtos, nomeadamente cera de abelha, resina, produtos de origem vegetal e queima com combustão evidenciada pela presença de pireno.

Em todos os copos analisados foram detetados alcanos de cadeia longa, ácidos gordos saturados (com C16>C18) e em algumas amostras (DG1351, DG1372 e DG1447) foi ainda detetada a presença de  $\beta$ -sitosterol, sugerindo que os copos analisados contiveram e/ou estiveram em contacto com óleos de origem vegetal. Apenas os resultados das amostras DGAs 105 e 122 não forneceram grande informação acerca do seu conteúdo, apesar de em ambas se ter detetado ácido palmítico e na amostra DGA 122 foram ainda detetados MAGs, alguns alcanos e álcoois revelando o contacto deste recipiente com lípidos, provavelmente de origem vegetal. A amostra DGA 1313 apresenta vários ácidos gordos saturados evidenciando também a presença de lípidos, nomeadamente óleos vegetais pela presença de alcanos de cadeia ímpar e longa. Nos extratos das amostras de copos não foi detetada a presença de resina nem biomarcadores de cera de abelha. Em dois dos copos, DG1351 e DG1372 foi detetado pireno, marcador para a queima de material orgânico.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

**Tabela 6. 14** - Produtos identificados por GC-MS nas amostras com resultado positivo, usando os métodos de extração clorofórmio:metanol (1) e metanol acidificado (2). “+” indica a presença de biomarcadores dos respetivos produtos. R, indica a presença de Reteno.

Tipologia	Amostra/ DGA	Cera abelha	Resina	Óleo vegetal	Pireno
Copos	105				
	122				
	1313			+	
	1351			+	+
	1372			+	+
	1447			+	
Bases	3074			+	
	3078			+	
	3080				
	3084			+	
Contentores	1442		+	+	
	1445		+	+	+
	1866		+		+
	1887	+	+	+	
	1894				
	1902			+	
	1905			+	+
1906			+		
Taças	1314				
	1439			+	
Urnas	1307			+	
	1362	+	+	+	
	1367		+	+	
	1453				
	1460			+	
	1465				+
	1593		R	+	+
	1610			+	+
Queimadores	506		+, R		+
	1421		R	+	+
	1436			+	
	1455		+	+	+
	1558			+	
	1560			+	
	1561	+		+	+
	1591		R	+	+
	1598			+	
	3082			+	+

As quatro amostras de bases, cuja forma do recipiente é indeterminada, apresentam alcanos de cadeia longa e MAGs, sugerindo o contacto com lípidos, nomeadamente com produtos de origem vegetal, comprovado pela presença de  $\beta$ -sitosterol. Apenas na amostra DGA 3080 não foi detetada a presença de  $\beta$ -sitosterol, sendo que esta amostra apresenta a particularidade da quantidade de ácido esteárico ser superior à de ácido

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

palmítico, o que não é compatível com uma gordura de origem vegetal. No entanto, a ausência de outros marcadores torna impossível a identificação de um possível conteúdo. De entre os oito contentores analisados, cinco deles sugerem o uso e/ou contacto com óleos de origem vegetal. Todas as amostras apresentam alcanos de cadeia longa, à exceção da amostra DGA 1906, a qual apresenta uma grande quantidade de ácido esteárico. A amostra DGA 1894, apesar do perfil GC-MS apresentar MAGs não foi possível retirar grande informação acerca do seu possível uso ou conteúdo. A amostra DGA 1887 parece ter sido usada ou então pelo menos esteve em contacto com três produtos de diferente origem: cera de abelha, resina de pinheiro e óleo de origem vegetal. Os extratos das amostras DGAs 1442 e 1445 sugerem o contacto com dois produtos distintos, nomeadamente resina e óleo vegetal. As amostras DGAs 1866 e 1906 sugerem o contacto apenas com resina de pinheiro e as amostras DGAs 1902 e 1905 unicamente com compostos de origem vegetal. A presença de pireno nos contentores DGAs 1445, 1866 e 1905 indica a queima de alguma substância orgânica nestes recipientes.

Apenas foram analisadas duas taças e os resultados obtidos mostram o contacto destes recipientes com lípidos, e a presença de  $\beta$ -sitosterol na amostra DGA 1439 indica que nesta amostra estes serão de origem vegetal.

A maioria das amostras de urnas analisadas evidenciam o uso/contacto destes recipientes cerâmicos com óleos de origem vegetal, quer pela quantidade de alcanos de cadeia longa detetados quer pela presença de  $\beta$ -sitosterol em algumas das amostras analisadas. Foram detetados MAGs em todas as amostras, à exceção da amostra DGA1453, da qual a análise dos resultados não permitiu retirar uma informação concreta, sendo de referir que esta amostra apresenta C18>C16. Também os resultados obtidos na amostra DGA 1465, igualmente com C18>C16, não permitiram concluir qual/quais os produtos que possivelmente estiveram em contacto com este recipiente, mas a presença de pireno nesta amostra indicia combustão de material orgânico no interior do recipiente. A presença deste composto foi ainda detetada nas amostras DGAs 1593 e 1610. A presença de resina de pinheiro foi evidenciada pela deteção de ácido dehidroabiético em duas urnas (DGAs 1362 e 1367), sendo que a primeira parece ter estado ainda em contacto com cera de abelha. Na amostra DGA 1593, a presença de reteno indicia aquecimento a altas temperaturas de resina de *Pinus* spp..

Relativamente aos queimadores analisados, a maioria dos extratos analisados sugerem o contacto dos recipientes com óleos de origem vegetal. Os resultados obtidos nas amostras

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

DGAs 1558 e 1560 não são tão óbvios quanto ao possível conteúdo dos recipientes embora apontem para o contacto com lípidos, revelado pela presença de MAGs na amostra DGA 1558 e de C16>C18, o que conjuntamente com a presença de alcanos de cadeia longa sugere tratar-se de produtos vegetais. Do grupo de queimadores analisados, apenas a amostra DGA 1561 parece ter tido contacto com cera de abelha. Apenas duas amostras, DGAs 506 e 1455, tiveram contacto com resina, a deteção de ácido dehidroabiético nestas amostras demonstra tratar-se de resina de pinheiro. A presença de reteno nas amostras DGAs 506, 1421 e 1591 indica aquecimento de resina a altas temperaturas. O facto de se ter detetado pireno em seis amostras de queimadores, DGAs 506, 1421, 1455, 1561, 1591 e 3082 revela queima de uma substância orgânica e que, portanto, estes recipientes foram submetidos a aquecimento a temperaturas elevadas. Os queimadores encontrados no depósito seriam muito provavelmente usados para fins votivos e cerimónias religiosas. Uma informação pertinente obtida da análise destes resultados é que estes artefactos parecem ter estado em contacto ou contiveram produtos vegetais e muitos deles revelam combustão de alguma substância orgânica no seu interior. A presença de reteno fornece uma informação mais dúbia pois este composto pode estar presente devido ao tratamento prévio da cerâmica com o intuito de impermeabilizar a superfície da mesma com a aplicação de pez (com formação de reteno durante o aquecimento de resina de pinheiro) ou então pode dever-se à queima de resina diretamente no recipiente durante o seu uso.

No conjunto de amostras estudadas e tendo em consideração os resultados obtidos para cada uma das tipologias usadas, verificou-se a ausência de biomarcadores de cera de abelha e resina nas tipologias referente aos copos, às taças e às bases indeterminadas. Não é possível estabelecer uma relação evidente entre as diferentes tipologias estudadas e o tipo de resíduos existentes em cada um dos vasos cerâmicos. Deste modo, não foi possível indicar qual o uso específico de um determinado recipiente, embora se tenha verificado uma maior evidência de tratamento térmico nas amostras de queimadores, revelado quer pela presença de pireno, que indica combustão de compostos orgânicos, quer pela presença de reteno. A presença de reteno, como anteriormente referido, apesar de indiciar aquecimento de resina a altas temperaturas, pode dever-se a um procedimento prévio ao uso da cerâmica ou decorrente do aquecimento de resina no recipiente em questão durante o seu uso/oferecência.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

### 6.3.5. Discussão

Os materiais líquidos e semilíquidos em contacto com cerâmicas porosas como as cerâmicas de fabrico manual provenientes do Depósito Votivo de Garvão deixam uma assinatura química que pode atualmente ser recuperada porque as moléculas orgânicas adsorvidas dentro da estrutura porosa da cerâmica terão sido parcialmente protegidas dos mecanismos de degradação e lixiviação da água. Um bom indicador da boa preservação das amostras é a presença de TAGs, DAGs ou MAGs nas amostras arqueológicas, os quais são compostos facilmente hidrolisáveis, resultando em ácidos gordos livres saturados e insaturados. A maioria das amostras estudadas não está em bom estado de preservação já que apenas foi detetada a presença de pequenas quantidades de MAGs nas mesmas.

Em todas as amostras detetaram-se ácidos gordos, nomeadamente saturados que são mais estáveis e resistentes à diagénese. Destes, os mais abundantes são o ácido palmítico (C16:0) e o esteárico (C18:0).

As amostras DGAs respeitantes a: copos (1313, 1351, 1372, 1447), bases (3074, 3078 e 3084), contentores (1442, 1445, 1887, 1902 e 1905), taças (DGA 1439), urnas (1307, 1362, 1367, 1460, 1593 e 1610) e queimadores (1421, 1436, 1455, 1558, 1560, 1561, 1591, 1598 e 3082), revelaram a presença de produtos de origem vegetal, algumas pelo padrão dos ácidos gordos insaturados e adicionalmente à presença de uma série de álcoois de cadeia longa e alcanos conjuntamente com a presença de  $\beta$ -sitosterol, outras apenas pela presença deste fitoesterol que se trata de um biomarcador específico para produtos de origem vegetal na investigação do conteúdo orgânico de cerâmicas arqueológicas. Nestas amostras a maior quantidade de ácido palmítico (C16:0) relativamente ao ácido esteárico, C16>C18 corrobora a presença de resíduos orgânicos de origem vegetal, indicando que a gordura em contacto com a cerâmica foi provavelmente um óleo vegetal. As amostras DGAs referentes a: contentores (1442, 1445, 1866, 1887 e 1906), urnas (1362 e 1367) e queimadores (506 e 1455) mostraram a presença de resinas pela presença do ácido dehidroabiético. A identificação da resina de *Pinus* spp. nestas amostras pode ser explicada pelo uso de resina como parte de uma mistura aromática ou medicinal. No entanto, a presença de resina pode dever-se apenas ao processo de tratamento da superfície da cerâmica com a finalidade de impermeabilização dos recipientes. A

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

identificação de reteno nas amostras de queimadores DGAs 506, 1421, 1591 e também numa amostra de urna, DGA 1593, indica que além da presença de resina esta deverá ter sido aquecida a alta temperatura. No entanto, estes resultados não permitem conhecer quando ocorreu o aquecimento da resina pois pode dever-se ao tratamento do recipiente por impermeabilização da sua superfície ou pode ser resultado da queima direta da resina no próprio recipiente durante o seu uso.

A presença de pireno em: duas amostras de copos (DGAs 1351 e 1372), três contentores (DGAs 1445, 1866 e 1905), três urnas (DGAs 1465, 1593 e 1610) e seis queimadores (DGAs 506, 1421, 1455, 1561, 1591 e 3082) também sugerem a combustão de um conteúdo orgânico no interior das cerâmicas.

No estudo deste conjunto de amostras não foi possível estabelecer uma clara relação entre a tipologia e a aplicabilidade/tipo de uso dado ao recipiente, embora se tenha conseguido chegar a algumas informações relevantes. Os copos, as bases e as taças não apresentam evidências de terem estado em contacto com cera de abelha e resina. Os queimadores apresentam indícios de aquecimento de resinas a altas temperaturas e também de combustão.

A utilização e/ou contacto do mesmo recipiente com três produtos de diferente origem, nomeadamente cera de abelha, resina e óleos de origem vegetal, é revelado apenas num contentor (DGA 1887) e numa urna (DGA 1362).

Apenas um queimador (DGA 1561) mostrou resultados que demonstram o uso e/ou contacto com cera de abelha e resina no mesmo recipiente. A presença simultânea de resina e óleo de origem vegetal registou-se em dois contentores (DGAs 1442 e 1445), uma urna (DGA 1367) e um queimador (DGA 1455).

Do total de amostras analisadas, 84% dos extratos obtidos permitiram retirar informação acerca do conteúdo orgânico das cerâmicas em estudo. Os resultados evidenciam o contacto e/ou uso dos recipientes com produtos de origem animal e vegetal, nomeadamente 8% com cera de abelha, 24% com resina de *Pinus* e 74 % com óleos vegetais. No interior de 37% dos recipientes com informação acerca do seu conteúdo ocorreu a combustão de um produto orgânico, sendo que 43% destes recipientes correspondem a queimadores.

Durante a hidrólise de lípidos complexos, como resinas e cera de abelha, ao usar-se o método 2 de extração existe perda de informação composicional, não tendo sido detetado nenhum éster de cera. Por outro lado, este método revelou-se muito importante na

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

determinação de cera de abelha, já que foi usando o mesmo que foi possível detectar a presença do ácido 15-hidroxi-hexadecanóico, biomarcador de cera de abelha.

### 6.3.6. Bibliografia

Assimopoulou, A.N., Zlatanov, S.N. & Papageorgiou, V.P. (2005) Antioxidant activity of natural resins and bioactive triterpenes in oil substrates. *Food Chemistry*, Volume 92(4), pp. 721-727

Bonaduce, I. & Colombini, M.P. (2004) Characterisation of beeswax in works of art by gas chromatography–mass spectrometry and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry procedures. *Journal of Chromatography A*, pp. 297–306.

Burger, P. Charrié-Duhaut, A., Connan, J., Flecker, M. & Albrecht, P. (2009) Archaeological resinous samples from Asian wrecks: Taxonomic characterization by GC–MS. *Analytica Chimica Acta*, vol. 648, pp. 85–97.

Bush, R. & McInerney, F.A. (2013) Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, pp. 161–179.

Chikaraishi, H. & Naraoka (2007)  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  relationships among three n-alkyl compound classes (n-alkanoic acid, n-alkane and n-alkanol) of terrestrial higher plants. *Org. Geochem.*, 38, pp. 198–215

Christie, W.W. & Han, X. (2010) *Lipid analysis—Isolation, separation, identification and lipidomic analysis* (4th edition). Oily Press, PO Box 200, Bridgwater, TA7 0YZ, England.

Colombini, M. P. & Modugno, F. (2009) Organic materials in art and archaeology. *In Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, M. P. Colombini and F. Modugno (eds.), John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, pp. 3-36.

Colombini, M. P., Modugno, F., Silvano, F., & Onor, M. (2000) Characterization of the balm of an Egyptian mummy from the seventh century B.C., *Studies in Conservation*, 45, 19–29.

Colombini, M.P., Giachi, G., Modugno, F., Pallecchi, P. & Ribechini (2003) The characterization of paints and waterproofing materials from shipwrecks found at the archaeological site of the Etruscan na Roman harbour of Pisa (Italy). *Archaeometry* 45 (4), pp. 659–674.

Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S. & Evershed R. P. (2005) Dairying in antiquity. II. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Iron Age. *Journal of Archaeological Science*, vol. 32, pp. 485-503.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Correa-Ascencio, M. & Evershed, R.J. (2014) High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction, *Analytical Methods* 6, pp. 1330-1340.

Craig, O.E. (2002) The development of dairying in Europe: potential evidence from food residues on ceramics. *Documenta Praehistorica* 29, pp. 97-107.

Duan, Y. & He, J. (2011) Distribution and isotopic composition of n-alkanes from grass, reed and tree leaves along a latitudinal gradient in China. *Geochemical Journal*, Vol. 45, pp. 199-207.

Dudd, S.N., Regert, M. & Evershed, R.P. (1998) Assessing microbial lipid contributions during laboratory degradations of fats and oils and pure triacylglycerols absorbed in ceramic potsherds. *Org. Geochem.* Vol. 29, No. (5-7), pp. 1345-1354.

Dyer, J.M., Stymne, S., Green, A.G. & Carlsoon, A. (2008) High-value oils from plants. *The Plant Journal*, 54, pp. 640–655 doi: 10.1111/j.1365-313X.2008.03430.x

Evershed, R. P. 1993. *Biomolecular Archaeology and Lipids*. *World Archaeology*, vol 25, pp. 74-93.

Evershed, R. P. (2008) Organic residues analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution. *Archaeometry*, vol. 50 (6), pp. 895-924.

Evershed, R. P., Vaughan, S. J., Dudd, S. N. & Soles, J. S. (1997). Fuel for thought? Beeswax in lamps and conical cups from Late Minoan Crete. *Antiquity*, 71(274), 979-985.

Evershed, R. P., Dudd, S. N., Charters, S., Mottram, H., Stott, A. W., Raven, A., van Bergen, P. F. & Bland, H. A. (1999) Lipids as carriers of anthropogenic signals from prehistory. *Philosophical Transactions of the Royal Society London B*, vol. 354, pp. 19-31.

Evershed, R. P., Dudd, S. N., Lockheart, M. J. & Jim, S. (2001) Lipids in archaeology. *In: Handbook of Archaeological Sciences*, D. R. Brothwell and A. M Pollard (eds.), Wiley, Chichester, pp. 331-349.

Evershed, R.P., Dudd, S.N., Copley, M.S., Berstan, R., Stott, A.W., Mottram, H., Buckley, S.A. & Crossman, Z. (2002) Chemistry of archaeological animal fats. *Acc. Chem. Res.* 35, pp. 660-668.

Evershed, R. P., Dudd, S.N., Anderson-Stojanovic, V.R. & Gebhard, E. R. (2003) New chemical evidence for the use of combed ware pottery vessels as beehives in Ancient Greece. *Journal of Archaeological Science* 30, pp 1–12.

Font, J., Salvadó, N., Butí, S. & Enrich, J. (2007) Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae. *Analytica Chimica Acta* 598, pp. 119–127.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Garnier, N., Cren-Olivé, C., Rolando, C. & Regert, M. (2002) Characterization of archaeological beeswax by electron ionization and electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, vol 74, pp. 4868-4877.

Heron, C. & Evershed, R.P. (1993) The Analysis of Organic Residues and the Study of Pottery Use. *Archaeological Method and Theory Vol. 5*, pp. 247-284.

Heron, C., Evershed, R.P. & Goad, L.J. (1991) Effects of migration of soil lipids on organic residues associated with buried potsherds. *Journal of Archaeological Science*, 18(6) pp. 641- 659.

Heron, C., Nemcek, N. & Bonfield, K.M. (1994) The Chemistry of Neolithic Beeswax. *Naturwissenschaften* 81, 266-269.

Huljström, B., Isaksson, S. & Hennius, A. (2006) Organic geochemical evidence for pine tar production in middle Eastern Sweden during the Roman Iron Age. *Journal of Archaeological Science* 33, pp. 283-294.

Jerković, I., Marijanović, Z., Gugić, M & Roje, M. (2011) Chemical Profile of the Organic Residue from Ancient Amphora Found in the Adriatic Sea Determined by Direct GC and GC-MS Analysis”, *Molecules*, 16, pp. 7936-7948.

Killops, S.D. & Killops, V.J. (2005) *Introduction to Organic Geochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Blackwell Publishing, Ltd Malden, MA.

Kimpe, K., Jacobs, P.A. & Waelkens (2002) Mass spectrometric methods prove the use of beeswax and ruminant fat in late Roman cooking pots. *Journal of Chromatography A*, 968, pp. 151–160.

Lucejko, J., Connan, J., Orsini, S., Ribechini, E. & Modugno, F. (2017) Chemical analyses of Egyptian mummification balms and organic residues from storage jars dated from the Old Kingdom to the Copto-Byzantine period. *Journal of Archaeological Science* 8, pp. 1-12.

Martínez, F. & Montero, G. (2004) The *Pinus pinea* L. woodlands along the coast of South-western Spain: data for a new geobotanical interpretation. *Plant Ecology* 175, pp. 1-18.

Mayyas, A.S & Douglas, K.A. (2015) Organic residues in Iron Age II pottery vessels from Jneneh, Jordan. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 15, No 3, pp. 31-44.

Mayyas, A.S., Al-Qudah, A.M., Douglas, K.A. & Al-Ajlouny, F. K. (2010) Beeswax preserved in archaeological ceramics: function and use. *Ain Shams University. Faculty of Arts. Annals* 40 (2), pp. 1-15.

Mazar, A., Namdar, D., Panitz-Cohen, N., Neumann, R. & Weiner S. (2008) Iron Age beehives at Tel Reh. ov in the Jordan Valley. *Archaeological and analytical aspects. Antiquity*, 82, pp. 629-639.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

- McDuffee, K.E., Eglinton, T.I., Sessions, A.L., Sylva, S., Wagner, T. & Hayes, J.M. (2004) Rapid analysis of  $^{13}\text{C}$  in plant-wax n-alkanes for reconstruction of terrestrial vegetation signals from aquatic sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 5 (10), Q10004, doi:10.1029/2004GC000772.
- Mukherjee, A., Gibson, A. & Evershed, R.J. (2008) Trends in pig product processing at British Neolithic Grooved Ware sites traced through organic residues in potsherds, *Journal of Archaeological Science* 35 (7) pp. 2059-2073.
- Mutke, S., Calama, R., González-Martínez, S. C., Montero, G., Gordo, F. J., Bono, D. & Gil, L. (2012). Mediterranean stone pine: Botany and horticulture. *Horticultural Reviews*, 39 (1), pp. 153–201.
- Namdar, D., Neumann, R., Sladezki, Y., Haddad, N. & Weiner, S. (2007) Alkane composition variations between darker and lighter colored comb beeswax. *Apidologie* 38, pp. 453-461.
- Namdar, D., Neumann, R. Goren, Y. & Weiner, S. (2009) The contents of unusual cone-shaped vessels (cornets) from the Chalcolithic of the southern Levant. *Journal of Archaeological Science* 36, pp. 629–636.
- Parrish, C.C., Abrajano, T.A., Budge, S.M., Helleur, R.J., Hudson, E.D., Pulchan, K. & Ramos, C. Lipidic and phenolic biomarkers in marine ecosystems: analysis and applications. *In: Marine Chemistry*, P. J. Wangersky, Ed., pp. 193-223.
- Petit-Dominguez, M. & Martinez-Maganto, J. (2010) MCF fast derivatization procedure for the identification of resinous deposit components from the inner walls of Roman Age amphorae by GC-MS. *Talanta* 51, pp. 727–734.
- Pollard, A. M. & Heron, C. (2008) *Archaeological Chemistry*. 2nd edition. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Prokeš, L. & Hložek, M. (2007) Identification of Some Adhesives and Wood Pyrolysis Products of Archaeological Origin by Direct Inlet Mass Spectrometry. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 52, pp. 700-713.
- Reber, E. A. & Evershed, R. P. (2004) Identification of maize in absorbed organic residues: A cautionary tale. *Journal of Archaeological Science*, vol. 31, pp. 399-410.
- Regert, M. (2004) Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, vol 27, pp. 244-254.
- Regert, M. & Roland, C. (2002) Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 74, pp. 965-975.
- Regert, M., Bland, H. A., Dudd, S. N., van Bergen, P.F. & Evershed, R.P. (1998) Free and bound fatty acid oxidation products in archaeological ceramic vessels. *Proceedings of the Royal Society of London B*, vol. 265, pp. 2027-2032.

## 6 - Apresentação e discussão de resultados

---

Regert, M., Colinart, S., Degrand, L. & Decavallas, O. (2001) Chemical alteration and use of beeswax through time: Accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts. *Archaeometry*, vol. 43, No 4, pp. 549-569.

Romanus, K., Baeten, J., Poblome, J., Accardo, S., Degryse, P., Jacobs, P., De Vos, D. & Waelkens, M. (2009) Wine and olive oil permeation in pitched and non-pitched ceramics: relation with results from archaeological amphorae from Sagalassos, Turkey. *Journal of Archaeological Science* 36, pp. 900–909.

Rustan, A.C. & Drevon C.A. (2005) *Fatty Acids: Structures and Properties*. eLS. doi: 10.1038/npg.els.0003894

Roffet-Salque, M, Dunne, J., Altoft, D.T., Casanova, E., Cramp. L.J.E., Smyth, J., Whelton, H.L. & Evershed, R.P. (2017) From the inside out: Upscaling organic residue analyses of archaeological ceramics. *Journal of Archaeological Science: Reports* 16, pp. 627-640.

Salque, M., Bogucki, P.I., Pyzel, J., Sobkowiak-Tabaka, I., Grygiel, R., Szmyt, M. & Evershed, R.P. (2013) Earliest evidence for cheese making in the sixth millennium BC in northern Europe. *Nature*, 493, pp. 522–525.



## 7. CONCLUSÕES FINAIS





## 7 – Conclusões finais

---

O trabalho apresentado nas páginas anteriores, permite atingir diversas conclusões que importa sublinhar. Espera-se que estas conclusões possam contribuir para valorizar o espólio do Depósito Votivo de Garvão, enquanto testemunho de antigas sociedades, nomeadamente da II Idade do Ferro no Sudoeste Peninsular.

### *Sobre a metodologia analítica*

O uso de uma metodologia multianalítica é essencial para lidar com a complexidade destes materiais naturais que foram processados e se encontram sujeitos a alteração durante o enterramento. É evidente que isoladamente cada técnica conduz a resultados parciais que podem potenciar conclusões erróneas. Esta conclusão é válida para os estudos das pastas cerâmicas e dos pigmentos usados na sua decoração.

No caso dos pigmentos, por exemplo na cor branca, a espectroscopia de Raman permite identificar a presença de anátase, identificada como pigmento branco noutros sítios arqueológicos. No entanto, os dados de SEM-EDS mostram que esta fase apenas está presente como impureza na matéria-prima argilosa. A análise química por FRX portátil mostrou um enriquecimento em K. Este resultado é confirmado pelos mapas elementares, obtidos por SEM-EDS, com a distribuição de elementos entre a pasta cerâmica e o pigmento branco que foi identificado por DRX como sendo ilite, corroborando os dados de FRX.

Por outro lado, aquando da identificação da matéria-prima usada na manufatura da pasta cerâmica, incluindo os ENP presentes, a análise química (FRX portátil e ICP-MS) permite distinguir apenas o tipo de fabrico, diferenciando a composição química da cerâmica manual da cerâmica elaborada a torno. Neste caso, a petrografia foi fundamental na caracterização dos ENP que, em conjunto com a análise por SEM-EDS, corroborou a presença de grupos de matéria-prima diferente. Estes resultados evidenciam a importância da aplicação de diversas técnicas analíticas com vista à identificação da matéria-prima usada na decoração das cerâmicas pintadas e na caracterização da pasta cerâmica e mostram ainda que a avaliação isolada dos resultados de uma determinada técnica pode induzir em erro.

## 7 – Conclusões finais

---

No caso da avaliação dos resíduos orgânicos remanescentes nas cerâmicas revelou-se muito útil a utilização de dois métodos de extração pois cada um deles permite obter informações complementares. Por exemplo, no caso da cera de abelha, o método 1 (clorofórmio:metanol) foi útil na detecção de ésteres de cera e o método 2 (metanol acidificado) permitiu a detecção de um importante biomarcador de cera de abelha, o ácido 15-hidroxi-hexadecanóico.

### *Tecnologia de fabrico*

A grande abundância de materiais cerâmicos e a diversidade das suas formas demonstram a grande importância que Garvão teria na II Idade do Ferro.

A maioria das peças estudadas apresenta-se bem conservada e praticamente intacta, após enterramento, mostrando uma elevada durabilidade e sugerindo uma produção cerâmica de qualidade, principalmente nas cerâmicas a torno. Também a cerâmica decorada com pintura, característica da II Idade do Ferro e conhecida como cerâmica celtibérica, testemunha o elevado grau de especialização dos artesãos, pois a camada de pintura e/ou engobe permanece em bom estado.

As escolhas tecnológicas são claramente influenciadas pela disponibilidade dos recursos geológicos nas proximidades às oficinas de olaria, permitindo o acesso e processamento da matéria-prima. As sociedades que produziram estes materiais possuíam um elevado conhecimento sobre a manufatura de cerâmicas, selecionando as matérias-primas da região para os diferentes fabricos.

As cerâmicas manuais diferem visualmente das cerâmicas de torno. A pasta da cerâmica manual é mais grosseira, sendo por vezes visíveis grandes grãos de ENP à superfície. Apesar disso, em algumas peças é evidente o cuidado tido no processo de acabamento, com a obtenção de uma superfície lisa e brilhante. A mineralogia das cerâmicas manuais indica que a temperatura de cozedura não terá ultrapassado os 700-800°C, pois acima desta temperatura ocorria a destruição da maioria dos filossilicatos presentes.

De um modo geral, a cerâmica fabricada a torno apresenta uma elaboração mais cuidada e geralmente cozedura oxidante. Nestas peças, as argilas parecem ter sido selecionadas e depuradas, com poucos componentes grosseiros, essencialmente quartzo, mostrando igualmente a seleção dos ENP. O uso de uma pasta compacta, fina e mais homogénea que a pasta da cerâmica manual, confere às peças um acabamento de maior qualidade. Isto

## 7 – Conclusões finais

---

deve-se também ao avanço tecnológico no uso do torno e de fornos melhorados, com fogo oxidante e, temperatura mais uniforme e elevada (*e.g.* superior a 900°C, pela presença de fases de alta temperatura como dióxido e akermanite).

No caso dos contentores, a pasta é um pouco mais grosseira comparando com a maioria da cerâmica a torno. Isto faz sentido, tendo em conta que este tipo de peça tende a ser de grande dimensão e o uso de uma pasta com maior quantidade de ENP contribui para a obtenção de uma maior resistência do material final.

Apesar de não serem claras as razões do uso de dois tipos de pasta nos pratos a torno, pertencentes à tipologia I, a execução necessária para compatibilizar dois materiais na manufatura do prato mostra extremo cuidado. Este cuidado é extensível à generalidade das cerâmicas a torno, com uso de matérias-primas cerâmicas depuradas mostrando um processo de seleção aprimorado. Inclusive na zona de interface das pastas de granulometria diferente o artesão dissimulou a descontinuidade, com a aplicação de pasta fina, como engobe, com intuito de homogeneizar a superfície da peça.

A dispersão dos teores dos elementos determinados por FRX portátil mostram que a maioria das fusaiolas se projetam no campo das cerâmicas manuais, mas a projeção de algumas fusaiolas no campo das cerâmicas a torno indicam uma proximidade ao centro produtor. Também o uso das duas pastas no fabrico da mesma peça remete para o uso da mesma matéria-prima, mas processada de forma distinta. A grande variabilidade química, quer no caso das cerâmicas manuais quer no caso das fusaiolas, pode dever-se à heterogeneidade inicial das matérias primas e à pouca uniformização dos métodos de fabrico mostrando que não terá existido uma forma única de preparação da matéria-prima. A matéria-prima usada terá sido recolhida na mesma zona e usada para a manufatura de ambos os fabricos, diferenciando os tipos de fabrico no processamento da mesma.

A pasta mais grosseira usada para a construção da cerâmica manual, do núcleo dos pratos a torno e ainda dos grandes contentores (grupos petrográficos A e B) poderá ter sido processada e depurada e então usada no fabrico das peças a torno com pasta mais fina (grupo petrográfico C).

As cerâmicas pintadas, elaboradas a torno apresentam uma pasta fina com poucos ENP. Estas peças mostram um avanço tecnológico em termos de seleção das matérias-primas, com a escolha de argilas distintas para a pasta e a camada de pintura aplicada. Foram selecionados três materiais argilosos com boa opacidade que permitiram efetuar diversas decorações a vermelho, preto e branco. Como pigmento vermelho foi usada uma matéria-

## 7 – Conclusões finais

---

prima rica em óxidos de Fe, na qual a presença de óxidos de Mn é evitada, e no caso do pigmento preto a matéria-prima é rica em óxidos de Mn. Estes dois pigmentos parecem estar associados e a mistura dos dois terá proporcionado a obtenção de tons vermelhos mais escuros e arroxeados presentes em algumas peças. Os pigmentos foram possivelmente aplicados na superfície das peças na forma de suspensão. A aplicação de uma camada mais espessa no pigmento branco (20-25  $\mu\text{m}$ ) é coerente com a baixa opacidade deste pigmento comparativamente ao pigmento vermelho (4-5  $\mu\text{m}$ ) e ao pigmento preto (3-4  $\mu\text{m}$ ). Como este último tem um maior poder de cobertura, ocultando mais facilmente o substrato permite a aplicação de uma camada menos espessa.

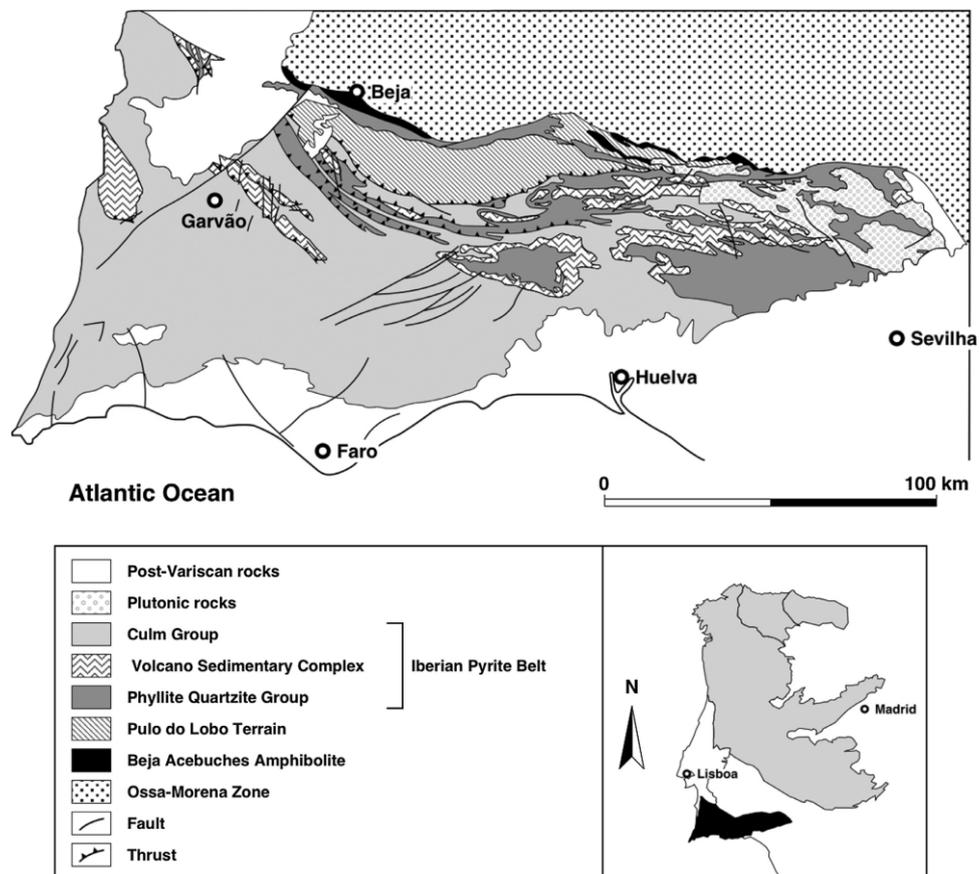
### *Fontes de matéria-prima e circulação de materiais*

Os pigmentos usados na decoração das peças e as matérias-primas, incluindo ENP, usados na manufatura das peças parecem estar associados a formações geológicas da Faixa Piritosa Ibérica (FPI). De facto, os pigmentos vermelhos e pretos, com tons roxos intermédios são explicados pela abundância de ferro e manganês. O segundo, muitas vezes associado ao primeiro e muito abundante na FPI, onde ocorre sob a forma de jazigos minerais. Por outro lado, a ilite, identificada no pigmento branco, é bastante abundante sob a forma de alteração de rochas vulcânicas ácidas das mesmas unidades geológicas. As pastas cerâmicas reportam a mesma fonte de matéria-prima. Apesar de se identificarem vários componentes (*i.e.* grupos petrográficos A, B e C), ficou claro que as diferentes composições devem estar associadas ao mesmo “espaço geológico”. Este é marcado pela coexistência de rochas sedimentares, vulcânicas e plutónicas máficas, muito alteradas e metamorfizadas para fácies de xistos verdes. Estas condições são também compatíveis com o Complexo Vulcano-Sedimentar. Estas rochas são características de uma vasta franja de território, que se estende desde Grândola até Sevilha, numa faixa com cerca de 60 Km de largura (Oliveira *et al.* 2013). Na proximidade de Garvão, apesar de não se poder indicar uma área específica afloram a cerca de 5 km do depósito votivo (Figura 7.1).

Este estudo arqueométrico mostra que as sociedades que produziram as cerâmicas do Depósito Votivo de Garvão teriam acesso limitado a longas rotas comerciais já que terão sido usadas matérias-primas locais que são compatíveis com a geologia regional e o fabrico é local. Desta forma, as dissemelhanças entre as peças são explicadas e grupos

## 7 – Conclusões finais

tipológicas podem ser explicadas por (1) variações em formações geológicas heterogéneas e (2) tratamento e preparação das matérias-primas antes da moldagem das peças, principalmente nas cerâmicas a torno.



**Figura 7.1** – Mapa geológico do Sudoeste Peninsular com a localização de Garvão e a sua proximidade à Faixa Piritosa Ibérica (FPI) e ao Complexo Vulcano-Sedimentar (VS), adaptado de Valenzuela *et al.* 2015.

### *Uso dos recipientes/conteúdo orgânico*

Apesar de mais de 2000 anos de enterramento, a preservação das amostras permite o estudo dos resíduos orgânicos remanescentes de líquidos ou semilíquidos que estiveram em contacto com cerâmicas manuais. O conhecimento criado tornou-se ainda mais relevante porque, considerando o contexto religioso do Depósito Votivo de Garvão, algumas peças poderão ter sido usadas em banquetes rituais, libações e no culto a divindades, e, portanto, podem ter contido oferendas alimentares.

## 7 – Conclusões finais

---

Os resultados mostram que as cerâmicas estudadas foram usadas, estiveram em contacto com diferentes produtos de origem vegetal e animal, nomeadamente óleo vegetal, resina e cera de abelha, os quais poderão dever-se a oferendas. No entanto, não é possível correlacionar o conteúdo com a tipologia do recipiente.

Do conjunto avaliado, é mais evidente o contacto dos recipientes com óleo vegetal, que pode ter sido usado com propriedades terapêuticas, como incenso ou até para iluminação. Algumas amostras, principalmente queimadores, evidenciam combustão de um material orgânico no seu interior, mostrando que estes seriam usados para queimar incensos, essências e ervas.

A resina de pinheiro, detetada em algumas peças de cerâmica manual também pode ter sido usada como incenso. No entanto, a presença de resina pode dever-se à queima da mesma no interior do recipiente durante o seu uso/oferenda ou então pode ser resultado do processo de impermeabilização da superfície do recipiente. Os queimadores apresentam indícios de aquecimento de resinas a altas temperaturas.

A cera de abelha pode ter sido usada para fabrico de velas (*i.e.* para iluminação).

Não foram encontradas evidências do contacto de cera de abelha e resina e também de combustão nos copos, nas bases e nas taças.

A presença simultânea de diferentes produtos mostra o uso e/ou contacto do respetivo recipiente com cada um dos respetivos produtos, mas pode também dever-se à reutilização dos recipientes.

## Bibliografia

Oliveira, M., Ferreira, T., Relvas, J.M.R.S., Pinto, A.M.M., Pereira, Z., Matos, J.X. & Fernandes, C. (2013) Lousal, Portugal: património geológico e mineiro de uma antiga mina na Faixa Piritosa Ibérica. XIV Congreso sobre Patrimonio Geológico y Minero. Castrillón, Astúrias (Espanha).

Valenzuela, A., Donaire, T., Pin, C., Toscano, M., Hamilton, M.A. & Pascual, E. (2011) Geochemistry and U–Pb dating of felsic volcanic rocks in the Riotinto–Nerva unit, Iberian Pyrite Belt, Spain: crustal thinning, progressive crustal melting and massive sulphide genesis. *J. Geol. Soc.* 168, pp. 717–731.

# ANEXOS



## **Conteúdo:**

**Anexo A** – Peças estudadas com a finalidade de avaliar a pasta cerâmica e os pigmentos usados

**Anexo B** – Resultados da difração de raios-X (DRX) em lâminas de argilas orientadas

**Anexo C** – Petrografia de materiais geológicos na zona envolvente a Garvão

**Anexo D** – Resultados de fluorescência de raios-X portátil (FRX)

**Anexo E** – Resultados de espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

**Anexo F** – Resultados de microscopia eletrônica de varrimento e análise química por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS)

**Anexo G** – Resíduos orgânicos preservados nas cerâmicas

**Anexo H** – Publicações científicas (Revistas indexadas na base de dados ISI)

## **ANEXO A – Peças estudadas com a finalidade de avaliar a pasta cerâmica e os pigmentos usados**

Neste anexo, encontram-se fotografias das peças analisadas, assim como uma breve descrição das mesmas. Os dois tipos de fabrico observados, cerâmica manual e a torno encontram-se em tabelas distintas. São ainda apresentadas as peças de cerâmica pintada, as quais foram objeto de estudo com vista à avaliação dos pigmentos usados na sua decoração.

Neste anexo não constam as fotografias e descrição de todas as amostras analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) dado o elevado número das mesmas. No Anexo D encontram-se tabelas com os resultados obtidos por FRX, na qual consta a numeração de cada uma das peças analisadas. O número de inventário torna assim fácil o acesso a cada uma das peças na reserva do Centro de Arqueologia Caetano de Mello Beirão.

ANEXO A

Tabela A.1 - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica manual, analisadas.

		DGA	Descrição	Decoração	DGA	Descrição	Decoração	
<b>Tipo I</b>	105 pág.103 nº138 publicação		Perfil completo. Pasta castanha e superfície alisada.		131		Perfil completo, grande pé destacado e oco. Variante? Pasta castanha e mal alisada.	<b>Moldura</b> com <b>incisões</b> na parte superior e outra no pé.
	135		Perfil completo, restaurada. Pasta castanha/ avermelhada e superfície alisada.	Plástica, saliências em relevo ( <b>mamilos</b> ).	137		Perfil completo. Pasta castanha/ avermelhada e superfície alisada.	Plástica, <b>moldura</b> com <b>incisões</b> abaixo do bordo.
	139		Perfil completo, formato grande. Pasta castanha e superfície alisada e deteriorada.	<b>Moldura</b> com <b>incisões</b> debaixo do bordo.	543		Fragmentado. Pasta castanha e superfície pouco alisada.	

ANEXO A

Continuação **Tabela A.1** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica manual, analisadas.

DGA		Descrição	Decoração	DGA		Descrição	Decoração
<b>Tipo I</b>	<p><b>1359</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta cinzenta escura e superfície pouco alisada.</p>	<p>Decorada com <b>saliências</b> em ondulação.</p>	<p><b>1360</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta castanha/acinzentada e superfície alisada.</p>	<p><b>Cordão</b> constituído por relevo e incisões em ziguezague. <b>Estampilhas</b> em forma circular acompanhando o cordão.</p>	
	<p><b>1375</b> Tipo VIII publicação</p> 	<p>Perfil completo. Urna tombada com a boca virada a N Pasta castanha /avermelhada e superfície alisada.</p>					

ANEXO A

Continuação **Tabela A.1** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica manual, analisadas.

	DGA	Descrição	DGA	Descrição
<b>Tipo II</b>	<p><b>667</b></p> 	<p>Perfil completo. Variante? Pasta castanha e superfície alisada.</p>	<p><b>306</b></p> 	<p>Muito fragmentado. Variante? Pasta castanha e núcleo escuro. Superfície alisada.</p>
	<p><b>1411</b> Tipo XLI publicação</p> 	<p>Tigela Tipo IA N° amostra repetida com 2236 Perfil completo. Pasta castanha/acinzentada clara e superfície mal alisada.</p>	<p><b>1439</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta castanha/avermelhada e superfície alisada.</p>
<b>Únicas</b>	<p><b>397</b></p> 	<p>Perfil completo. Urna com pé alto e oco. Pasta laranja e superfície alisada.</p>		

ANEXO A

Continuação **Tabela A.1** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica manual, analisadas.

	DGA	Descrição	Decoração	Descrição	Descrição	Decoração
<b>Tipo IV</b>	124 	Perfil completo. Pasta castanha/avermelhada e superfície bem alisada.	<b>Moldura com incisões</b> por baixo do colo.	138 	Perfil completo. Bordo pouco aberto e pé retangular. Pasta castanha e superfície pouco alisada.	<b>Incisões em espinha</b> no bojo e no pé <b>molduras com incisões.</b>
	1418 	Perfil completo. Pasta castanha e superfície alisada.	<b>Incisões no bojo.</b>	1438 	Perfil completo. Pasta castanha clara e superfície pouco alisada.	<b>Incisões</b> por baixo do colo.
	1514 	Fragmentado. Pasta castanha clara e superfície mal alisada.		1368 	Perfil completo. Pasta castanha e superfície alisada. <b>Brunido no interior.</b>	<b>Incisão</b> de linhas abaixo do bordo.

ANEXO A

Continuação **Tabela A .1** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica manual, analisadas.

	DGA	Descrição	Decoração	Descrição	Descrição	Decoração
<b>Tipo VI</b>	<p><b>39</b></p> 	<p>Fragmentado, com 2asas Pasta Castanha alisada</p>	<p>2 asas. perfurações triangulares alternadas ao nível das asas.</p>	<p><b>42</b> (também 1480 e talvez 1535?)</p> 	<p>Perfil completo, pé oco. Pasta castanha e superfície alisada.</p>	<p><b>Incisões</b> em ziguezague e <b>mamilos</b> no bordo. <b>Perfurações</b> triangulares (2 níveis bem estruturados, sendo que no 1º nível são triângulos invertidos e no segundo triângulos com orientação normal).</p>
	<p><b>43</b></p> 	<p>Perfil completo. Pé cubico e oco avermelhada Superfície Pouco alisada</p>	<p>incisões nas arestas e na base do bojo. Aplicações zoomórficas no bordo</p>	<p><b>46</b></p> 	<p>Perfil completo, pé circular e oco Pasta castanha/alaranjada clara e superfície pouco alisada.</p>	<p>Duas asas. <b>perfurações</b> triangulares, alternadas, no alto do bojo (abaixo da asa), <b>incisões gregas</b> no pé</p>
	<p><b>54+1474</b></p> 	<p>Fragmentado, alguns dos fragmentos estavam com DGA 73. Pasta castanha e superfície alisada.</p>	<p><b>Asa.</b> 1 nível de <b>perfurações</b> triangulares, no bojo, ao nível da asa. No pé: 1 nível de perfurações triangulares alternadas.</p>	<p><b>508</b></p> 	<p>Fragmentado. Base quadrada e quatro pés. Pasta castanha/avermelhada e superfície bem alisada.</p>	<p>Talvez <b>perfurações</b> em forma de triângulo, base com perfurações retangulares.</p>

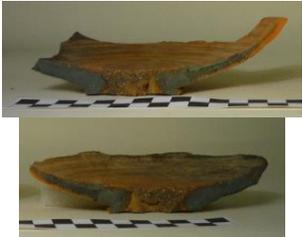
ANEXO A

Continuação **Tabela A.1** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica manual, analisadas.

DGA		Descrição	Decoração	Descrição	Descrição	Decoração		
<b>Tipo VI</b>	<b>513</b>		Perfil completo, formato pequeno. Pasta castanha clara e superfície alisada.	Uma camada de perfurações retangulares verticais e uma camada por baixo de perfurações triangulares.	<b>546</b>		Pé alto, quadrado e fechado Pasta Castanha Bem Superfície alisada	<b>Perfurações</b> circulares na base.
	<b>1421</b>		Perfil completo. Pasta cinzenta escura e superfície alisada.	<b>Perfurações.</b>	<b>1436</b>		Perfil completo. Pasta castanha/avermelhada e superfície alisada.	<b>Perfurações.</b>
	<b>1505</b>		Perfil completo. Pasta castanha/alaranja clara. Superfície alisada e deteriorada.	<b>Linha impressa</b> no final da base e outra linha impressa na base quadrada.				

ANEXO A

Tabela A.2 - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica a torno, analisadas.

		DGA	Descrição	DGA	Descrição
<b>Tipo I</b>		<p><b>307</b></p> 	<p>Pasta com zonas laranja e zonas cinza, com núcleo cinzento, sinal sobrecozedura. Superfície alisada.</p>	<p><b>559</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta laranja (ocre no núcleo). Superfície bastante bem alisada, à exceção do fundo interno e externo.</p>
		<p><b>560</b></p> 	<p>Fragmentado, sem perfil completo. Pasta laranja (mal cozida). Superfície bastante alisada, à exceção do fundo interno.</p>	<p><b>581</b></p> 	<p>Fundo. Pasta fina e laranja. Superfície alisada, à exceção do fundo inicial</p>
		<p><b>615</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta laranja e superfície bastante bem alisada, à exceção do fundo interno e externo.</p>	<p><b>617 conj. 14</b></p> 	<p>Perfil quase completo. Pasta laranja. Superfície bastante bem alisada, à exceção do fundo interno e externo.</p>
		<p><b>Saco 3a</b></p> 	<p>Fundo de pasta laranja e núcleo cinzento. Superfície bem alisada, à exceção do fundo interno e externo.</p>	<p><b>Saco 3b</b></p> 	<p>Fundo de pasta laranja e superfície bem alisada, à exceção do fundo interno e externo.</p>

ANEXO A

Continuação **Tabela A.2** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica a torno, analisadas.

		DGA	Descrição	DGA	Descrição
<b>Tipo I</b>		<p><b>Saco 5a</b></p> 	Fundo de pasta laranja e superfície bem alisada, à exceção do fundo interno e externo.	<p><b>Saco 5b</b></p> 	Fundo de pasta laranja e superfície bem alisada, à exceção do fundo interno e externo.
		<p><b>684</b></p> 	Perfil completo. Pasta laranja e superfície bastante bem alisada, à exceção do fundo interno e externo.	<p><b>807</b></p> 	Perfil completo. Pasta avermelhada e superfície alisada.
		<p><b>814</b></p> 	Perfil completo. Pasta laranja e superfície alisada, à exceção do fundo interno e externo.	<p><b>285</b></p> 	Perfil completo. Pasta laranja vivo. Superfície alisada, à exceção do fundo interno.
		<p><b>286</b></p> 	Perfil completo. Pasta laranja e superfície alisada.		

ANEXO A

Continuação **Tabela A.2** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica a torno, analisadas.

	DGA	Descrição	DGA	Descrição
Tipo II	<p><b>170</b></p> 	<p>Perfil completo, pertence ao conjunto 70 da publicação. Pasta laranja, com golpe de fogo e superfície alisada.</p>	<p><b>162</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta castanha/acinzentada, cozedura redutora. Superfície bem alisada (mais no exterior).</p>
	<p><b>623</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta laranja, com núcleo inicial. Superfície alisada apenas no exterior.</p>	<p><b>176</b></p> 	<p>Fragmentado, variante pequena e sem bordo. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>
Tipo V	<p><b>153</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p><b>155</b></p> 	<p>Fragmentado. Pasta castanha/alaranjada. Superfície alisada.</p>

ANEXO A

Continuação **Tabela A.2** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica a torno, analisadas.

	DGA	Descrição	DGA	Descrição
Queimadores	<p><b>48</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta castanha clara e superfície rugosa.</p>	<p><b>1294</b></p> 	<p>Perfil completo Pasta laranja, com golpe de fogo. Superfície bem alisada.</p>
	<p><b>1346</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta cinzenta e superfície alisada.</p>		
Únicas	<p><b>366</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta castanha alaranjada. Superfície bem alisada.</p>	<p><b>389</b></p> 	<p>Perfil completo. Pasta laranja vivo e superfície alisada.</p>
	<p><b>2744</b></p> 	<p>Perfil completo. Taça elaborada provavelmente a torno lento. Pasta laranja e superfície alisada.</p>		

ANEXO A

Continuação **Tabela A.2** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica a torno, analisadas.

		DGA	Descrição	DGA	Descrição
<b>Grandes contentores</b>	<b>359</b>		Perfil completo. Pasta grosseira, e castanha/avermelhada. Superfície alisada. Pintura a vermelho.	<b>417 e 2762</b>	Perfil quase completo. Pasta laranja/avermelhada e superfície bem alisada. Círculos decalcados na parte alta do bojo, em volta da peça.
	<b>403</b>		Perfil completo. O fabrico parece ser manual ou a torno lento. Pasta grosseira de cor escura, castanha/acinzentada, indicando uma cozedura redutora. A pasta interior é laranja e a superfície é bastante bem alisada.	<b>485</b>	Perfil completo. Pasta laranja e superfície bem alisada.

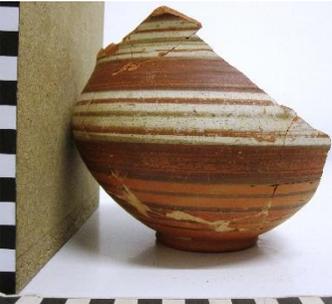
ANEXO A

Continuação **Tabela A.2** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica a torno, analisadas.

		DGA	Descrição	DGA	Descrição
<b>Grandes contentores</b>	<b>642</b>		Perfil completo. Pasta laranja com interior beije/acinzentado. Superfície alisada.	<b>770</b>	Perfil completo. Pasta laranja, com golpe fogo. Superfície bem alisada. <b>Estampilhas</b> na parte alta da pança
	<b>1984</b>		Fragmentado. Pasta castanha/alaranjada e superfície alisada. Provavelmente fabricado a tono lento. <b>Asas decoradas.</b>	<b>2463</b>	Fragmentado. Pasta laranja e superfície alisada.

ANEXO A

Tabela A.3 - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica decorada com pintura, analisadas.

DGA	Descrição	Decoração	DGA	Descrição	Decoração
351, 2246 e 2247 	Fundo, Pé alto e oco, nº39 da publicação. Pasta alaranjada e núcleo cinzento. Superfície bem alisada.	Bandas pintadas a preto ladeando bandas mais largas a vermelho e um conjunto de traços a preto.	352 	Urna com carena, fragmentada. Pasta ocre/alaranjada e superfície bem alisada.	Bandas pintadas, vermelhas e pretas.
416 	Grande contentor, perfil completo. Pasta avermelhada e superfície alisada.	<b>Estampilha</b> , pintura a vermelho e <b>decoreção coroplástica</b> (figuras modeladas).	695 	Fundo de prato, tipo XIV da publicação. Pasta laranja e superfície bem alisada.	Engobe vermelho com círculos no centro (interior e exterior).
1102 	Fragmento indeterminado, bojo. Pasta castanha/avermelhada, indícios de sobrecozedura. Superfície bem alisada.	Engobe e bandas a vermelho.	2176* 	Pote em S, perfil completo. Pasta laranja e superfície bem alisada.	Pintura em bandas a vermelho com preto e bandas brancas com preto e vermelho.

ANEXO A

Continuação **Tabela A.3** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica decorada com pintura, analisadas.

DGA	Descrição	Decoração	DGA	Descrição	Decoração
<p>2177*</p> 	<p>Pote em S, perfil quase completo. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Pintura em bandas vermelhas e pretas.</p>	<p>2178</p> 	<p>Pote? Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Pintura em bandas vermelhas e pretas intercaladas.</p>
<p>2183*</p> 	<p>Prato fragmentado. Pasta avermelhada e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas a vermelho, no interior e no exterior da peça.</p>	<p>2186*</p> 	<p>Prato, perfil completo. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Peça pintada a vermelho no interior e exterior. Bandas a vermelho no fundo interior da peça.</p>
<p>2187*</p> 	<p>Pote fragmentado. Pasta laranja, superfície alisada.</p>	<p>Peça pintada no exterior com bandas a vermelho.</p>	<p>2190*</p> 	<p>Prato, perfil pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Peça pintada no interior e exterior, a vermelho no bordo e com bandas vermelhas no bojo exterior e no fundo interior.</p>

ANEXO A

Continuação **Tabela A.3** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica decorada com pintura, analisadas.

DGA	Descrição	Decoração	DGA	Descrição	Decoração
<p>2193*</p> 	<p>Pote em S?, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Peça pintada no exterior com bandas pretas, brancas e vermelhas intercaladas.</p>	<p>2199</p> 	<p>Vaso em S. Perfil quase completo. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho.</p>
<p>2203* e 2204</p> 	<p>Pote, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Uma banda de <b>estampilhados</b> com forma circular raiada, ladeada por bandas pretas e bandas vermelhas.</p>	<p>2209</p> 	<p>Fragmentos. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho e traços vermelhos pintados em ziguezague na vertical.</p>
<p>2212* e 2213*</p> 	<p>Pote, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho e a preto a ladearem traços pintados da mesma cor em ziguezague na vertical.</p>	<p>2215</p> 	<p>Prato?, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho</p>

ANEXO A

Continuação **Tabela A.3** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica decorada com pintura, analisadas.

DGA	Descrição	Decoração	DGA	Descrição	Decoração
<p>2218</p> 	<p>Pote em S?, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a preto a ladearem zonas da peça pintadas a vermelho e duas bandas de <b>estampilha</b> com forma circular ralada.</p>	<p>2221</p> 	<p>Pote?, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho junto à base e no bojo traços a formarem um padrão em losangos, pintados a vermelho.</p>
<p>2222</p> 	<p>Prato?, fragmentado. Pasta laranja e superfície alisada.</p>	<p>Peça pintada no interior e exterior, com bandas vermelhas.</p>	<p>2225</p> 	<p>Pote?, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho e preto.</p>
<p>2235</p> 	<p>Pote em S, perfil completo. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bordo pintado a vermelho e bandas a vermelho no bojo a ladearem traços a vermelho que formam um padrão em losango, e ainda uma banda em ziguezague.</p>	<p>2236*</p> 	<p>Fragmentos. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho, a branco e a preto.</p>

ANEXO A

Continuação **Tabela A.3** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica decorada com pintura, analisadas.

DGA	Descrição	Decoração	DGA	Descrição	Decoração
<p>2250*</p> 	<p>Prato?, fragmentado. Pasta laranja/ avermelhada e pasta bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho no interior e exterior da peça, no bordo e bojo.</p>	<p>2252</p> 	<p>Pote em S, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Peça pintada com bandas e circunferências a vermelho e outros traços na parte exterior, no bordo e bojo. <b>Estampilhas</b> numa parte do bojo.</p>
<p>2284</p> 	<p>Fragmentos. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas e semi-circunferências pintadas a preto e traços ondulados na vertical, pintados a vermelho.</p>	<p>2291*</p> 	<p>Fragmentos. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho e a branco.</p>
<p>2294</p> 	<p>Fragmentos. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho e padrão em losango a vermelho.</p>	<p>2310*</p> 	<p>Pote?, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas a vermelho, preto e branco intercaladas, com traços a vermelho na vertical por cima de banda branca.</p>

ANEXO A

Continuação **Tabela A.3** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica decorada com pintura, analisadas.

DGA	Descrição	Decoração	DGA	Descrição	Decoração
<p><b>2319</b></p> 	<p>Pote?, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas pintadas a vermelho, preto e branco, no exterior.</p>	<p><b>2322</b> pode pertencer ao 2442</p> 	<p>Fragmentos. Pasta clara e superfície alisada.</p>	<p>Pintura a vermelho na base interior e a preto no exterior.</p>
<p><b>2345</b></p> 	<p>Fragmentos. Pasta laranja e superfície alisada.</p>	<p>Bandas a vermelho, preto e branco com traços a preto sobre a pintura a branco, formando padrão em losango, no exterior da peça</p>	<p><b>2358</b></p> 	<p>Pote?, fragmentado. Pasta laranja e superfície bem alisada.</p>	<p>Bandas a vermelho, branco e preto, no exterior.</p>
<p><b>2365</b></p> 	<p>Pote?, fragmentado. Pasta clara e superfície alisada.</p>	<p>Bandas a vermelho no exterior.</p>	<p><b>2366</b></p> 	<p>Fragmentos. Pasta clara e superfície bem alisada.</p>	<p>No exterior, bandas a vermelho.</p>

ANEXO A

Continuação **Tabela A.3** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica decorada com pintura, analisadas.

DGA	Descrição	Decoração	DGA	Descrição	Decoração
<p>2392</p> 	Fragmentos. Pasta laranja clara e superfície alisada	No exterior, bandas a vermelho.	<p>2394</p> 	Fragmentos. Pasta clara e superfície alisada.	No exterior, bandas a vermelho.
<p>2395</p> 	Fragmentos. Pasta laranja clara e superfície alisada.	Traços ondulados a vermelho.	<p>2438</p> 	Fragmentos. Pasta esbranquiçada. Superfície alisada.	Bandas a vermelho, no exterior.
<p>2441</p> 	Fragmentos. Pasta alaranjada e no interior ocre. Superfície Alisada.	No exterior, ténue e fina banda a vermelho seguida de pintura a vermelho mais carregada. <b>Estampilha</b> em forma de triângulo invertido com padrão no interior.	<p>2442 e 2322</p> 	Fragmentos. Pasta muito clara. Superfície mal alisada.	Bandas a vermelho no exterior.

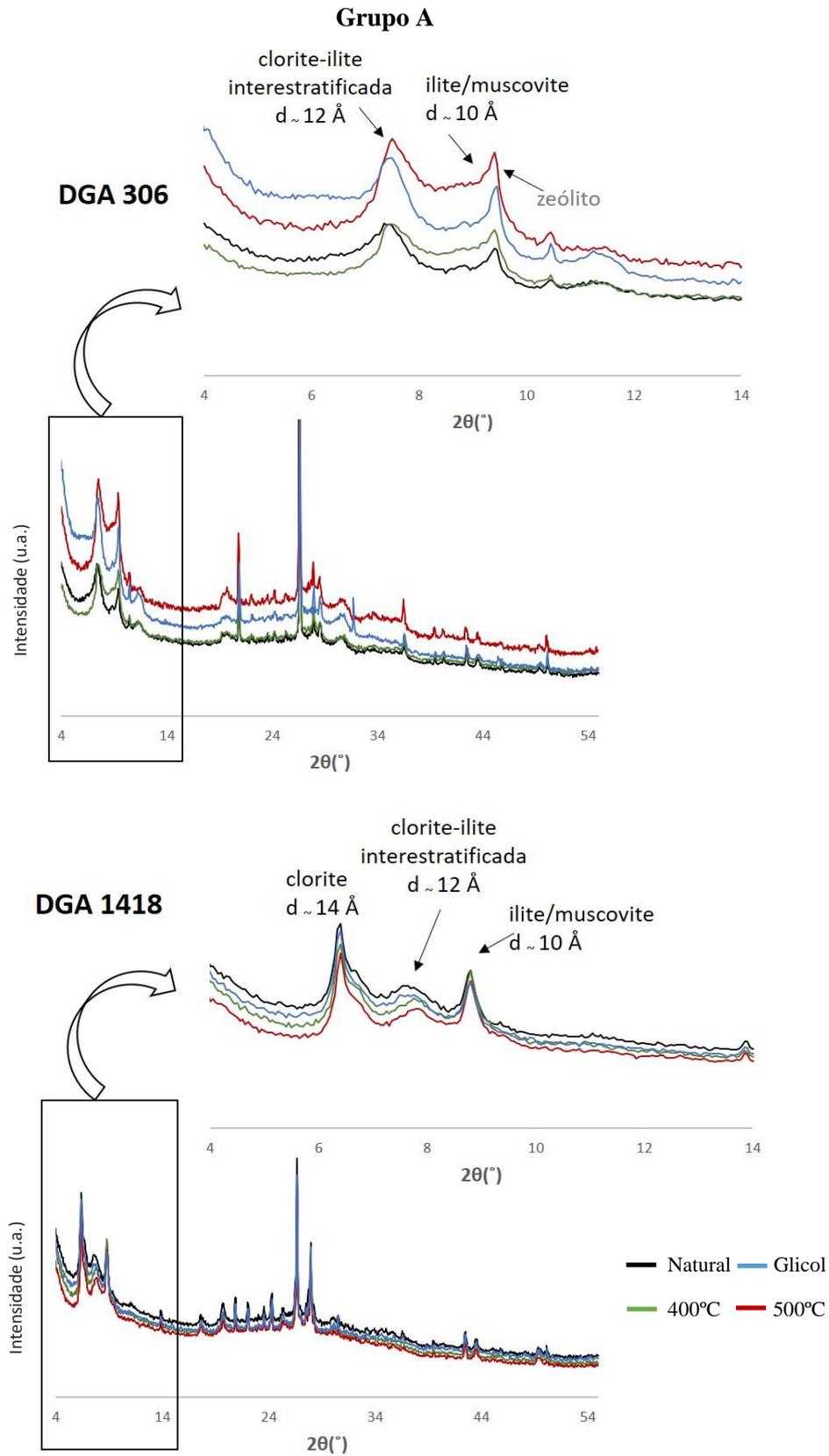
ANEXO A

Continuação **Tabela A.3** - Fotos e breve descrição das amostras, de cerâmica decorada com pintura, analisadas.

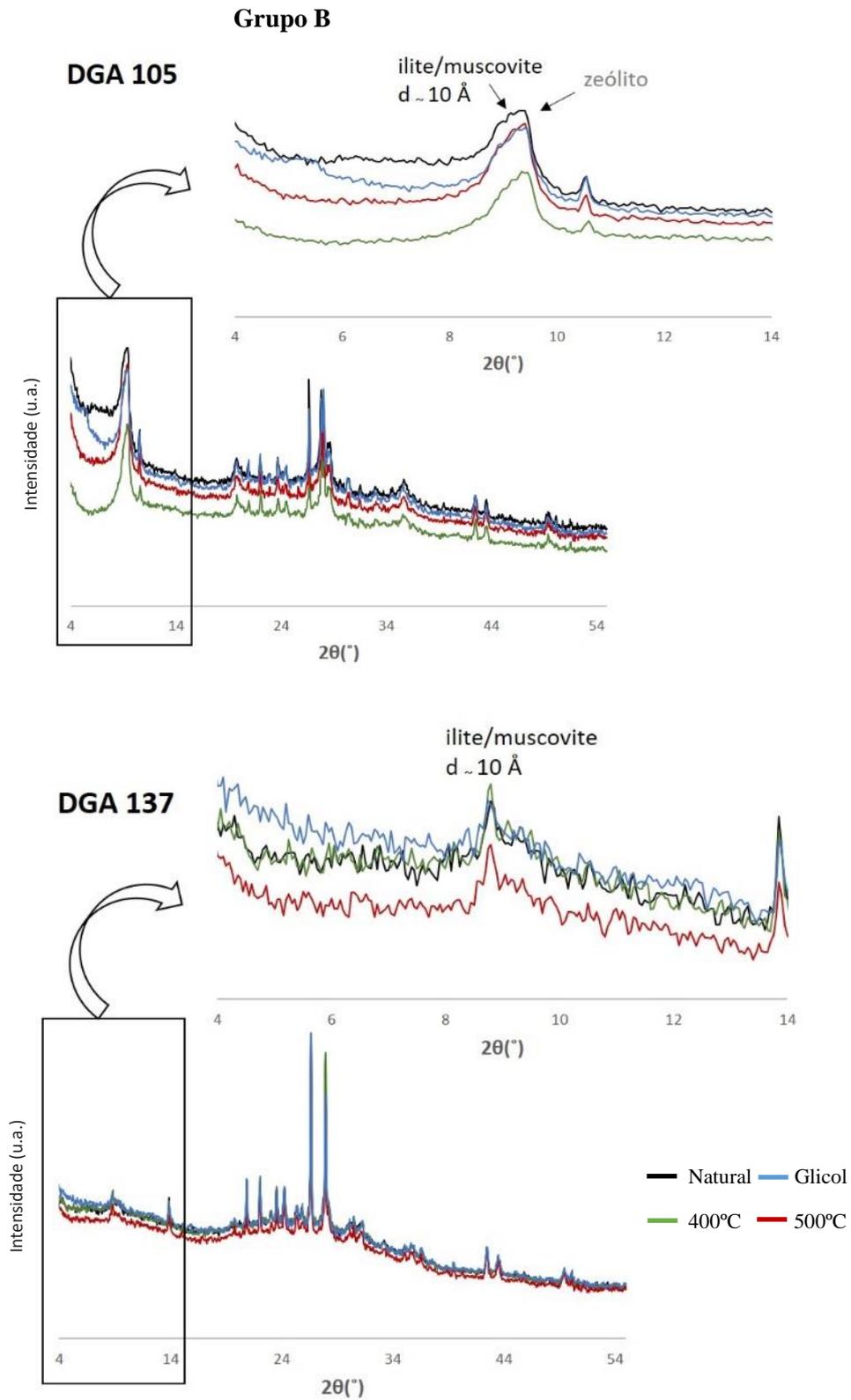
DGA	Descrição	Decoração	DGA	Descrição	Decoração
<p>2443</p> 	<p>Fragments. Pasta clara e superfície alisada.</p>	<p>Banda escura no lábio do bordo e banda em tom cinza no exterior do bojo. Num dos fragmentos essa banda é sobreposta por um traço largo a vermelho escuro.</p>	<p>2448</p> 	<p>Fragments. Pasta clara e superfície alisada.</p>	<p>Não parece pintado, mas mais resultado da cozedura.</p>
<p>2449</p> 	<p>Urna de orelhetas, fragmentada. Pasta laranja e superfície alisada.</p>	<p><b>Estampilha</b> e bandas pintadas a vermelho, no exterior.</p>			

## **ANEXO B – Resultados da difração de raios-X (DRX) em lâminas de argilas orientadas**

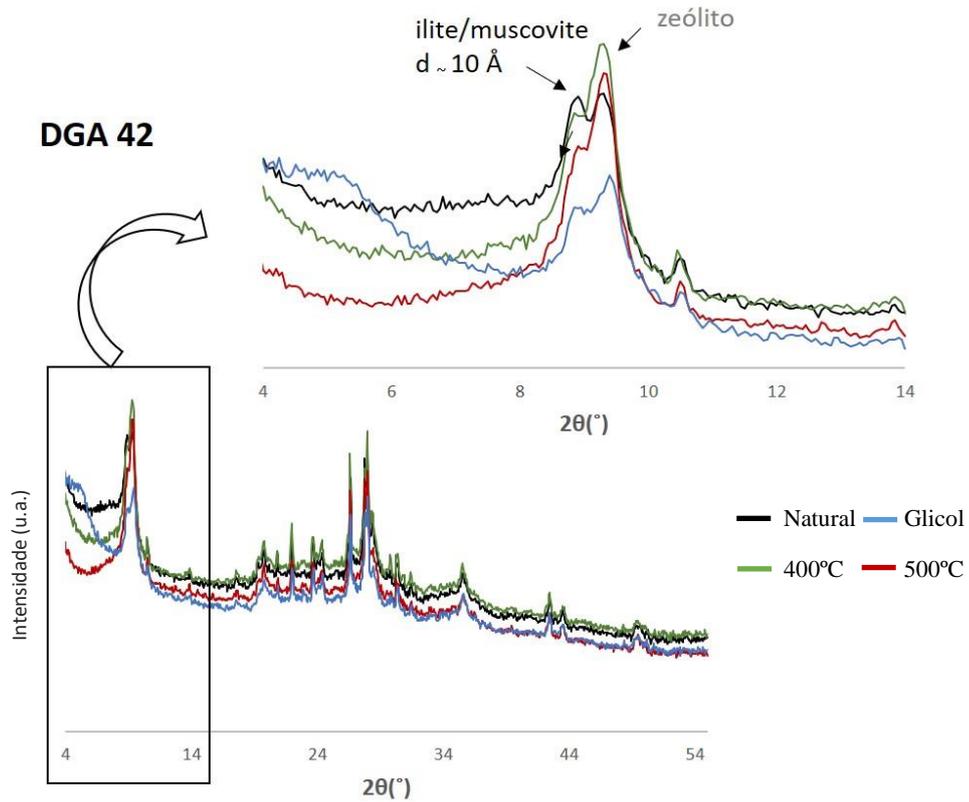
Neste anexo apresentam-se alguns difratogramas obtidos na análise das lâminas de argilas orientadas referentes a amostras de cerâmica manual, de ambos os grupos petrográficos identificados (grupo A e grupo B). As lâminas de argilas orientadas foram submetidas a glicolação e a tratamento térmico a 400°C e a 550°C e analisadas por DRX.



**Figura B.1** – Difrátogramas de amostras do grupo petrográfico A de cerâmica manual DGA 306 – taça e DGA 1418: urna), em lâminas de argilas orientadas secas à temperatura ambiente (natural), vaporizadas com glicol e tratadas a 400°C e a 550°C.



**Figura B.2** – Difratoformas de amostras do grupo petrográfico B de cerâmica manual, nomeadamente da tipologia tipo I (copos), em lâminas de argilas orientadas secas à temperatura ambiente (natural), vaporizadas com glicol e tratadas a 400°C e a 550°C.



**Figura B.3** – Difractogramas de amostra de queimador manual, grupo petrográfico B, em lâmina de argilas orientadas secas à temperatura ambiente (natural), vaporizadas com glicol e tratadas a 400°C e a 550°C.

## ANEXO C – Petrografia de materiais geológicos na zona envolvente a Garvão

Neste anexo, é apresentada a petrografia de amostras de materiais geológicos recolhidos na proximidade de Garvão. Com esta análise petrográfica pretendia-se conhecer diferentes possíveis fontes de proveniência das matérias-primas usadas no fabrico das cerâmicas. Foram recolhidas 4 amostras de rochas com contextos geológicos distintos. Considerando a sua localização (Figura C.1) e de acordo com o mapa geológico de Castro Verde as amostras referem-se a:

**MG1** – Grauvaques a 3 km a sul de Entradas, na estrada Beja-Ourique

**MG2**- Rochas máficas (*i.e.* doloritos) no cruzamento para Aljustrel.

**MG3** – Pórfiro quartzífero do Baixo Alentejo

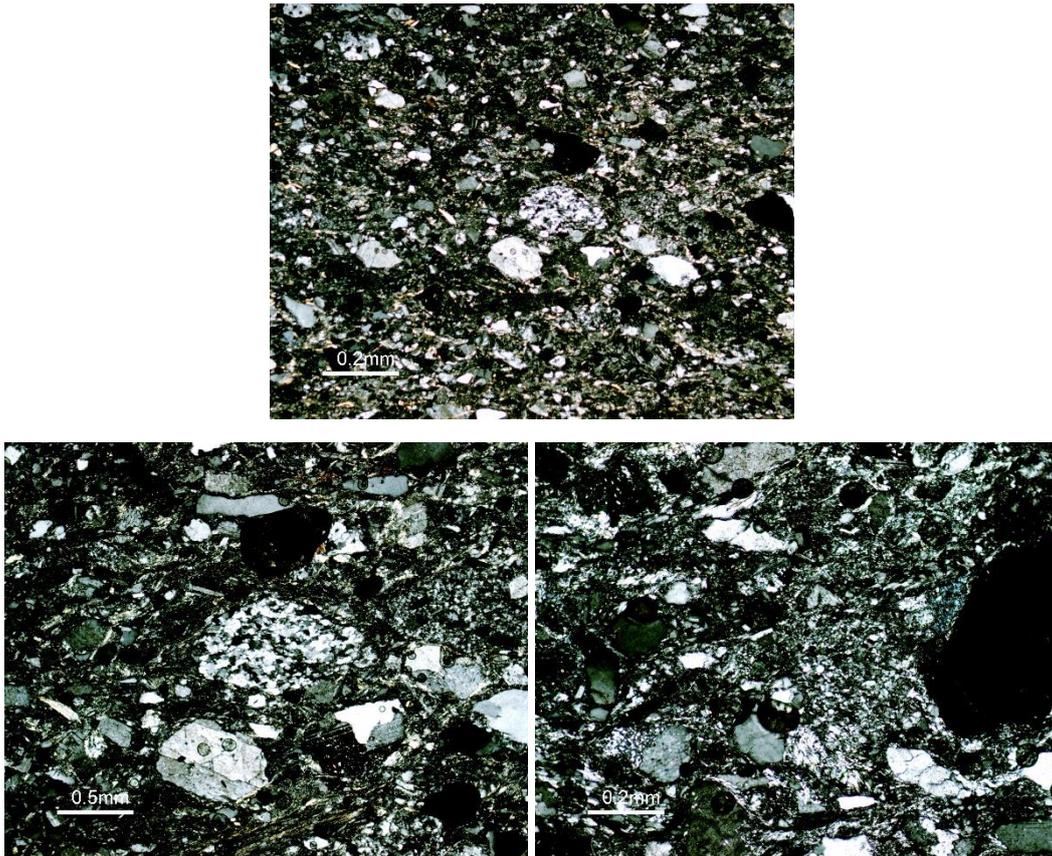
**MG4** – Rocha vulcânica ou subvulcânica básica de cor escura, por vezes com textura porfírica com fenocristais de cor escura. Em amostra de mão são visíveis eventuais amígdalas preenchidas por calcite, algumas vezes cortada por filonetes de sílica enriquecida em Mn e Fe.



**Figura C.1** – Localização das amostras de rocha recolhidas.

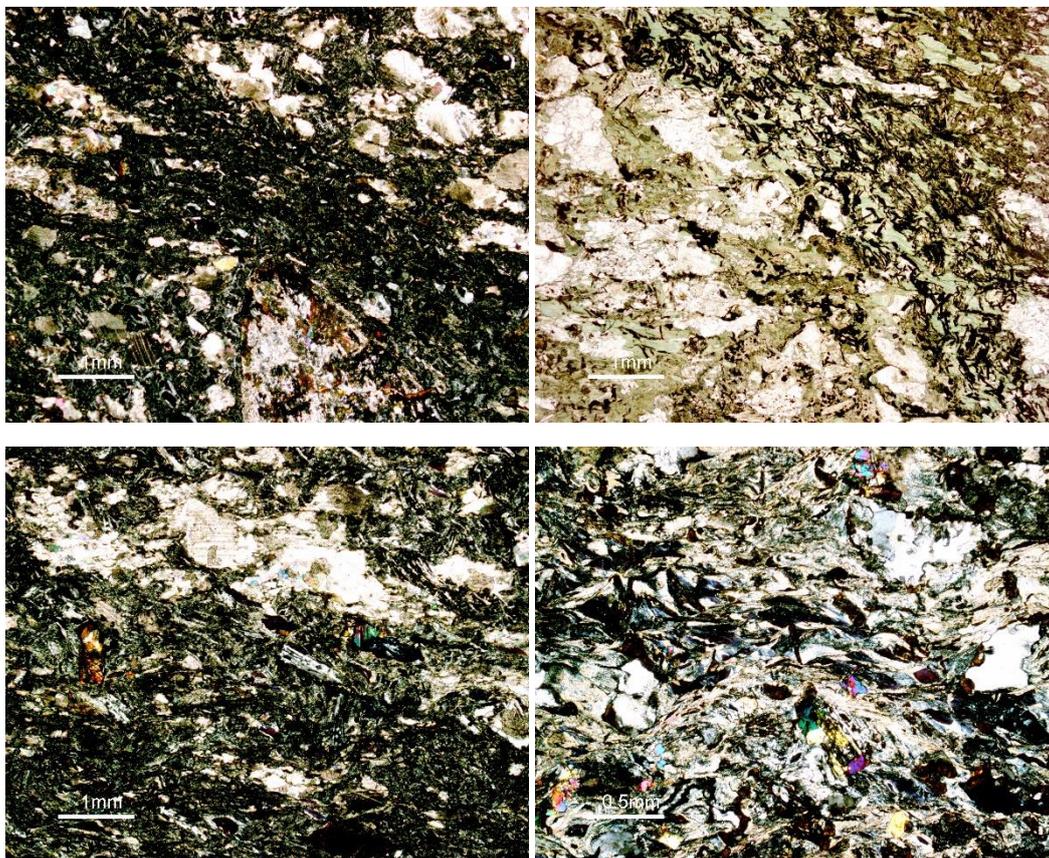
*Análise petrográfica*

A observação da amostra MG1 em lâmina revelou uma rocha de natureza grauvacóide, com clastos de quartzo e feldspato. A matriz é de filossilicatos com ilite muito abundante e vestígios de clorite. Os clastos mostram-se muito angulosos, com evidência de um reduzido transporte (Figura C.2).



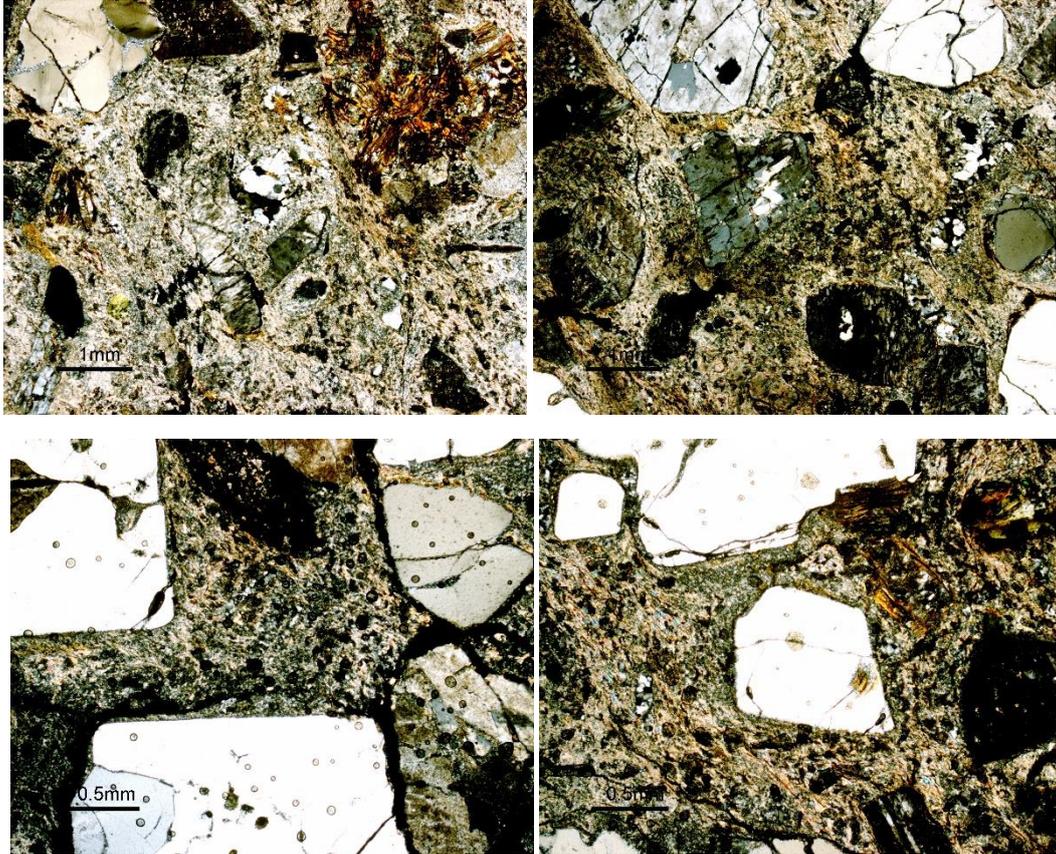
**Figura C.2** - Matriz da amostra MG1, rica em filossilicatos (ilite e rara clorite), onde são visíveis clastos de quartzo e feldspato (nicóis cruzados).

A petrografia da amostra **MG2** mostra uma rocha extremamente alterada com carbonatação e cloritização (Figura C.3). São raros os vestígios de rocha ígnea original, mas podem ser identificados ainda plagioclases e eventualmente ferromagnesianos (anfíbolos?).



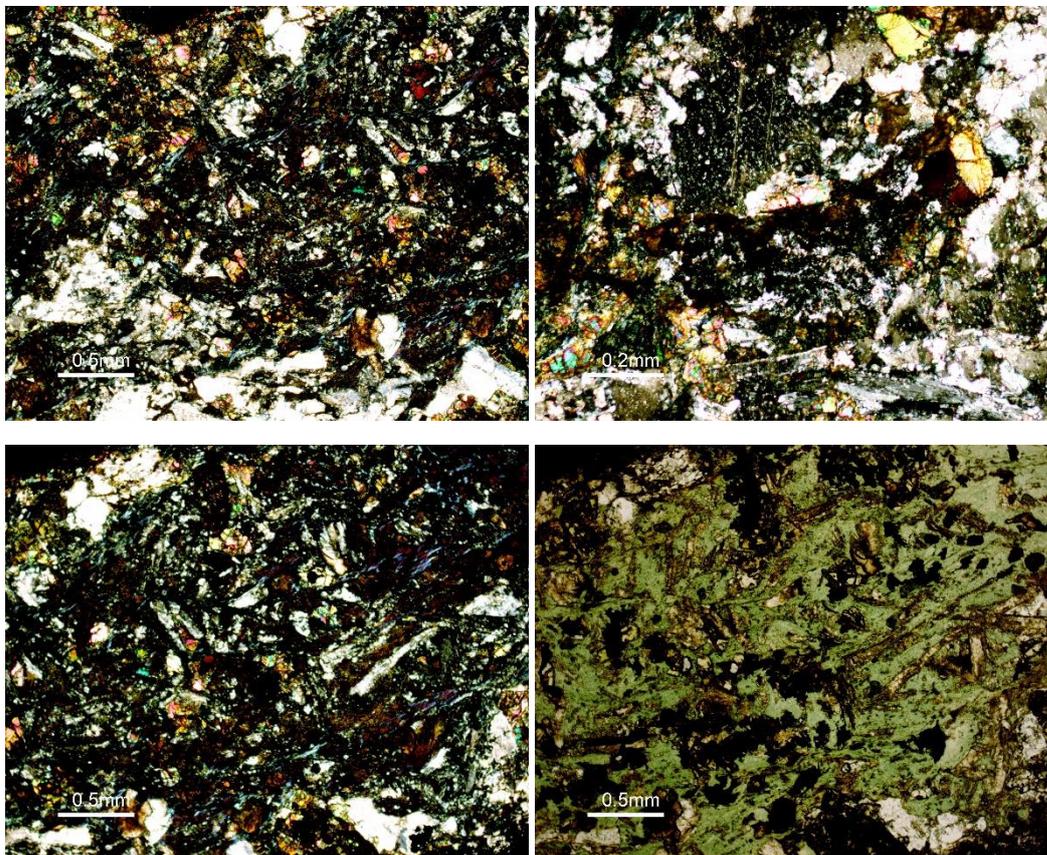
**Figura C.3** – Aspeto geral da amostra MG2, rocha muito alterada, com cloritização (nicóis cruzados).

A amostra **MG3** refere-se a uma rocha porfírica extremamente alterada com fenocristais de quartzo e raros de feldspatos, numa matriz microcristalina enriquecida em ilite (Figura C.4).



**Figura C.4** – Aspeto geral da amostra MG3, matriz enriquecida em ilite. São visíveis fenocristais de quartzo e raros de feldspatos (nicóis cruzados).

Na análise petrográfica de lâminas da amostra **MG4** foi identificada uma rocha ígnea extremamente alterada por processos de cloritização e carbonatação. Nesta amostra são ainda visíveis as plagioclases originais (Figura C.5).



**Figura C.5** – Aspecto geral da amostra MG4, rocha ígnea muito alterada por processos de cloritização (nicóis cruzados, a última em nicóis cruzados e nicóis paralelos).

## **ANEXO D – Resultados de fluorescência de raios-X portátil (FRX)**

Neste anexo, constam os resultados de todas as amostras analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, usando um equipamento portátil. Os valores apresentados correspondem aos valores de intensidade normalizados (áreas do pico do elemento/área do pico do ânodo (Ag)).

### **Conteúdo:**

Elementos maiores e menores determinados em:

#### Cerâmica manual:

- fusaiolas
- copos, tipo I
- taças, tipo II
- urnas, tipo IV
- tampas
- queimadores, tipo VI

#### Cerâmica a torno:

- pratos, tipo I, ambas as pastas (fina e grosseira)
- taças, tipo II
- urnas, tipo V
- grandes contentores
- potes decorados com pintura
- pratos decorados com pintura
- peças únicas, de fabrico manual (M) e a torno (T)

ANEXO D

Tabela D.1 – Elementos maiores e menores determinados, nas fusaiolas do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA3	FUSAIOLAS	8,17E -02	9,53E -01	1,25E -01	2,59E -02	1,08E -03	9,95E -01	3,29E +00	5,19E +00	7,16E +00	4,09E -01	1,98E -01	2,83E -01	9,74E +01	2,56E -01	1,88E -01	1,59E -01	2,03E -01	7,72E -01	1,09E -01	4,75E -01
DGA4		5,33E -02	8,08E -01	1,79E -02	1,02E -01	1,08E -02	9,09E -01	2,32E +00	5,21E +00	2,93E +00	1,82E -01	7,66E -01	2,23E +00	1,18E +02	8,33E -01	1,71E -01	2,34E -01	9,34E -02	2,28E -01	1,06E -01	2,32E -01
DGA5		6,32E -02	8,60E -01	6,58E -02	1,62E -01	7,09E -02	8,56E -01	2,56E +00	4,20E +00	5,64E +00	3,40E -01	1,36E -01	2,18E +00	8,92E +01	3,02E -01	4,52E -01	5,34E -01	1,32E -01	2,70E -01	1,34E -01	3,60E -01
DGA6		8,40E -02	9,12E -01	2,17E -02	1,81E -02	3,55E -03	9,56E -01	2,62E +00	3,55E +00	5,93E +00	3,09E -01	1,79E -01	1,74E -01	1,24E +02	8,93E -02	1,29E -01	1,95E -01	1,96E -01	1,03E +00	1,31E -01	3,55E -01
DGA7		7,59E -02	9,27E -01	8,15E -02	1,14E -03	8,17E -05	9,45E -01	1,67E +00	5,25E +00	4,98E +00	2,71E -01	2,09E -01	2,50E -01	1,19E +02	8,50E -02	1,12E -01	1,68E -01	7,62E -02	8,54E -01	1,35E -01	3,32E -01
DGA8		1,04E -01	8,39E -01	1,21E -01	3,51E -03	3,35E -03	7,34E -01	5,47E +00	4,77E +00	5,39E +00	2,46E -01	2,19E -02	9,93E -01	1,18E +02	3,02E -02	4,09E -02	1,07E -01	1,30E -01	6,56E -01	1,39E -01	7,62E -01
DGA9		1,27E -01	1,25E +00	1,66E -01	2,47E -02	8,03E -02	9,04E -01	7,14E +00	5,75E +00	7,55E +00	3,80E -01	3,33E -01	3,04E +00	1,43E +02	2,24E -01	1,29E -01	2,22E -01	2,20E -01	9,25E -01	1,56E -01	7,32E -01
DGA10		7,88E -02	1,03E +00	4,03E -02	1,14E -03	6,50E -03	8,69E -01	2,09E +00	4,15E +00	4,33E +00	2,36E -01	2,52E -01	3,42E -01	1,16E +02	1,62E -01	1,69E -01	2,35E -01	1,38E -01	7,54E -01	1,11E -01	2,91E -01
DGA11		7,68E -02	9,98E -01	1,47E -01	3,75E -03	8,60E -03	7,48E -01	2,85E +00	2,77E +00	2,28E +00	1,85E -01	6,04E -02	1,57E -02	6,69E +01	4,16E -02	1,06E -01	4,68E -02	7,44E -02	5,02E -01	1,72E -01	3,79E -01
DGA12		6,91E -02	7,69E -01	1,58E -01	1,78E -04	2,25E -04	9,08E -01	2,02E +00	6,14E +00	4,34E +00	1,91E -01	2,58E -01	2,40E -01	1,06E +02	1,22E -01	8,68E -02	1,03E -01	9,82E -02	1,57E +00	1,41E -01	2,54E -01
DGA13		6,52E -02	7,55E -01	4,47E -02	6,60E -02	2,38E -03	9,02E -01	2,75E +00	3,88E +00	4,42E +00	1,95E -01	1,00E -01	1,46E +00	8,64E +01	1,03E -01	5,25E -02	2,09E -01	1,86E -01	8,31E -01	1,50E -01	2,57E -01
DGA14		4,36E -02	8,52E -01	7,06E -02	1,20E -02	2,14E -02	8,19E -01	2,08E +00	4,71E +00	2,03E +00	1,77E -01	1,33E +00	1,17E +00	1,29E +02	1,25E +00	2,22E -01	2,48E -01	8,13E -02	2,93E -01	7,84E -02	1,75E -01
DGA15		8,87E -02	8,18E -01	3,30E -03	2,51E -02	5,06E -02	1,12E +00	2,96E +00	6,39E -01	2,20E +00	1,42E -01	7,61E -02	2,17E -01	6,60E +01	9,54E -02	1,65E -01	1,67E -01	1,99E -01	2,59E -01	1,26E -01	3,80E -01
DGA16		8,28E -02	1,09E +00	4,21E -02	3,84E -03	2,31E -02	9,08E -01	2,93E +00	3,20E +00	3,83E +00	2,77E -01	3,37E -01	3,20E -01	1,22E +02	2,57E -01	1,79E -01	1,85E -01	1,67E -01	6,78E -01	1,09E -01	3,01E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.1** – Elementos maiores e menores determinados, nas fusaiolas do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA17	FUSAIOLAS	7,41E -02	7,68E -01	4,88E -02	6,88E -03	7,31E -03	9,47E -01	3,68E +00	4,59E +00	5,78E +00	3,22E -01	1,47E -01	1,94E +00	9,10E +01	1,93E -01	1,57E -01	2,00E -01	1,28E -01	2,43E -01	1,31E -01	4,21E -01
DGA18		5,70E -02	6,45E -01	1,28E -02	6,72E -03	2,72E -03	1,01E +00	2,89E +00	2,31E +00	2,47E +00	2,17E -01	1,56E -01	1,09E +00	9,29E +01	7,26E -02	1,06E -01	1,77E -01	9,00E -02	3,64E -01	1,11E -01	2,28E -01
DGA19		6,32E -02	8,56E -01	6,95E -02	6,88E -03	3,96E -03	9,97E -01	3,95E +00	3,45E +00	2,73E +00	1,57E -01	1,64E -01	1,86E -01	8,75E +01	1,35E -01	8,26E -02	1,34E -01	8,96E -02	6,32E -01	1,14E -01	2,54E -01
DGA20		1,37E -01	1,20E +00	5,13E -02	4,32E -02	4,86E -02	9,44E -01	3,25E +00	1,20E +01	1,09E +00	1,13E -01	1,04E -01	5,35E -01	7,01E +01	9,40E -02	3,80E -02	1,18E -01	1,20E -02	1,20E +00	1,10E -01	1,49E -01
DGA21		3,44E -02	5,28E -01	1,82E -01	2,08E -03	1,39E -04	9,79E -01	1,34E +00	4,47E +00	3,20E +00	1,94E -01	7,58E -01	2,40E -01	1,00E +02	5,60E -01	8,10E -02	1,28E -01	6,96E -02	5,52E -01	9,29E -02	2,14E -01
DGA22		8,49E -02	9,81E -01	7,75E -02	1,67E -02	4,35E -04	1,15E +00	2,61E +00	8,70E +00	2,97E +00	2,78E -01	1,30E -01	8,21E -01	1,13E +02	7,41E -02	1,29E -01	1,91E -01	1,19E -01	6,52E -01	1,18E -01	3,29E -01
DGA23		8,83E -02	8,70E -01	9,31E -03	8,65E -02	2,70E -02	1,04E +00	4,31E +00	2,37E +00	5,91E +00	3,57E -01	1,70E -01	2,01E +00	9,50E +01	2,86E -01	1,34E -01	2,82E -01	1,25E -01	3,00E -01	1,11E -01	3,91E -01
DGA24		4,98E -02	7,23E -01	8,78E -02	1,76E -03	1,10E -02	9,26E -01	1,57E +00	3,47E +00	2,79E +00	1,72E -01	8,12E -01	3,51E -01	1,07E +02	5,91E -01	8,22E -02	1,84E -01	7,25E -02	4,99E -01	1,01E -01	2,05E -01
DGA25		6,96E -02	5,75E -01	1,00E -01	1,11E -03	2,27E -02	8,10E -01	3,64E +00	5,62E +00	6,10E +00	2,27E -01	1,14E -01	1,02E +00	7,67E +01	1,27E -01	6,08E -02	1,36E -01	8,15E -02	4,46E -01	1,37E -01	3,79E -01
DGA26		6,26E -02	5,28E -01	7,02E -02	1,36E -02	3,75E -02	1,08E +00	3,49E +00	4,20E +00	6,10E +00	3,60E -01	1,21E -01	7,77E -01	8,07E +01	1,39E -01	1,21E -01	1,91E -01	1,08E -01	3,14E -01	9,89E -02	3,18E -01
DGA27		6,44E -02	7,63E -01	1,01E -01	2,39E -02	7,55E -03	9,45E -01	2,56E +00	6,57E +00	2,78E +00	1,68E -01	1,52E -01	4,17E -01	8,24E +01	9,55E -02	2,17E -01	1,82E -01	1,03E -01	7,78E -01	9,65E -02	2,34E -01
DGA28		6,70E -02	8,74E -01	7,93E -02	7,36E -03	4,14E -03	8,06E -01	2,83E +00	4,16E +00	5,48E +00	3,06E -01	1,72E -01	1,52E -01	8,89E +01	2,34E -01	1,22E -01	2,26E -01	1,03E -01	4,50E -01	1,12E -01	4,10E -01
DGA29		6,67E -02	8,02E -01	4,96E -02	8,44E -03	9,08E -03	9,12E -01	4,09E +00	2,97E +00	5,04E +00	3,67E -01	1,62E -01	2,57E +00	8,65E +01	2,49E -01	1,39E -01	3,95E -01	1,20E -01	2,37E -01	9,69E -02	3,42E -01
DGA30		7,63E -02	9,43E -01	2,46E -02	1,88E -02	4,60E -03	1,01E +00	2,90E +00	5,01E +00	6,15E +00	3,30E -01	1,88E -01	9,04E -01	8,19E +01	2,44E -01	1,69E -01	1,76E -01	1,33E -01	9,82E -01	1,07E -01	3,91E -01
DGA31		8,90E -02	9,96E -01	1,19E -02	2,03E -02	2,99E -02	1,34E +00	1,44E +00	1,60E +01	1,18E +00	1,27E -01	4,75E -01	1,44E +00	6,98E +01	1,91E -01	1,18E -01	1,25E -01	9,36E -02	7,74E -01	7,84E -02	1,16E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.1** – Elementos maiores e menores determinados, nas fusaiolas do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA32	FUSAIOLAS	6,50E -02	8,20E -01	1,31E -01	4,05E -03	1,57E -03	1,10E +00	2,05E +00	7,62E +00	2,15E +00	1,67E -01	7,52E -02	2,42E -01	7,47E +01	9,74E -02	1,68E -01	1,44E -01	8,30E -02	7,68E -01	1,17E -01	2,29E -01
DGA33		7,75E -02	1,01E +00	3,00E -02	9,75E -04	1,25E -03	8,31E -01	2,33E +00	3,80E +00	4,64E +00	2,22E -01	2,19E -01	3,81E -01	1,18E +02	7,27E -02	5,97E -02	1,64E -01	5,87E -02	7,88E -01	1,16E -01	3,07E -01
DGA34		6,99E -02	7,75E -01	2,52E -02	3,78E -02	9,97E -03	1,02E +00	3,00E +00	1,79E +00	6,26E +00	3,22E -01	3,09E -01	1,69E +00	9,38E +01	5,86E -01	1,11E -01	2,24E -01	1,08E -01	2,84E -01	1,30E -01	4,40E -01
DGA35		8,45E -02	7,68E -01	1,11E -01	1,09E -02	2,45E -03	9,81E -01	1,97E +00	3,93E +00	3,19E +00	2,20E -01	1,80E -01	5,57E -01	8,33E +01	6,46E -02	1,14E -01	1,26E -01	1,04E -01	7,86E -01	1,31E -01	2,54E -01
DGA36		5,54E -02	6,56E -01	3,20E -02	2,59E -03	1,27E -02	9,44E -01	2,24E +00	2,07E +00	3,40E +00	1,94E -01	9,69E -02	1,35E +00	9,12E +01	5,21E -02	1,15E -01	9,01E -02	2,24E -01	9,55E -01	1,27E -01	2,36E -01
DGA37		6,91E -02	8,11E -01	3,26E -02	1,45E -03	8,74E -03	1,04E +00	2,58E +00	3,10E +00	6,42E +00	3,74E -01	1,53E -01	2,95E -01	8,60E +01	2,28E -01	1,47E -01	1,38E -01	1,34E -01	5,00E -01	1,17E -01	4,02E -01
DGA643		5,48E -02	9,85E -01	3,32E -02	2,03E -02	2,10E -02	9,64E -01	3,81E +00	2,18E +00	1,75E +00	1,12E -01	7,25E -02	2,41E -01	3,39E +01	8,55E -02	2,11E -01	2,18E -01	2,16E -01	2,65E -01	1,24E -01	4,65E -01
DGA1380		6,90E -02	1,20E +00	1,45E -01	1,08E -02	1,15E -03	9,84E -01	2,47E +00	2,62E +00	2,17E +00	1,95E -01	6,31E -02	2,05E -02	5,47E +01	1,17E -01	1,49E -01	1,16E -01	1,69E -01	4,83E -01	1,39E -01	5,75E -01
DGA1381		9,61E -02	1,28E +00	8,50E -03	5,01E -03	7,83E -03	1,05E +00	2,94E +00	9,77E -01	2,02E +00	1,59E -01	7,98E -02	4,98E -01	6,08E +01	1,61E -01	1,18E -01	2,09E -01	2,49E -01	4,00E -01	1,22E -01	5,04E -01
DGA1382		6,50E -02	7,28E -01	1,98E -02	1,74E -02	4,05E -02	9,26E -01	2,61E +00	4,45E +00	3,95E +00	1,90E -01	9,67E -02	1,36E +00	7,05E +01	1,64E -01	1,39E +00	2,85E -01	1,43E -01	7,16E -01	1,22E -01	3,57E -01
DGA1383		1,08E -01	1,26E +00	1,55E -01	1,22E -03	4,78E -03	9,33E -01	3,40E +00	3,67E +00	2,23E +00	2,06E -01	6,27E -02	4,23E -01	6,67E +01	1,65E -01	1,02E -01	2,78E -01	2,56E -01	1,14E +00	1,34E -01	4,53E -01
DGA1384		9,82E -02	1,24E +00	2,55E -02	7,13E -05	1,12E -02	8,37E -01	2,77E +00	1,60E +00	2,09E +00	1,66E -01	7,35E -02	9,97E -01	5,90E +01	9,84E -02	1,37E -01	1,18E -01	1,29E -01	4,28E -01	1,81E -01	4,71E -01
DGA1385		8,07E -02	8,32E -01	1,33E -02	3,90E -03	2,07E -04	1,06E +00	1,49E +00	1,14E +01	7,18E -01	7,11E -02	1,88E -01	5,63E -01	4,52E +01	1,97E -01	1,60E -01	9,91E -02	4,75E -02	6,89E -01	7,82E -02	9,65E -02
DGA1386		8,08E -02	9,02E -01	9,95E -03	3,80E -03	3,07E -02	1,13E +00	4,64E +00	5,11E +00	3,20E +00	2,18E -01	2,33E -01	2,00E +00	1,07E +02	1,26E -01	1,11E -01	1,83E -01	1,25E -01	1,12E +00	8,96E -02	2,47E -01
DGA1387		1,01E -01	9,98E -01	3,33E -02	6,61E -03	4,13E -03	1,03E +00	2,10E +00	4,10E +00	2,65E +00	2,19E -01	7,15E -02	1,77E +00	1,16E +02	9,46E -02	2,18E -01	3,01E -01	1,42E -01	2,89E -01	1,43E -01	3,03E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.1** – Elementos maiores e menores determinados, nas fusaiolas do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA1403	FUSAIOLAS	7,17E -02	8,68E -01	2,90E -02	7,54E -04	1,02E -03	8,72E -01	2,18E +00	4,17E +00	3,81E +00	2,39E -01	2,44E -01	2,50E -01	1,21E +02	5,28E -02	1,17E -01	2,33E -01	8,97E -02	6,88E -01	1,24E -01	2,71E -01
DGA2301		9,99E -02	9,70E -01	3,35E -02	3,81E -03	4,50E -02	9,62E -01	2,65E +00	2,75E +00	6,46E +00	3,50E -01	1,58E -01	1,85E +00	8,76E +01	2,65E -01	5,05E -01	3,51E -01	1,48E -01	6,07E -01	1,39E -01	5,72E -01
DGA2302		1,58E -01	1,43E +00	5,34E -02	1,09E -02	7,16E -02	7,87E -01	3,15E +00	1,39E +01	1,42E +00	1,34E -01	2,04E -01	1,09E +00	8,07E +01	1,62E -01	1,95E -01	1,12E -01	1,31E -01	1,05E +00	1,47E -01	1,52E -01

ANEXO D

Tabela D.2 – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo I, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA57	MI	3,30E -02	4,07E -01	1,77E -02	1,82E -03	9,95E -03	1,07E +00	1,25E +00	2,94E +00	2,41E +00	1,53E -01	1,60E -01	1,77E -01	9,04E +01	2,44E -02	3,02E -02	7,34E -02	7,79E -02	3,76E -01	7,73E -02	1,74E -01
DGA58		4,31E -02	5,02E -01	4,20E -04	4,77E -04	4,02E -03	1,19E +00	1,37E +00	3,89E +00	2,28E +00	1,52E -01	1,69E -01	3,29E -01	7,10E +01	5,53E -02	5,44E -02	6,99E -02	3,19E -02	5,90E -01	7,88E -02	1,65E -01
DGA59		4,23E -02	5,21E -01	8,41E -03	1,80E -02	1,10E -03	1,08E +00	2,04E +00	2,88E +00	3,24E +00	1,94E -01	6,99E -02	5,24E -01	7,71E +01	1,15E -01	6,59E -02	1,42E -01	7,15E -02	6,82E -01	9,18E -02	2,39E -01
DGA60		4,29E -02	4,90E -01	1,03E -02	1,18E -02	7,12E -03	1,11E +00	1,22E +00	3,78E +00	2,66E +00	1,76E -01	1,40E -01	2,37E -01	6,57E +01	9,50E -02	7,14E -02	1,41E -01	7,19E -02	6,34E -01	6,79E -02	1,45E -01
DGA61		4,11E -02	3,94E -01	4,24E -02	1,69E -02	3,22E -03	1,20E +00	1,81E +00	2,21E +00	4,26E +00	2,24E -01	6,35E -02	3,48E -01	5,33E +01	1,16E -01	7,82E -02	1,39E -01	7,95E -02	1,78E -01	7,19E -02	2,79E -01
DGA62		5,37E -02	5,04E -01	1,59E -02	3,02E -02	8,33E -03	1,13E +00	1,37E +00	2,81E +00	2,13E +00	1,71E -01	1,55E -01	3,31E -01	6,34E +01	1,22E -01	9,73E -02	8,33E -02	1,11E -01	3,88E -01	1,00E -01	1,76E -01
DGA63		5,25E -02	4,35E -01	5,61E -02	1,47E -02	1,01E -02	1,17E +00	2,86E +00	2,68E +00	4,48E +00	2,24E -01	1,08E -01	1,19E +00	6,12E +01	1,62E -01	7,96E -02	1,78E -01	8,45E -02	4,04E -01	7,50E -02	3,51E -01
DGA67		4,57E -02	5,28E -01	1,08E -02	3,19E -02	1,28E -02	1,12E +00	1,72E +00	3,46E +00	1,70E +00	1,35E -01	8,19E -02	4,17E -01	8,77E +01	9,07E -02	1,31E -01	1,32E -01	9,98E -02	3,01E -01	9,37E -02	1,77E -01
DGA69		4,16E -02	4,06E -01	8,36E -03	1,23E -03	1,24E -03	1,11E +00	2,26E +00	1,71E +00	4,06E +00	2,27E -01	7,00E -02	8,35E -01	6,18E +01	6,59E -02	5,61E -02	9,73E -02	7,06E -02	1,82E -01	8,32E -02	2,29E -01
DGA71		2,95E -02	4,42E -01	8,69E -03	5,42E -02	1,59E -02	1,09E +00	1,58E +00	3,05E +00	1,52E +00	1,56E -01	3,49E -02	4,38E -01	7,02E +01	3,18E -02	9,43E -02	7,72E -02	4,03E -02	2,47E -01	9,14E -02	1,54E -01
DGA72		8,42E -02	8,78E -01	6,27E -02	8,92E -02	5,38E -02	8,81E -01	2,27E +00	7,05E +00	5,18E +00	2,98E -01	4,83E -01	1,34E +00	1,38E +02	2,73E -01	1,74E -01	2,79E -01	1,44E -01	1,12E +00	1,27E -01	2,44E -01
DGA73		7,50E -02	9,68E -01	6,51E -02	4,96E -02	1,28E -02	1,01E +00	4,06E +00	5,42E +00	5,58E +00	3,42E -01	1,48E -01	1,28E +00	9,29E +01	3,02E -01	2,07E -01	4,55E -01	2,04E -01	1,18E +00	1,24E -01	4,34E -01
DGA75		9,38E -02	8,39E -01	3,80E -02	1,56E -02	1,33E -02	1,21E +00	5,55E +00	5,73E +00	6,74E +00	3,69E -01	2,11E -01	7,58E -01	1,01E +02	2,62E -01	1,65E -01	2,19E -01	3,10E -01	3,20E -01	1,13E -01	5,56E -01
DGA77		8,19E -02	8,24E -01	3,19E -02	2,29E -02	1,02E -03	9,26E -01	4,65E +00	2,89E +00	3,98E +00	2,41E -01	1,18E -01	1,11E +00	9,64E +01	1,14E -01	1,05E -01	1,68E -01	1,46E -01	8,19E -01	1,07E -01	2,74E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.2** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo I, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA80	MI	6,13E -02	6,48E -01	2,33E -02	1,28E -02	4,69E -03	9,90E -01	2,60E +00	3,72E +00	6,34E +00	2,81E -01	1,06E -01	5,21E -01	8,03E +01	1,79E -01	1,10E -01	2,46E -01	8,65E -02	1,49E +00	1,50E -01	4,49E -01
DGA83		1,37E -01	1,21E +00	1,14E -01	3,92E -02	4,25E -02	8,35E -01	5,10E +00	9,26E +00	6,82E +00	4,09E -01	3,03E -01	1,15E +00	1,35E +02	2,59E -01	1,31E -01	3,31E -01	2,26E -01	1,16E +00	1,59E -01	7,56E -01
DGA85		8,09E -02	7,21E -01	6,86E -02	1,98E -02	3,13E -02	8,82E -01	2,60E +00	4,26E +00	2,10E +00	2,01E -01	6,90E -02	1,71E +00	1,04E +02	8,58E -02	2,05E -01	2,09E -01	1,07E -01	3,65E -01	1,30E -01	2,66E -01
DGA86		1,16E -01	9,38E -01	2,32E -02	1,38E -02	1,96E -02	7,03E -01	4,08E +00	4,83E +00	6,71E +00	3,76E -01	1,67E -01	1,02E +00	1,06E +02	1,27E -01	6,47E -02	8,23E -02	1,06E -01	2,82E -01	1,59E -01	4,89E -01
DGA87		8,46E -02	9,30E -01	5,66E -02	6,15E -02	5,49E -02	8,83E -01	2,27E +00	4,66E +00	7,39E +00	3,95E -01	2,85E -01	6,88E -01	1,04E +02	3,98E -01	1,21E -01	2,24E -01	1,33E -01	5,32E -01	1,12E -01	5,04E -01
DGA88		6,65E -02	7,79E -01	1,06E -02	1,45E -01	3,76E -03	9,41E -01	1,57E +00	4,17E +00	2,76E +00	2,29E -01	6,38E -02	7,07E -01	8,52E +01	3,69E -02	1,07E -01	6,27E -02	6,58E -02	3,44E -01	1,15E -01	2,68E -01
DGA89		4,98E -02	6,41E -01	2,18E -02	7,61E -02	8,63E -02	1,01E +00	1,18E +00	3,59E +00	2,81E +00	1,97E -01	2,71E -02	5,05E -01	7,62E +01	7,92E -02	2,05E -01	2,24E -01	1,02E -01	3,69E -01	9,07E -02	2,37E -01
DGA90		5,07E -02	5,64E -01	4,60E -02	2,36E -02	3,52E -03	9,81E -01	1,90E +00	3,15E +00	2,77E +00	1,87E -01	1,09E -01	4,73E -01	7,42E +01	5,29E -02	5,84E -02	8,37E -02	8,69E -02	6,10E -01	9,19E -02	2,43E -01
DGA91		5,41E -02	6,64E -01	1,23E -02	6,68E -03	1,21E -03	1,31E +00	1,61E +00	4,86E +00	2,04E +00	1,63E -01	5,19E -02	4,57E -01	7,14E +01	1,00E -01	2,26E -01	2,33E -01	1,05E -01	3,65E -01	6,99E -02	2,35E -01
DGA92		6,45E -02	6,04E -01	7,81E -02	3,13E -02	2,49E -02	1,29E +00	3,72E +00	4,67E +00	6,15E +00	2,88E -01	1,51E -01	1,40E +00	9,04E +01	9,40E -02	2,63E -02	1,26E -01	1,02E -01	1,87E -01	1,27E -01	4,37E -01
DGA93		6,33E -02	6,38E -01	4,05E -02	2,33E -02	7,15E -03	9,50E -01	3,49E +00	1,12E +00	2,94E +00	2,04E -01	6,58E -02	4,86E -02	6,89E +01	2,83E -02	2,76E -02	4,17E -01	1,05E -01	1,29E -01	1,29E -01	3,45E -01
DGA94		2,76E -02	4,00E -01	1,27E -02	5,97E -02	2,34E -03	1,24E +00	8,57E -01	3,99E +00	1,91E +00	1,32E -01	4,38E -01	1,16E +00	8,01E +01	4,27E -01	9,12E -02	2,12E -01	6,41E -02	2,11E -01	6,82E -02	1,47E -01
DGA96		7,18E -02	6,38E -01	7,35E -02	6,47E -02	1,69E -01	9,25E -01	3,49E +00	3,20E +00	5,68E +00	2,78E -01	9,06E -02	6,68E -01	8,89E +01	2,03E -01	8,56E -02	2,06E -01	1,03E -01	3,71E -01	1,28E -01	4,79E -01
DGA97		6,47E -02	6,77E -01	3,06E -02	1,49E -02	3,80E -03	8,98E -01	3,08E +00	3,53E +00	2,88E +00	1,61E -01	2,15E -01	6,35E -01	8,72E +01	8,69E -02	5,16E -02	8,24E -02	1,09E -01	8,58E -01	1,32E -01	2,33E -01
DGA99		4,54E -02	6,21E -01	3,43E -02	7,99E -02	8,28E -03	9,12E -01	1,45E +00	2,98E +00	3,33E +00	2,14E -01	3,13E -01	3,60E -01	8,02E +01	4,20E -01	2,58E -01	2,46E -01	9,09E -02	3,09E -01	9,44E -02	2,10E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.2** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo I, do depósito votivo de Garvão, por FRX.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA100	MI	7,07E -02	8,81E -01	2,72E -02	1,94E -02	7,87E -02	8,68E -01	2,12E +00	3,92E +00	6,00E +00	2,58E -01	1,53E -01	6,59E -01	1,23E +02	1,08E -01	8,89E -02	5,43E -01	1,27E -01	7,70E -01	1,44E -01	3,31E -01
DGA102		7,06E -02	9,08E -01	4,36E -02	1,75E -02	2,41E -02	1,01E +00	2,39E +00	4,58E +00	2,69E +00	2,37E -01	5,66E -02	4,62E -01	9,90E +01	1,00E -01	3,13E -01	2,34E -01	1,08E -01	4,31E -01	1,23E -01	3,44E -01
DGA103		4,69E -02	7,21E -01	7,24E -04	8,37E -02	7,36E -03	9,06E -01	2,02E +00	4,83E +00	2,56E +00	1,34E -01	3,90E -01	1,28E +00	1,03E +02	2,92E -01	8,21E -02	2,08E -01	8,17E -02	3,16E -01	9,72E -02	1,96E -01
DGA104		5,58E -02	6,66E -01	1,96E -02	9,35E -02	3,92E -02	1,10E +00	2,77E +00	4,52E +00	2,04E +00	1,94E -01	1,26E -01	2,18E +00	8,17E +01	1,58E -01	1,16E -01	2,55E -01	8,49E -02	4,91E -01	9,51E -02	2,00E -01
DGA105		5,47E -02	7,97E -01	8,67E -03	1,06E -02	3,82E -02	1,21E +00	1,48E +00	5,62E +00	2,13E +00	2,40E -01	9,14E -02	1,19E +00	1,10E +02	9,98E -02	2,02E -01	1,91E -01	8,18E -02	4,41E -01	9,45E -02	2,12E -01
DGA106		4,00E -02	4,66E -01	8,02E -03	7,19E -03	5,26E -03	1,07E +00	1,23E +00	2,85E +00	1,54E +00	1,31E -01	2,37E -01	2,66E -01	7,22E +01	2,61E -01	8,34E -02	1,16E -01	8,42E -02	5,15E -01	7,52E -02	1,60E -01
DGA120		5,30E -02	6,01E -01	4,68E -02	9,22E -03	1,67E -02	8,51E -01	3,06E +00	4,68E +00	2,91E +00	1,63E -01	2,13E -01	1,17E +00	8,49E +01	8,21E -02	4,50E -02	7,38E -02	9,78E -02	8,65E -01	1,21E -01	2,42E -01
DGA122		6,02E -02	7,85E -01	4,40E -03	1,85E -02	3,10E -04	8,77E -01	1,65E +00	3,59E +00	2,23E +00	1,79E -01	3,68E -01	5,18E -01	9,83E +01	2,82E -01	1,92E -01	1,47E -01	3,60E -02	2,73E -01	1,21E -01	2,25E -01
DGA123		5,58E -02	5,31E -01	9,13E -02	1,43E -01	1,28E -01	1,30E +00	3,43E +00	7,69E +00	2,30E +00	1,93E -01	1,61E -01	1,23E +00	7,85E +01	8,37E -02	4,33E -02	1,74E -01	9,29E -02	7,59E -01	9,01E -02	1,93E -01
DGA126		3,93E -02	5,57E -01	3,46E -02	2,13E -01	3,61E -05	1,03E +00	2,08E +00	2,37E +00	4,00E +00	2,22E -01	7,25E -02	9,34E -01	5,50E +01	1,76E -01	2,33E -01	2,55E -01	6,11E -02	2,53E -01	7,63E -02	2,74E -01
DGA127		3,24E -02	4,30E -01	1,58E -02	3,77E -03	2,24E -03	1,12E +00	1,11E +00	2,19E +00	1,84E +00	1,30E -01	3,13E -01	5,54E -01	7,28E +01	2,95E -01	8,25E -02	1,22E -01	5,76E -02	2,55E -01	7,37E -02	1,64E -01
DGA130		5,21E -02	5,48E -01	1,84E -01	1,12E -01	1,49E -01	8,35E -01	3,60E +00	7,22E +00	1,85E +00	1,64E -01	3,77E -02	1,02E +00	6,33E +01	1,54E -02	9,31E -02	1,75E -01	8,11E -02	3,24E -01	1,03E -01	2,20E -01
DGA131		3,82E -02	4,24E -01	1,84E -02	6,09E -04	3,82E -03	1,09E +00	1,36E +00	2,43E +00	2,26E +00	1,57E -01	1,20E -01	2,53E -01	6,57E +01	4,76E -02	4,55E -02	1,01E -01	4,91E -02	4,12E -01	8,62E -02	1,63E -01
DGA133		7,83E -02	6,61E -01	1,30E -02	9,46E -03	2,68E -01	9,23E -01	2,79E +00	2,11E +00	5,36E +00	3,21E -01	1,44E -01	9,36E -01	8,22E +01	1,73E -01	8,21E -02	9,05E -02	7,58E -02	2,46E -01	1,30E -01	3,72E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.2** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo I, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA135	MI	5,23E -02	5,54E -01	5,00E -02	5,60E -02	1,13E -03	9,44E -01	2,06E +00	4,15E +00	4,32E +00	2,11E -01	1,93E -01	7,23E -01	9,47E +01	1,39E -01	3,53E -02	1,08E -01	1,55E -01	5,71E -01	1,39E -01	2,71E -01
DGA136		5,59E -02	6,68E -01	2,73E -02	4,59E -02	3,07E -01	9,40E -01	2,31E +00	2,46E +00	2,32E +00	1,78E -01	3,55E -01	8,37E -01	7,64E +01	3,56E -01	9,62E -02	7,56E -02	1,30E -01	2,75E -01	1,45E -01	3,21E -01
DGA137		5,91E -02	7,96E -01	3,57E -02	1,02E -01	1,19E -01	1,23E +00	1,33E +00	3,47E +00	5,85E +00	2,59E -01	1,72E -01	1,18E +00	9,72E +01	9,83E -02	4,11E -02	9,89E -02	1,11E -01	1,10E +00	1,09E -01	3,17E -01
DGA139		4,39E -02	5,96E -01	2,52E -02	2,25E -03	3,67E -04	9,19E -01	1,40E +00	2,18E +00	2,86E +00	1,99E -01	7,52E -01	5,46E -01	9,63E +01	5,06E -01	6,03E -02	1,69E -01	2,50E -02	2,15E -01	8,34E -02	2,09E -01
DGA356		5,47E -02	5,13E -01	2,41E -02	1,82E -02	6,60E -03	1,14E +00	2,09E +00	2,90E +00	5,45E +00	2,61E -01	1,54E -01	5,43E -01	8,70E +01	2,14E -01	8,16E -02	8,95E -02	1,00E -01	3,41E -01	7,59E -02	3,10E -01
DGA361		5,79E -02	6,65E -01	5,93E -02	1,32E -02	3,55E -03	9,68E -01	1,91E +00	5,20E +00	2,64E +00	1,73E -01	4,39E -01	3,13E -01	1,11E +02	3,85E -01	1,64E -01	2,81E -01	7,96E -02	9,17E -01	8,50E -02	1,86E -01
DGA362		4,19E -02	6,16E -01	5,59E -02	2,27E -01	2,45E -02	8,72E -01	2,25E +00	4,98E +00	1,92E +00	1,91E -01	4,08E -02	3,46E -01	8,03E +01	7,87E -02	1,21E -01	1,45E -01	6,41E -02	4,57E -01	1,03E -01	2,05E -01
DGA363		6,39E -02	6,98E -01	5,94E -02	2,30E -02	1,34E -02	8,35E -01	2,33E +00	3,66E +00	3,37E +00	2,19E -01	2,22E -01	3,53E -01	8,84E +01	1,00E -01	1,29E -01	1,33E -01	7,65E -02	8,80E -01	1,21E -01	2,53E -01
DGA386		6,57E -02	8,16E -01	2,27E -02	1,04E -02	2,21E -03	1,09E +00	1,80E +00	6,00E +00	3,65E +00	3,18E -01	1,73E -01	3,33E -01	8,56E +01	1,45E -01	3,10E -01	1,43E -01	9,03E -02	6,64E -01	6,42E -02	1,50E -01

ANEXO D

Tabela D.3 – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo II, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA66	M II	4,06E -02	4,38E -01	3,97E -02	4,70E -02	4,99E -04	8,40E -01	1,39E +00	2,51E +00	4,34E +00	2,43E -01	4,25E -02	3,52E -01	5,33E +01	8,24E -02	1,97E -02	4,80E -02	9,79E -02	4,00E -01	1,01E -01	2,91E -01
DGA68		4,31E -02	4,77E -01	3,47E -02	1,13E -02	9,54E -03	1,15E +00	1,79E +00	1,92E +00	2,32E +00	1,61E -01	1,00E -01	2,48E -01	5,64E +01	9,46E -02	1,51E -01	1,69E -01	1,12E -01	5,38E -01	7,71E -02	1,85E -01
DGA70		4,04E -02	4,54E -01	1,50E -02	3,26E -03	3,23E -02	1,13E +00	1,39E +00	2,04E +00	3,23E +00	1,89E -01	7,17E -02	6,81E -01	6,20E +01	5,97E -02	2,90E -02	1,03E -01	1,22E -01	3,40E -01	1,04E -01	3,28E -01
DGA78		5,86E -02	7,63E -01	3,64E -02	5,16E -02	9,62E -02	8,71E -01	1,77E +00	6,91E +00	2,35E +00	1,69E -01	4,66E -02	5,29E -01	9,84E +01	8,00E -02	1,88E -01	3,29E -01	8,35E -02	5,06E -01	1,14E -01	2,17E -01
DGA134		6,06E -02	6,00E -01	1,29E -02	1,36E -02	1,26E -02	1,09E +00	1,92E +00	3,36E +00	3,51E +00	2,50E -01	4,99E -02	5,70E -01	6,32E +01	1,05E -01	1,37E -01	1,78E -01	1,36E -01	5,25E -01	9,96E -02	3,76E -01
DGA305		4,86E -02	9,03E -01	6,49E -02	4,62E -04	1,35E -03	8,34E -01	2,10E +00	3,33E +00	3,42E +00	2,25E -01	9,66E -01	7,75E -01	1,19E +02	6,95E -01	5,77E -02	1,49E -01	6,62E -02	4,20E -01	1,13E -01	2,52E -01
DGA309		4,36E -02	3,86E -01	2,77E -02	2,47E -02	2,88E -01	8,48E -01	1,48E +00	2,38E +00	2,28E +00	2,26E -01	3,04E -01	2,35E +01	8,28E +01	5,37E -01	2,88E -01	5,30E -01	8,77E -02	2,60E -01	9,78E -02	1,97E -01
DGA364		5,06E -02	5,41E -01	1,82E -02	8,08E -03	4,45E -03	1,11E +00	1,58E +00	3,36E +00	1,77E +00	1,85E -01	6,44E -02	5,27E -01	7,44E +01	8,04E -02	1,63E -01	1,53E -01	1,02E -01	4,37E -01	8,25E -02	1,95E -01
DGA380		4,39E -02	5,63E -01	4,14E -02	1,73E -02	3,37E -03	1,12E +00	1,81E +00	3,48E +00	3,58E +00	2,45E -01	1,60E -01	7,32E -01	9,46E +01	6,38E -02	1,49E -01	1,18E -01	8,92E -02	6,20E -01	8,03E -02	2,46E -01
DGA401		6,53E -02	7,29E -01	4,84E -02	8,26E -03	3,01E -02	9,37E -01	1,76E +00	4,34E +00	6,84E +00	3,24E -01	1,66E -01	9,27E -01	1,16E +02	1,28E -01	7,16E -02	1,31E -01	4,45E -02	5,78E -01	1,51E -01	4,48E -01
DGA667		3,95E -02	6,28E -01	3,45E -03	2,39E -02	9,75E -03	9,99E -01	1,80E +00	4,32E +00	1,87E +00	1,49E -01	5,85E -01	8,64E -01	9,74E +01	6,41E -01	7,66E -02	1,39E -01	3,20E -02	1,27E -01	1,05E -01	1,64E -01
DGA669		5,77E -02	7,76E -01	1,54E -03	4,49E -02	9,85E -03	9,64E -01	1,52E +00	4,77E +00	2,64E +00	2,18E -01	3,96E -02	2,89E -01	9,83E +01	3,71E -02	1,67E -01	1,38E -01	7,29E -02	4,23E -01	9,89E -02	2,55E -01
DGA672		3,86E -02	4,99E -01	9,42E -03	1,42E -03	2,09E -02	9,49E -01	1,38E +00	1,86E +00	2,83E +00	1,51E -01	3,76E -01	5,12E -01	8,61E +01	2,04E -01	4,47E -02	9,03E -02	1,26E -01	3,46E -01	1,01E -01	1,56E -01

ANEXO D

Tabela D.4 – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo IV, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA64	M IV	5,92E -02	6,23E -01	2,78E -02	2,78E -02	3,17E -03	1,29E +00	2,30E +00	2,35E +00	6,78E +00	2,90E -01	9,94E -02	3,02E -01	7,35E +01	9,98E -02	4,09E -02	8,23E -02	1,31E -01	7,31E -01	9,47E -02	4,67E -01
DGA65		4,27E -02	5,03E -01	2,30E -02	1,07E -02	5,96E -03	1,13E +00	1,11E +00	3,05E +00	2,66E +00	1,70E -01	6,88E -02	3,29E -01	6,73E +01	3,68E -02	6,01E -02	8,23E -02	7,71E -02	5,42E -01	1,01E -01	2,27E -01
DGA74		8,32E -02	1,01E +00	4,36E -02	2,78E -02	2,47E -02	9,04E -01	2,65E +00	4,80E +00	3,78E +00	3,07E -01	3,41E -01	7,17E -01	1,23E +02	3,07E -01	3,22E -01	3,25E -01	1,56E -01	5,93E -01	1,02E -01	3,02E -01
DGA76		5,12E -02	7,61E -01	1,49E -02	1,23E -01	4,34E -02	9,27E -01	1,63E +00	2,51E +00	3,45E +00	1,90E -01	1,06E +00	2,02E +00	1,36E +02	8,61E -01	9,01E -02	2,07E -01	1,03E -01	1,59E -01	9,71E -02	2,18E -01
DGA79		1,21E -01	1,25E +00	1,55E -01	3,70E -02	1,01E -01	8,77E -01	5,55E +00	6,87E +00	5,70E +00	3,50E -01	3,26E -01	1,10E +00	1,61E +02	2,01E -01	2,27E -01	2,59E -01	2,26E -01	1,52E +00	9,36E -02	3,23E -01
DGA81		6,34E -02	5,99E -01	1,58E -02	4,45E -02	8,06E -02	9,13E -01	2,05E +00	4,00E +00	5,94E +00	3,08E -01	1,79E -01	1,96E +00	1,01E +02	2,04E -01	9,98E -02	3,03E -01	2,29E -01	3,41E -01	1,89E -01	4,40E -01
DGA82		6,06E -02	6,59E -01	2,81E -02	3,37E -01	1,17E -01	1,02E +00	3,37E +00	4,24E +00	4,93E +00	2,87E -01	1,96E -01	1,77E +00	9,55E +01	3,06E -01	1,27E -01	1,44E -01	8,87E -02	2,40E -01	1,13E -01	3,16E -01
DGA84		1,10E -01	1,13E +00	6,30E -02	2,20E -02	3,03E -02	6,21E -01	4,42E +00	7,35E +00	7,22E +00	3,67E -01	1,11E -01	1,73E +00	9,62E +01	1,90E -01	7,65E -02	2,45E -01	1,45E -01	8,23E -01	2,11E -01	5,91E -01
DGA95		7,01E -02	8,22E -01	4,30E -02	5,19E -02	7,48E -04	1,30E +00	2,10E +00	6,59E +00	2,22E +00	1,67E -01	2,67E -01	5,44E -01	5,18E +01	8,41E -02	7,42E -02	1,05E -01	1,24E -01	6,81E -01	1,04E -01	2,12E -01
DGA98		5,46E -02	5,50E -01	5,58E -02	2,11E -02	5,45E -03	9,29E -01	2,62E +00	4,13E +00	4,84E +00	2,71E -01	9,34E -02	2,26E -01	6,69E +01	1,31E -01	8,63E -02	1,79E -01	4,42E -02	4,14E -01	1,14E -01	3,88E -01
DGA101		7,59E -02	7,43E -01	2,93E -02	8,22E -02	4,65E -02	1,04E +00	1,61E +00	3,16E +00	3,36E +00	2,09E -01	1,30E -01	9,02E -01	1,02E +02	1,78E -01	1,16E -01	1,39E -01	9,07E -02	9,05E -01	1,02E -01	2,91E -01
DGA121		8,20E -02	8,59E -01	2,52E -02	1,15E -02	1,31E -02	8,15E -01	2,73E +00	6,54E +00	3,49E +00	2,30E -01	2,59E -01	5,17E -01	1,13E +02	1,37E -01	1,54E -01	2,43E -01	1,14E -01	1,04E +00	1,19E -01	2,42E -01
DGA124		6,01E -02	7,52E -01	5,47E -02	4,71E -02	1,14E -03	8,00E -01	2,76E +00	3,20E +00	3,30E +00	2,28E -01	1,44E -01	4,22E -01	8,93E +01	7,07E -02	5,63E -02	4,79E -01	1,46E -01	6,23E -01	1,41E -01	2,34E -01
DGA125		4,89E -02	7,79E -01	4,75E -02	1,71E -01	1,51E -02	1,09E +00	2,62E +00	4,52E +00	2,32E +00	2,04E -01	7,86E -01	9,63E -01	1,07E +02	7,36E -01	1,02E -01	2,03E -01	7,02E -02	2,76E -01	7,42E -02	1,96E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.4** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo IV, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA128	MIV	6,95E -02	9,28E -01	1,24E -03	7,72E -02	3,14E -02	9,30E -01	2,28E +00	4,17E +00	2,88E +00	1,78E -01	6,13E -01	6,61E -01	1,11E +02	7,98E -01	1,86E -01	2,37E -01	8,12E -02	2,21E -01	8,99E -02	2,13E -01
DGA129		6,98E -02	6,55E -01	1,12E -02	3,19E -02	2,34E -01	1,44E +00	1,50E +00	7,03E +00	7,03E -01	6,60E -02	1,62E -01	8,49E -01	2,28E +01	9,36E -02	1,01E -01	8,81E -02	5,32E -02	7,61E -01	6,76E -02	1,19E -01
DGA132		4,97E -02	6,33E -01	1,70E -02	1,43E -01	1,84E -02	1,01E +00	2,42E +00	4,70E +00	2,86E +00	1,88E -01	5,99E -01	1,27E +00	9,72E +01	5,52E -01	9,48E -02	1,08E -01	2,09E -02	1,71E -01	1,16E -01	2,26E -01
DGA138		6,38E -02	6,66E -01	1,98E -02	2,78E -03	1,23E -05	9,96E -01	2,24E +00	1,91E +00	3,71E +00	2,26E -01	4,23E -01	3,78E -01	1,06E +02	2,21E -01	7,51E -02	1,86E -01	3,95E -02	4,71E -01	1,05E -01	2,17E -01
DGA140		7,59E -02	7,19E -01	4,87E -02	8,54E -02	1,27E -03	1,16E +00	2,86E +00	1,78E +00	1,91E +00	1,17E -01	6,65E -02	8,71E -02	5,95E +01	1,15E -01	1,57E -01	1,89E -01	2,14E -01	2,53E -01	1,14E -01	3,51E -01
DGA387		2,71E -02	4,03E -01	1,34E -02	1,19E -01	2,52E -02	6,31E -01	7,70E -01	4,79E +00	4,43E +00	3,02E -01	4,81E -01	3,62E -01	6,90E +01	4,69E -01	3,82E -02	6,26E -01	7,28E -02	3,05E -01	5,42E -02	1,36E -01
DGA630		5,35E -02	6,29E -01	3,12E -02	1,35E -02	1,46E -02	1,14E +00	1,89E +00	3,77E +00	1,49E +00	1,42E -01	5,79E -02	1,41E +00	7,47E +01	9,83E -02	1,68E -01	2,03E -01	9,82E -02	3,78E -01	7,69E -02	1,97E -01
DGA639		3,76E -02	4,82E -01	2,77E -04	2,71E -02	3,20E -02	1,21E +00	1,39E +00	3,51E +00	1,90E +00	1,41E -01	1,75E -01	9,80E -01	7,27E +01	2,12E -01	8,95E -02	1,60E -01	6,34E -02	4,37E -01	7,82E -02	1,73E -01
DGA640		5,42E -02	6,71E -01	4,82E -03	2,73E -02	9,99E -03	1,43E +00	1,17E +00	9,98E +00	1,54E +00	1,18E -01	1,07E -01	3,14E -01	3,90E +01	1,36E -01	1,35E -01	1,19E -01	5,35E -02	6,11E -01	6,12E -02	1,08E -01
DGA641		4,43E -02	5,57E -01	2,30E -02	8,49E -05	5,00E -03	1,13E +00	1,26E +00	2,42E +00	3,89E +00	2,04E -01	1,56E -01	3,56E -01	7,55E +01	1,41E -01	7,25E -02	1,23E -01	1,17E -01	5,23E -01	1,04E -01	2,53E -01

ANEXO D

Tabela D.5 – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo tampas, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA107	M tampa	4,62E -02	5,61E -01	1,75E -02	9,74E -03	4,35E -02	1,20E +00	2,25E +00	1,21E +00	2,44E +00	2,06E -01	1,61E -01	9,43E -01	6,56E +01	2,01E -01	1,23E -01	3,68E -01	1,31E -01	3,47E -01	8,61E -02	2,16E -01
DGA108		3,23E -02	4,46E -01	1,65E -02	1,92E -02	1,83E -03	9,35E -01	1,17E +00	1,61E +00	1,66E +00	1,45E -01	5,88E -01	4,14E -01	7,55E +01	4,70E -01	3,98E -02	1,17E -01	3,72E -02	1,52E -01	6,97E -02	1,49E -01
DGA109		6,03E -02	6,52E -01	5,41E -02	1,07E -02	3,64E -03	1,18E +00	1,81E +00	3,56E +00	2,23E +00	1,61E -01	1,90E -01	1,30E +00	9,17E +01	1,23E -01	1,20E -01	3,03E -01	7,54E -02	7,32E -01	1,26E -01	1,96E -01
DGA110		5,87E -02	6,44E -01	3,15E -02	6,37E -03	3,21E -02	1,06E +00	2,36E +00	3,39E +00	3,87E +00	2,26E -01	1,18E -01	6,33E -01	7,52E +01	1,53E -01	1,62E -01	1,77E -01	7,09E -02	4,04E -01	1,17E -01	3,19E -01
DGA111		5,30E -02	5,27E -01	2,92E -02	2,08E -02	5,00E -03	9,56E -01	1,81E +00	2,05E +00	4,40E +00	2,55E -01	1,07E -01	1,82E +00	7,64E +01	1,02E -01	7,24E -02	7,59E -02	1,69E -01	3,18E -01	1,18E -01	3,44E -01
DGA112		6,54E -02	6,05E -01	4,75E -02	1,39E -02	2,28E -02	1,03E +00	1,17E +00	2,45E +00	4,94E +00	2,83E -01	1,12E -01	9,75E -01	8,93E +01	1,38E -01	1,08E -01	5,66E -01	2,06E -01	3,26E -01	1,57E -01	3,69E -01
DGA113		6,35E -02	5,40E -01	2,87E -02	2,38E -02	4,92E -03	1,18E +00	1,38E +00	2,83E +00	4,11E +00	2,42E -01	6,56E -02	2,04E +00	7,39E +01	1,16E -01	1,15E -01	1,68E -01	7,74E -02	1,07E +00	9,16E -02	2,09E -01
DGA114		6,78E -02	7,18E -01	4,84E -02	1,85E -02	2,02E -02	1,10E +00	1,92E +00	3,60E +00	3,68E +00	2,41E -01	1,04E -01	1,08E +00	8,58E +01	1,68E -01	1,33E -01	1,91E -01	7,99E -02	1,42E +00	9,42E -02	2,35E -01
DGA115		4,31E -02	4,96E -01	4,78E -02	6,77E -03	5,69E -03	1,07E +00	1,09E +00	2,82E +00	4,35E +00	1,98E -01	1,04E -01	4,76E -01	8,77E +01	1,16E -01	6,63E -02	5,34E -01	8,52E -02	5,75E -01	1,22E -01	2,37E -01
DGA116		5,18E -02	6,82E -01	2,58E -02	5,69E -02	7,98E -03	8,73E -01	2,21E +00	3,78E +00	3,76E +00	2,31E -01	1,32E -01	1,24E +00	8,23E +01	8,02E -02	1,16E -01	2,02E -01	7,30E -02	4,42E -01	9,48E -02	2,43E -01
DGA117		6,33E -02	7,23E -01	1,35E -03	1,05E -02	1,18E -02	8,83E -01	1,47E +00	4,95E +00	3,89E +00	2,02E -01	3,61E -01	2,58E -01	9,06E +01	2,09E -01	8,68E -02	1,73E -01	4,08E -02	1,17E +00	1,04E -01	1,94E -01
DGA118		6,35E -02	6,19E -01	2,24E -02	7,98E -03	1,58E -02	1,04E +00	1,68E +00	2,67E +00	2,79E +00	1,61E -01	1,74E -01	7,34E -01	8,14E +01	1,02E -01	6,65E -02	1,56E -01	1,77E -01	6,79E -01	1,19E -01	2,15E -01
DGA119		6,32E -02	8,20E -01	3,93E -02	2,34E -02	2,94E -02	1,10E +00	1,70E +00	5,01E +00	2,33E +00	2,44E -01	6,02E -02	1,22E +00	1,01E +02	9,14E -02	1,75E -01	1,67E -01	7,93E -02	4,32E -01	1,10E -01	2,34E -01
DGA634		5,37E -02	6,43E -01	1,18E -02	1,01E -02	3,74E -03	1,03E +00	1,73E +00	3,41E +00	2,91E +00	2,11E -01	1,62E -01	5,73E -01	8,90E +01	6,31E -02	7,65E -02	1,68E -01	9,76E -02	5,34E -01	1,11E -01	2,28E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.5** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo tampas, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA635	M tampa	5,32E -02	5,83E -01	2,10E -02	2,42E -02	5,21E -03	1,04E +00	2,03E +00	2,71E +00	2,06E +00	1,68E -01	6,11E -02	7,12E -01	7,63E +01	9,46E -02	1,43E -01	3,20E -01	1,45E -01	7,80E -01	1,08E -01	2,18E -01
DGA636		3,23E -02	4,08E -01	5,36E -03	6,45E -02	8,95E -03	8,90E -01	9,10E -01	3,09E +00	3,59E +00	2,23E -01	3,99E -01	3,82E -01	7,15E +01	3,37E -01	8,42E -02	2,34E -01	7,73E -02	4,51E -01	5,85E -02	1,88E -01
DGA637		5,54E -02	7,54E -01	2,31E -02	6,38E -02	2,69E -04	1,03E +00	1,42E +00	5,70E +00	3,35E +00	1,66E -01	6,89E -02	3,89E -01	6,92E +01	2,04E -02	2,57E -02	1,35E -01	6,29E -02	6,86E -01	1,21E -01	2,04E -01

ANEXO D

Tabela D.6 – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo VI, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA38	MVI	4,55E -02	3,91E -01	9,68E -02	3,05E -02	7,68E -03	9,59E -01	2,75E +00	4,46E +00	2,52E +00	1,48E -01	1,15E -01	2,12E +00	6,66E +01	1,02E -01	9,18E -02	1,11E -01	8,55E -02	3,85E -01	8,93E -02	1,91E -01
DGA39		4,32E -02	4,40E -01	1,40E -02	6,42E -03	9,23E -04	1,19E +00	1,21E +00	2,92E +00	1,49E +00	1,72E -01	4,78E -02	2,52E -01	5,96E +01	4,37E -02	1,51E -01	9,19E -02	3,79E -02	2,60E -01	8,13E -02	1,70E -01
DGA40		4,56E -02	6,03E -01	6,40E -03	2,53E -02	5,16E -03	1,07E +00	2,08E +00	2,92E +00	1,48E +00	1,63E -01	5,17E -02	5,49E -01	5,63E +01	9,88E -02	1,57E -01	1,34E -01	7,66E -02	3,43E -01	7,42E -02	1,85E -01
DGA41		8,86E -02	7,68E -01	6,21E -02	3,10E -02	1,97E -04	1,00E +00	2,00E +00	5,55E +00	1,75E +00	1,89E -01	9,05E -02	3,80E -01	8,74E +01	1,14E -01	1,83E -01	2,83E -01	8,55E -02	3,71E -01	9,15E -02	2,12E -01
DGA42		4,22E -02	5,18E -01	2,16E -03	9,36E -02	6,83E -06	9,59E -01	1,56E +00	5,42E +00	1,32E +00	9,34E -02	3,10E -02	6,74E -01	6,08E +01	8,17E -02	1,84E -01	1,15E -01	4,58E -02	2,89E -01	9,31E -02	1,51E -01
DGA43		4,76E -02	5,49E -01	9,67E -02	1,10E -02	5,08E -03	1,08E +00	1,82E +00	4,22E +00	2,16E +00	1,61E -01	7,09E -02	2,51E -01	7,96E +01	8,22E -02	1,70E -01	5,05E -01	9,20E -02	4,23E -01	9,20E -02	2,26E -01
DGA44		4,21E -02	5,78E -01	2,18E -02	2,73E -02	3,47E -02	1,31E +00	1,83E +00	6,70E +00	2,85E +00	2,08E -01	3,71E -02	2,86E +00	7,87E +01	8,24E -02	2,74E -01	1,52E -01	1,03E -01	4,10E -01	7,53E -02	1,94E -01
DGA45		4,45E -02	6,29E -01	8,89E -04	6,76E -03	2,07E -02	1,04E +00	1,47E +00	3,10E +00	1,80E +00	1,57E -01	3,65E -02	4,34E -01	7,51E +01	8,32E -02	1,47E -01	1,55E -01	6,61E -02	3,05E -01	7,60E -02	1,70E -01
DGA46		4,51E -02	5,68E -01	5,25E -02	2,28E -03	1,10E -03	9,94E -01	1,44E +00	3,48E +00	5,14E +00	2,21E -01	9,99E -02	3,72E -01	7,03E +01	1,60E -01	4,66E -02	9,85E -02	5,56E -02	7,49E -01	1,11E -01	3,50E -01
DGA47		6,24E -02	7,62E -01	2,02E -02	2,37E -02	2,99E -03	9,51E -01	2,69E +00	4,36E +00	2,03E +00	1,47E -01	4,13E -02	9,97E -01	7,76E +01	3,04E -02	1,28E -01	2,95E -01	4,62E -02	2,99E -01	1,09E -01	2,31E -01
DGA49		7,74E -02	5,66E -01	3,93E -02	1,23E -02	8,77E -03	1,27E +00	8,04E -01	9,87E +00	8,66E -01	6,87E -02	9,48E -02	2,71E -01	5,92E +01	1,08E -01	1,57E -01	1,49E -01	4,22E -02	7,65E -01	7,09E -02	9,60E -02
DGA50		5,81E -02	4,30E -01	2,59E -02	7,40E -03	1,90E -03	1,19E +00	2,69E +00	4,03E +00	5,49E +00	2,84E -01	2,08E -01	8,33E -01	8,61E +01	2,41E -01	1,19E -01	2,45E -01	1,29E -01	2,42E -01	9,26E -02	3,23E -01
DGA51		4,36E -02	5,56E -01	2,58E -03	9,18E -03	8,38E -03	1,02E +00	1,38E +00	2,43E +00	1,66E +00	1,34E -01	3,42E -02	2,93E -01	6,34E +01	3,21E -02	1,36E -01	1,66E -01	4,14E -02	3,04E -01	9,37E -02	1,89E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.6** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras manuais, tipo VI, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA52	MVI	6,02E -02	5,83E -01	3,30E -02	1,60E -02	1,47E -02	1,11E +00	1,58E +00	3,41E +00	4,34E +00	2,40E -01	1,01E -01	3,80E +00	7,38E +01	1,56E -01	1,34E -01	2,10E -01	9,29E -02	3,54E -01	8,76E -02	3,66E -01
DGA53		5,37E -02	5,19E -01	1,68E -02	1,04E -01	5,01E -02	9,06E -01	2,26E +00	3,58E +00	3,30E +00	2,02E -01	6,99E -02	2,92E +00	6,12E +01	2,13E -01	1,32E -01	1,92E -01	9,78E -02	5,46E -01	8,57E -02	2,60E -01
DGA54		4,05E -02	5,11E -01	3,31E -02	4,57E -02	1,12E -03	7,82E -01	1,21E +00	2,50E +00	5,47E +00	3,21E -01	5,18E -02	6,05E -01	7,07E +01	1,71E -01	1,31E -01	2,03E -01	3,03E -02	1,63E -01	7,78E -02	2,69E -01
DGA55		7,22E -02	7,19E -01	3,02E -02	1,63E -01	3,39E -02	8,51E -01	2,69E +00	3,57E +00	4,96E +00	3,99E -01	1,14E -01	4,54E +00	8,55E +01	1,44E -01	1,36E -01	3,57E -01	9,24E -02	6,70E -01	1,13E -01	2,51E -01
DGA56		5,05E -02	5,15E -01	2,14E -02	2,13E -02	3,35E -03	1,02E +00	1,42E +00	3,52E +00	1,95E +00	1,51E -01	1,49E -01	4,88E -01	7,19E +01	1,83E -02	7,43E -02	1,46E -01	8,11E -02	4,44E -01	9,29E -02	1,89E -01

ANEXO D

Tabela D.7 – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras a torno, tipo I, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA181	TI	4,90E -02	5,44E -01	1,93E -02	8,30E -03	3,04E -03	1,15E +00	1,64E +00	6,70E -01	1,30E +00	1,03E -01	4,33E -02	2,21E -02	4,34E +01	4,94E -02	5,36E -02	6,57E -02	9,64E -02	2,27E -01	1,03E -01	2,53E -01
DGA182		8,45E -02	1,05E +00	3,64E -02	3,13E -02	1,21E -01	1,07E +00	2,76E +00	1,48E +00	2,34E +00	1,73E -01	9,87E -02	2,25E -01	6,60E +01	1,10E -01	1,46E -01	1,51E -01	2,86E -01	3,24E -01	1,20E -01	4,31E -01
DGA183		5,93E -02	8,62E -01	6,38E -03	7,42E -03	2,36E -03	1,25E +00	1,96E +00	5,24E -01	1,84E +00	1,51E -01	5,54E -02	4,45E -02	4,95E +01	9,02E -02	9,29E -02	1,18E -01	2,10E -01	2,67E -01	1,06E -01	4,25E -01
DGA184		6,32E -02	8,12E -01	1,15E -02	5,69E -02	5,43E -03	1,17E +00	2,43E +00	9,07E -01	1,74E +00	1,51E -01	6,47E -02	4,02E -01	5,43E +01	9,59E -02	1,00E -01	1,23E -01	1,91E -01	2,76E -01	9,67E -02	3,29E -01
DGA185		9,82E -02	1,18E +00	2,02E -03	1,38E -02	1,11E -01	9,20E -01	4,10E +00	6,12E -01	2,28E +00	1,95E -01	7,79E -02	3,05E -01	6,89E +01	1,24E -01	9,74E -02	2,39E -01	1,48E -01	2,37E -01	1,50E -01	4,24E -01
DGA186		7,51E -02	8,97E -01	3,34E -03	1,92E -02	2,94E -03	1,21E +00	2,43E +00	5,60E -01	1,81E +00	1,58E -01	6,39E -02	1,17E -01	6,14E +01	1,18E -01	9,94E -02	1,40E -01	2,21E -01	2,55E -01	1,29E -01	3,22E -01
DGA187		1,08E -01	9,13E -01	7,60E -03	2,93E -02	5,69E -02	1,04E +00	2,67E +00	7,19E -01	2,01E +00	1,78E -01	1,05E -01	1,15E -01	7,85E +01	2,30E -02	5,49E -02	7,84E -02	6,57E -02	2,25E -01	1,43E -01	4,01E -01
DGA188		1,14E -01	1,17E +00	1,04E -02	6,29E -03	4,16E -03	9,25E -01	2,63E +00	7,36E -01	2,38E +00	2,07E -01	9,47E -02	3,16E -01	7,60E +01	6,09E -02	6,43E -02	1,22E -01	6,10E -02	2,41E -01	1,74E -01	4,25E -01
DGA189		7,32E -02	1,01E +00	3,22E -02	1,05E -03	2,74E -02	8,97E -01	4,35E +00	1,50E +00	2,35E +00	1,63E -01	8,18E -02	1,52E -01	7,52E +01	9,48E -02	1,22E -01	1,95E -01	1,26E -01	2,96E -01	1,53E -01	4,33E -01
DGA190		7,38E -02	7,58E -01	4,07E -03	3,64E -02	2,73E -01	1,18E +00	2,86E +00	8,27E -01	2,26E +00	1,86E -01	8,30E -02	1,69E -01	6,38E +01	1,13E -01	1,32E -01	1,62E -01	2,24E -01	2,26E -01	1,16E -01	4,26E -01
DGA191		1,03E -01	8,70E -01	2,04E -03	3,26E -02	3,17E -03	9,35E -01	1,98E +00	5,26E -01	2,11E +00	1,72E -01	1,03E -01	7,42E -02	7,62E +01	1,14E -02	3,87E -02	8,87E -03	1,94E -02	1,86E -01	1,73E -01	4,09E -01
DGA207		6,61E -02	7,52E -01	2,78E -02	8,37E -02	5,15E -03	1,09E +00	2,54E +00	1,14E +00	1,62E +00	1,35E -01	5,55E -02	6,39E -02	5,25E +01	1,02E -01	1,03E -01	1,18E -01	1,99E -01	2,43E -01	1,01E -01	3,28E -01
DGA208		7,20E -02	6,60E -01	3,73E -03	1,04E -01	2,36E -02	1,26E +00	2,57E +00	4,93E -01	1,87E +00	1,18E -01	6,59E -02	9,45E -02	5,73E +01	9,50E -02	9,26E -02	1,57E -01	2,15E -01	1,95E -01	9,36E -02	3,09E -01
DGA209		6,44E -02	7,71E -01	1,65E -02	7,93E -03	1,48E -03	1,23E +00	1,96E +00	7,29E -01	1,72E +00	1,38E -01	7,13E -02	3,24E -03	5,55E +01	8,82E -02	7,91E -02	9,51E -02	1,76E -01	3,02E -01	1,08E -01	3,03E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.7** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras a torno, tipo I, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA210		4,71E -02	7,41E -01	2,88E -02	7,47E -02	1,28E -01	1,27E +00	4,00E +00	1,82E +00	1,57E +00	1,00E -01	6,10E -02	3,96E -01	4,55E +01	7,43E -02	1,74E -01	1,55E -01	2,26E -01	2,62E -01	1,03E -01	3,21E -01
DGA211	TI	7,90E -02	6,95E -01	2,30E -03	7,44E -02	1,70E -02	1,16E +00	2,09E +00	4,71E -01	1,93E +00	1,38E -01	6,73E -02	2,35E -02	5,72E +01	7,82E -02	9,49E -02	1,05E -01	2,18E -01	2,11E -01	1,16E -01	3,25E -01
DGA232		8,10E -02	8,41E -01	2,95E -02	8,90E -02	5,49E -02	1,36E +00	3,15E +00	1,11E +00	2,04E +00	1,56E -01	1,15E -01	3,55E -01	6,24E +01	6,60E -02	1,05E -01	1,15E -01	2,78E -01	2,76E -01	1,07E -01	3,98E -01
DGA233		5,53E -02	5,45E -01	2,63E -03	8,64E -02	8,03E -02	1,47E +00	1,76E +00	1,09E +00	1,19E +00	9,07E -02	8,76E -02	6,68E -01	4,48E +01	9,71E -02	1,29E -01	1,47E -01	2,02E -01	1,68E -01	9,88E -02	2,85E -01
DGA234		1,06E -01	9,73E -01	2,97E -03	5,90E -02	8,11E -03	9,89E -01	2,26E +00	8,19E -01	2,34E +00	1,36E -01	7,05E -02	4,35E -02	7,16E +01	4,49E -02	5,98E -02	5,35E -02	7,58E -02	2,01E -01	1,60E -01	4,42E -01
DGA235		4,52E -02	6,17E -01	7,07E -02	8,38E -02	3,26E -02	1,25E +00	1,77E +00	3,07E +00	1,64E +00	1,33E -01	5,11E -02	1,89E -01	4,06E +01	7,85E -02	1,67E -01	1,74E -01	1,47E -01	4,93E -01	1,16E -01	3,18E -01
DGA236		6,72E -02	6,59E -01	2,24E -04	2,17E -02	6,29E -03	1,39E +00	1,89E +00	6,89E -01	1,57E +00	1,10E -01	5,00E -02	1,82E -01	4,76E +01	8,25E -02	1,11E -01	1,25E -01	1,99E -01	1,99E -01	8,87E -02	2,97E -01
DGA237		5,73E -02	5,99E -01	1,75E -03	4,42E -02	1,20E -03	1,20E +00	1,55E +00	7,49E -01	1,41E +00	8,90E -02	7,19E -02	2,10E -01	4,66E +01	5,60E -02	1,06E -01	8,69E -02	1,01E -01	1,65E -01	1,05E -01	2,97E -01
DGA238		6,80E -02	6,48E -01	3,47E -03	5,77E -02	3,64E -02	1,30E +00	2,07E +00	6,18E -01	1,92E +00	1,21E -01	9,32E -02	2,55E -01	5,80E +01	1,04E -01	1,44E -01	1,26E -01	2,19E -01	2,07E -01	1,04E -01	3,27E -01
DGA239		6,98E -02	6,77E -01	2,14E -03	9,08E -02	1,47E -03	1,26E +00	1,78E +00	8,18E -01	1,69E +00	1,11E -01	6,01E -02	5,28E -02	5,14E +01	8,15E -02	1,09E -01	1,00E -01	1,78E -01	1,89E -01	9,90E -02	3,57E -01
DGA240		5,06E -02	4,98E -01	4,57E -03	1,88E -01	4,56E -02	1,28E +00	1,37E +00	1,33E +00	1,19E +00	9,54E -02	5,64E -02	6,07E -02	3,94E +01	7,26E -02	6,46E -02	5,09E -02	1,62E -01	1,68E -01	8,62E -02	2,90E -01
DGA241		8,12E -02	8,44E -01	4,52E -03	7,05E -02	3,96E -02	1,10E +00	3,89E +00	1,27E +00	1,75E +00	1,48E -01	7,88E -02	3,91E -01	5,96E +01	9,76E -02	1,90E -01	1,54E -01	2,55E -01	2,55E -01	1,13E -01	3,85E -01
DGA242		6,39E -02	6,16E -01	2,29E -03	2,25E -01	1,79E -02	1,31E +00	1,74E +00	1,30E +00	1,54E +00	1,05E -01	8,47E -02	2,70E -01	4,94E +01	8,96E -02	1,21E -01	1,30E -01	2,01E -01	1,96E -01	1,14E -01	3,23E -01
DGA243		5,98E -02	7,00E -01	5,21E -03	5,02E -02	3,03E -06	1,31E +00	1,68E +00	6,36E -01	1,41E +00	8,88E -02	6,49E -02	1,05E -01	5,31E +01	7,37E -02	1,15E -01	9,44E -02	2,03E -01	1,86E -01	9,23E -02	3,35E -01
DGA244		6,86E -02	7,12E -01	2,56E -03	5,04E -02	3,53E -03	1,34E +00	1,60E +00	5,42E -01	1,55E +00	1,21E -01	8,30E -02	1,35E -01	5,44E +01	1,05E -01	1,31E -01	1,33E -01	1,95E -01	1,99E -01	9,17E -02	2,87E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.7** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras a torno, tipo I, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA245	TI	9,64E -02	1,27E +00	2,92E -03	5,25E -03	5,42E -04	1,12E +00	3,09E +00	3,28E -01	2,41E +00	1,70E -01	7,76E -02	3,50E -01	5,48E +01	1,64E -01	1,27E -01	1,65E -01	2,33E -01	1,80E -01	1,27E -01	4,79E -01
DGA251		6,97E -02	9,44E -01	2,01E -02	2,65E -02	2,74E -04	1,23E +00	2,22E +00	1,56E +00	1,99E +00	1,41E -01	9,19E -02	1,55E -01	5,62E +01	1,13E -01	1,09E -01	1,36E -01	2,14E -01	3,25E -01	1,13E -01	4,20E -01
DGA252		4,67E -02	4,99E -01	3,80E -03	6,58E -02	1,25E -02	1,30E +00	1,88E +00	9,18E -01	1,23E +00	7,77E -02	7,16E -02	5,53E -01	3,89E +01	4,52E -02	1,00E -01	2,50E -01	1,89E -01	1,65E -01	6,42E -02	3,10E -01
DGA253		6,75E -02	9,07E -01	1,52E -03	2,48E -02	4,87E -04	1,30E +00	2,44E +00	1,21E +01	2,08E +00	1,21E -01	1,16E -01	7,99E -01	4,76E +01	1,03E -01	7,77E -02	2,40E -01	2,31E -01	7,32E -01	8,99E -02	3,66E -01
DGA254		6,66E -02	7,39E -01	1,48E -03	3,50E -02	4,43E -03	1,29E +00	1,70E +00	5,93E -01	1,63E +00	1,02E -01	7,10E -02	1,53E -01	4,88E +01	1,00E -01	1,42E -01	1,29E -01	1,96E -01	2,13E -01	8,95E -02	2,63E -01
DGA255		5,48E -02	6,83E -01	5,76E -02	1,40E -02	7,46E -02	1,15E +00	2,17E +00	1,53E +00	1,56E +00	1,30E -01	6,99E -02	8,77E -02	4,66E +01	1,23E -01	1,05E -01	1,19E -01	1,59E -01	2,98E -01	9,72E -02	3,26E -01
DGA256		6,84E -02	7,13E -01	3,28E -03	2,21E -01	5,04E -02	1,22E +00	2,26E +00	1,36E +00	1,54E +00	1,14E -01	8,13E -02	1,42E -01	4,96E +01	8,98E -02	1,39E -01	1,99E -01	2,03E -01	1,94E -01	9,65E -02	3,48E -01
DGA257		4,74E -02	6,14E -01	4,33E -02	3,35E -03	6,25E -02	1,24E +00	1,87E +00	1,09E +00	1,49E +00	1,19E -01	7,02E -02	6,97E -03	3,64E +01	4,55E -02	6,21E -02	5,96E -02	1,75E -01	3,70E -01	7,65E -02	2,79E -01
DGA258		6,70E -02	6,19E -01	5,96E -04	3,91E -02	2,22E -02	1,25E +00	3,07E +00	5,96E -01	1,67E +00	1,03E -01	7,68E -02	1,22E -02	4,98E +01	6,66E -02	1,69E -01	1,95E -01	1,70E -01	1,74E -01	1,12E -01	3,20E -01
DGA259		4,23E -02	7,09E -01	7,88E -03	4,93E -02	4,16E -04	1,18E +00	1,99E +00	8,99E +00	1,59E +00	9,71E -02	6,77E -02	1,53E -01	3,19E +01	6,09E -02	7,87E -02	9,43E -02	1,94E -01	6,13E -01	1,03E -01	4,80E -01
DGA260		4,02E -02	5,23E -01	8,08E -02	2,42E -05	1,29E -02	1,01E +00	1,70E +00	1,57E +00	1,24E +00	1,25E -01	6,45E -02	4,14E -03	4,62E +01	3,99E -02	6,46E -02	3,56E -02	1,80E -02	2,65E -01	1,04E -01	2,24E -01
DGA1348		8,95E -02	8,68E -01	7,76E -03	2,20E -01	3,22E -02	1,01E +00	3,64E +00	2,44E +00	2,05E +00	1,80E -01	8,26E -02	5,33E -01	7,00E +01	2,79E -02	7,39E -02	2,50E -01	6,47E -02	3,19E -01	1,54E -01	3,69E -01

ANEXO D

Tabela D.8 – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras a torno, tipo II, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA162	TII	6,74E -02	7,25E -01	1,66E -03	3,81E -02	9,67E -03	1,21E +00	1,43E +00	6,98E -01	1,52E +00	1,19E -01	8,22E -02	3,81E -01	4,61E +01	8,53E -02	1,06E -01	1,12E -01	1,64E -01	1,79E -01	9,79E -02	3,17E -01
DGA163		5,67E -02	6,04E -01	1,59E -03	8,82E -02	1,78E -03	1,26E +00	2,20E +00	1,23E +00	1,33E +00	9,95E -02	7,03E -02	2,65E -01	4,25E +01	5,07E -02	7,65E -02	2,74E -01	1,82E -01	1,66E -01	8,34E -02	2,64E -01
DGA164		4,66E -02	4,77E -01	2,04E -05	7,94E -02	8,57E -03	1,25E +00	1,55E +00	7,83E -01	1,07E +00	8,71E -02	6,45E -02	3,05E -01	4,02E +01	8,15E -02	8,34E -02	9,77E -02	1,66E -01	1,44E -01	7,54E -02	2,36E -01
DGA166		6,29E -02	5,74E -01	1,52E -03	2,05E -02	1,44E -01	1,19E +00	1,40E +00	7,49E -01	1,45E +00	9,89E -02	3,83E -02	1,89E -02	4,58E +01	7,17E -02	8,15E -02	7,81E -02	1,11E -01	1,64E -01	9,42E -02	2,39E -01
DGA168		5,37E -02	6,12E -01	4,39E -02	6,00E -02	3,64E -03	1,21E +00	2,79E +00	1,28E +00	1,57E +00	1,01E -01	5,85E -02	6,38E -02	4,73E +01	1,05E -01	1,19E -01	1,29E -01	1,66E -01	1,87E -01	7,98E -02	2,89E -01
DGA170		5,94E -02	7,66E -01	9,37E -04	4,05E -02	2,01E -02	1,20E +00	1,91E +00	5,06E -01	1,55E +00	8,84E -02	7,33E -02	1,40E -01	4,25E +01	7,20E -02	1,78E -01	1,01E -01	1,74E -01	1,74E -01	9,54E -02	3,34E -01
DGA171		7,84E -02	7,57E -01	5,31E -03	6,12E -02	5,10E -02	1,12E +00	1,92E +00	8,32E -01	1,91E +00	1,42E -01	6,84E -02	2,06E -02	5,66E +01	9,44E -02	1,05E -01	7,44E -02	2,09E -01	2,17E -01	1,03E -01	3,26E -01
DGA172		6,32E -02	6,03E -01	1,50E -03	3,39E -02	4,14E -02	1,13E +00	1,52E +00	5,09E -01	1,61E +00	9,78E -02	4,45E -02	5,47E -02	4,65E +01	4,95E -02	5,72E -02	2,75E -02	1,92E -01	1,97E -01	8,79E -02	2,71E -01
DGA173		5,37E -02	5,57E -01	3,62E -03	5,24E -02	2,26E -02	1,25E +00	1,47E +00	1,39E +00	1,18E +00	9,37E -02	5,51E -02	2,84E -01	3,87E +01	9,84E -02	1,08E -01	1,03E -01	1,57E -01	1,74E -01	8,23E -02	2,57E -01
DGA174		5,24E -02	6,20E -01	6,42E -04	2,64E -02	1,52E -01	1,31E +00	1,57E +00	9,28E -01	1,52E +00	9,25E -02	4,10E -02	1,15E -01	4,38E +01	8,80E -02	1,04E -01	8,06E -02	1,63E -01	1,81E -01	8,41E -02	3,01E -01
DGA175		4,32E -02	5,01E -01	3,12E -02	3,33E -02	2,69E -01	1,35E +00	2,57E +00	3,93E +00	1,50E +00	9,08E -02	5,66E -02	2,24E -01	2,82E +01	7,69E -02	7,60E -02	8,66E -02	2,33E -01	2,03E -01	9,20E -02	3,42E -01
DGA177		4,13E -02	4,98E -01	1,07E -02	1,92E -01	2,58E -02	1,29E +00	2,71E +00	1,53E +00	1,16E +00	9,64E -02	5,45E -02	2,05E -01	3,48E +01	7,37E -02	1,00E -01	1,06E -01	1,72E -01	1,78E -01	8,29E -02	2,76E -01
DGA178		6,35E -02	8,45E -01	2,96E -02	4,09E -02	5,07E -02	1,17E +00	2,35E +00	1,74E +00	1,78E +00	1,49E -01	6,48E -02	4,88E -02	4,95E +01	9,66E -02	1,01E -01	9,99E -02	1,98E -01	3,54E -01	1,14E -01	3,33E -01
DGA179		5,37E -02	5,83E -01	2,70E -03	2,54E -01	2,31E -03	1,25E +00	1,38E +00	1,60E +00	1,54E +00	9,87E -02	3,69E -02	8,58E -02	4,52E +01	9,19E -02	8,82E -02	1,05E -01	1,55E -01	1,69E -01	1,05E -01	3,07E -01
DGA180		6,19E -02	7,16E -01	1,52E -03	5,45E -02	2,29E -02	1,21E +00	1,94E +00	1,57E +00	1,76E +00	1,13E -01	6,33E -02	8,85E -02	5,03E +01	1,01E -01	1,23E -01	1,27E -01	1,78E -01	2,26E -01	1,01E -01	3,82E -01

ANEXO D

Tabela D.9 – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras a torno, tipo V, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA143	TV	6,73E -02	7,16E -01	6,23E -03	7,03E -02	4,87E -02	1,16E +00	2,62E +00	9,52E -01	4,33E +00	1,18E -01	7,09E -02	1,82E -01	5,80E +01	6,65E -02	1,16E -01	1,01E -01	2,47E -01	2,43E -01	1,09E -01	3,48E -01
DGA144		6,24E -02	7,45E -01	1,82E -02	1,68E -02	3,80E -03	1,15E +00	2,49E +00	1,06E +00	1,71E +00	1,38E -01	7,59E -02	3,53E -02	5,13E +01	7,93E -02	8,03E -02	1,15E -01	1,41E -01	3,38E -01	1,16E -01	2,94E -01
DGA145		6,27E -02	5,72E -01	3,34E -03	1,29E -01	1,58E -03	1,29E +00	2,94E +00	1,41E +00	1,35E +00	9,41E -02	8,34E -02	3,42E -01	4,78E +01	1,01E -01	1,11E -01	2,15E -01	2,00E -01	1,51E -01	8,98E -02	2,98E -01
DGA146		7,22E -02	8,17E -01	1,62E -02	6,98E -01	5,50E -02	1,18E +00	2,58E +00	4,35E +00	1,65E +00	1,04E -01	8,81E -02	1,45E -01	5,86E +01	8,96E -02	1,63E -01	1,62E -01	2,72E -01	2,27E -01	1,12E -01	3,70E -01
DGA149		5,97E -02	6,70E -01	5,24E -05	6,79E -02	8,98E -02	1,28E +00	3,19E +00	8,29E -01	1,61E +00	1,05E -01	7,32E -02	1,10E -01	4,92E +01	1,02E -01	1,35E -01	2,00E -01	1,94E -01	1,76E -01	8,21E -02	3,46E -01
DGA150		5,55E -02	5,65E -01	2,96E -02	2,50E -02	1,11E -02	1,14E +00	2,21E +00	1,29E +00	1,55E +00	1,16E -01	6,59E -02	7,12E -02	5,07E +01	8,08E -02	8,32E -02	1,34E -01	1,70E -01	2,76E -01	9,16E -02	2,48E -01
DGA151		7,05E -02	7,85E -01	1,47E -02	8,95E -02	1,07E -02	1,22E +00	2,75E +00	1,23E +00	1,62E +00	1,42E -01	7,89E -02	2,65E -01	5,38E +01	9,00E -02	1,10E -01	1,27E -01	2,20E -01	2,38E -01	9,46E -02	2,85E -01
DGA152		5,37E -02	6,02E -01	1,07E -03	6,48E -02	7,58E -02	1,21E +00	2,75E +00	1,09E +00	1,68E +00	1,06E -01	6,27E -02	2,50E -01	4,70E +01	7,00E -02	1,38E -01	1,54E -01	2,08E -01	2,42E -01	7,73E -02	2,90E -01
DGA153		7,33E -02	6,66E -01	3,08E -03	2,53E -01	1,25E -01	1,16E +00	2,33E +00	1,47E +00	1,64E +00	9,11E -02	7,37E -02	9,07E -02	5,41E +01	4,48E -02	8,27E -02	6,99E -02	1,38E -01	1,69E -01	9,57E -02	3,26E -01
DGA154		8,66E -02	8,06E -01	5,92E -03	1,73E -02	4,31E -01	1,13E +00	2,57E +00	1,28E +00	1,80E +00	1,55E -01	6,90E -02	1,84E -01	6,78E +01	1,00E -01	1,29E -01	1,28E -01	1,97E -01	2,44E -01	1,29E -01	3,49E -01
DGA155		7,39E -02	6,78E -01	9,60E -03	1,29E -02	3,52E -02	1,14E +00	2,70E +00	7,91E -01	1,50E +00	1,15E -01	1,03E -01	2,76E -01	5,54E +01	5,81E -02	8,95E -02	1,23E -01	1,50E -01	1,67E -01	1,15E -01	3,34E -01
DGA156		8,32E -02	9,24E -01	1,28E -02	2,60E -02	1,15E -03	8,95E -01	4,62E +00	1,42E +00	1,84E +00	1,30E -01	5,49E -02	3,61E -01	5,81E +01	8,68E -02	8,98E -02	1,37E -01	1,58E -01	2,43E -01	1,20E -01	3,75E -01
DGA157		7,30E -02	7,20E -01	1,24E -03	9,29E -02	7,63E -02	1,24E +00	2,98E +00	1,01E +00	1,52E +00	1,12E -01	6,86E -02	3,39E -01	5,33E +01	1,01E -01	1,56E -01	1,98E -01	2,02E -01	1,94E -01	9,40E -02	2,91E -01
DGA158		8,47E -02	9,20E -01	2,94E -03	2,17E -01	5,42E -02	1,11E +00	1,80E +00	4,93E +00	1,89E +00	1,64E -01	8,93E -02	5,40E -01	7,94E +01	1,10E -01	2,09E -01	1,32E -01	1,32E -01	3,12E -01	1,15E -01	2,46E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.9** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras a torno, tipo V, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA159	T V	6,68E -02	7,88E -01	7,22E -03	1,07E -01	1,29E -01	1,05E +00	3,55E +00	1,07E +00	1,87E +00	1,35E -01	8,03E -02	2,28E -01	5,27E +01	5,50E -02	6,61E -02	1,05E -01	9,28E -02	2,10E -01	1,25E -01	3,56E -01
DGA160		6,64E -02	7,08E -01	6,21E -04	7,94E -02	7,99E -02	1,20E +00	1,90E +00	1,29E +00	1,60E +00	1,33E -01	6,35E -02	1,53E -01	5,76E +01	8,86E -02	1,15E -01	1,69E -01	2,01E -01	1,95E -01	9,34E -02	2,80E -01
DGA161		8,62E -02	6,49E -01	4,54E -02	1,99E -02	7,09E -02	8,96E -01	3,24E +00	1,76E +00	1,63E +00	1,44E -01	6,79E -02	3,33E -01	5,43E +01	3,74E -02	7,38E -02	7,15E -02	1,16E -01	2,10E -01	1,16E -01	3,20E -01
DGA165		6,10E -02	5,84E -01	1,15E -03	2,70E -02	3,52E -02	1,16E +00	1,45E +00	5,35E -01	1,15E +00	9,63E -02	4,43E -02	1,24E -01	3,92E +01	8,69E -02	7,35E -02	8,43E -02	1,40E -01	1,54E -01	8,72E -02	2,43E -01
DGA167		6,08E -02	6,08E -01	3,86E -03	5,47E -02	1,06E -01	1,26E +00	3,06E +00	8,16E -01	1,42E +00	1,00E -01	6,37E -02	1,99E -01	4,82E +01	7,22E -02	1,12E -01	2,47E -01	2,04E -01	1,79E -01	8,73E -02	2,72E -01
DGA169		7,24E -02	6,99E -01	7,81E -04	6,39E -02	1,72E -02	1,12E +00	1,95E +00	1,00E +00	1,51E +00	1,27E -01	7,48E -02	3,20E -01	4,90E +01	1,04E -01	1,11E -01	9,78E -02	2,01E -01	1,84E -01	1,02E -01	2,93E -01
DGA176		6,28E -02	6,14E -01	4,78E -04	6,45E -02	2,56E -02	1,35E +00	1,71E +00	6,87E -01	1,41E +00	1,02E -01	4,91E -02	7,41E -02	4,41E +01	7,88E -02	8,76E -02	6,78E -02	1,90E -01	1,86E -01	8,81E -02	3,06E -01
DGA344		5,31E -02	8,03E -01	1,47E -02	1,66E -02	8,79E -03	1,05E +00	2,40E +00	2,61E +00	1,86E +00	1,24E -01	4,09E -02	2,71E -01	6,11E +01	5,83E -02	1,45E -01	9,37E -02	5,80E -02	3,30E -01	1,14E -01	2,56E -01
DGA355		5,37E -02	6,92E -01	2,49E -02	1,11E -02	3,77E -02	1,16E +00	2,89E +00	1,23E +00	1,69E +00	1,55E -01	6,86E -02	1,37E -01	4,87E +01	1,10E -01	1,20E -01	1,32E -01	2,25E -01	3,49E -01	9,21E -02	2,79E -01
DGA382		9,80E -02	1,01E +00	2,91E -02	4,10E -01	1,47E -01	9,22E -01	4,39E +00	2,45E +00	2,37E +00	2,03E -01	7,88E -02	3,32E -01	7,22E +01	7,71E -02	6,05E -02	1,54E -01	6,94E -02	2,98E -01	1,94E -01	5,40E -01
DGA385		8,95E -02	1,21E +00	6,38E -03	1,55E -01	9,06E -02	1,04E +00	3,83E +00	1,18E +00	2,53E +00	2,01E -01	7,36E -02	9,83E -02	7,15E +01	1,31E -01	1,58E -01	2,38E -01	2,74E -01	3,10E -01	1,29E -01	4,43E -01
DGA629		5,05E -02	6,75E -01	1,06E -03	7,56E -02	2,49E -02	9,94E -01	3,25E +00	2,20E +00	1,69E +00	1,29E -01	1,56E -02	9,74E -01	5,43E +01	8,46E -02	9,61E -02	2,09E -01	8,70E -02	2,71E -01	9,97E -02	2,42E -01

ANEXO D

**Tabela D.10** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras de grandes contentores do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA416	Grandes contentores	4,80E-02	5,78E-01	3,60E-03	3,96E-02	1,52E-01	1,15E+00	1,34E+00	1,83E+00	1,87E+00	1,41E-01	6,79E-02	2,07E-01	8,86E+01	7,65E-02	2,21E-01	7,67E-02	1,38E-01	2,46E-01	1,05E-01	3,29E-01
DGA417		4,99E-02	5,64E-01	3,81E-03	1,71E-01	4,39E-02	9,39E-01	2,60E+00	2,74E+00	1,81E+00	1,21E-01	4,44E-02	6,14E-01	6,00E+01	2,26E-02	1,20E-01	2,70E-01	6,04E-03	2,42E-01	1,01E-01	2,35E-01
DGA485		6,10E-02	7,31E-01	2,21E-03	2,87E-01	4,55E-02	9,95E-01	2,26E+00	2,30E+00	1,46E+00	1,12E-01	6,79E-02	3,79E-01	5,47E+01	4,64E-02	1,22E-01	1,41E-01	4,22E-02	2,72E-01	1,10E-01	2,65E-01
DGA486		7,73E-02	6,97E-01	5,87E-03	5,19E-02	1,75E-01	1,07E+00	4,51E+00	7,08E-01	1,48E+00	1,22E-01	7,27E-02	2,78E-01	5,76E+01	2,33E-02	8,87E-02	8,79E-02	1,17E-01	1,69E-01	1,38E-01	2,90E-01
DGA1301		7,44E-02	9,78E-01	4,26E-02	1,92E-02	4,45E-02	9,11E-01	3,56E+00	3,68E+00	2,23E+00	1,79E-01	6,79E-02	4,77E-01	7,82E+01	4,86E-02	1,01E-01	1,91E-01	4,55E-02	4,83E-01	1,60E-01	3,19E-01
DGA2571		9,86E-02	1,02E+00	1,85E-04	1,35E-01	6,39E-02	8,19E-01	2,83E+00	1,84E+00	1,72E+00	1,59E-01	6,40E-02	1,99E-01	7,35E+01	2,39E-02	6,16E-02	7,43E-02	5,08E-02	2,69E-01	1,37E-01	2,93E-01
DGA2572		6,18E-02	8,92E-01	1,03E-02	2,60E-02	7,29E-02	9,83E-01	1,93E+00	3,16E+00	2,74E+00	1,85E-01	7,44E-02	4,40E-01	7,88E+01	4,77E-02	5,36E-02	9,19E-02	4,69E-02	2,97E-01	1,30E-01	3,17E-01
DGA2573		6,81E-02	9,21E-01	3,73E-03	3,66E-01	1,77E-03	1,22E+00	4,00E+00	2,10E+00	1,78E+00	1,56E-01	8,59E-02	6,64E-02	5,68E+01	1,00E-01	1,16E-01	1,52E-01	2,51E-01	2,44E-01	9,92E-02	3,60E-01
DGA2574		6,14E-02	6,78E-01	2,95E-02	1,17E-02	1,16E-02	1,03E+00	3,11E+00	1,73E+00	2,14E+00	1,69E-01	9,39E-02	8,97E-01	7,34E+01	1,08E-01	2,33E-01	3,83E-01	1,05E-01	2,50E-01	1,05E-01	2,78E-01

**Tabela D.11** – Elementos maiores e menores determinados, nas amostras de queimadores, a torno, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA48	Queimadores Torno	6,11E-02	6,37E-01	1,08E-04	4,88E-02	3,32E-02	1,00E+00	1,58E+00	1,53E+00	2,04E+00	1,54E-01	6,29E-02	5,42E-01	5,43E+01	6,51E-02	5,64E-02	8,06E-02	3,62E-02	2,28E-01	1,23E-01	2,94E-01
DGA1294		8,46E-02	7,65E-01	4,13E-04	2,77E-03	1,40E-01	1,09E+00	3,25E+00	4,61E-01	1,90E+00	1,53E-01	8,09E-02	1,58E-01	6,41E+01	3,13E-02	8,96E-02	1,30E-01	8,84E-02	1,90E-01	1,47E-01	3,90E-01
DGA1346		1,08E-01	1,44E+00	7,23E-03	9,62E-02	3,49E-02	1,05E+00	5,85E+00	3,99E+00	2,65E+00	2,09E-01	1,06E-01	1,20E+00	8,64E+01	1,35E-01	3,27E-01	1,27E+00	2,51E-01	3,62E-01	1,37E-01	4,39E-01
DGA1594		1,23E-01	1,58E+00	6,04E-02	6,50E-03	1,21E-01	9,52E-01	5,08E+00	3,34E+00	7,14E+00	3,71E-01	2,45E-01	1,56E+00	1,38E+02	2,67E-01	3,07E-01	1,53E+00	1,35E-01	1,11E+00	1,40E-01	3,99E-01
DGA1733		7,58E-02	9,53E-01	4,61E-02	3,82E-03	4,11E-02	7,94E-01	2,28E+00	3,87E+00	2,58E+00	1,84E-01	1,63E-01	2,50E-01	1,14E+02	4,32E-02	1,46E-01	4,73E-01	1,38E-01	6,66E-01	1,69E-01	2,53E-01

ANEXO D

Tabela D.12 – Elementos maiores e menores determinados, na pasta grosseira dos pratos a torno, tipo I, do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA189	Núcleo TI	5,81E -02	9,85E -01	1,40E -02	9,70E -03	4,44E -02	8,89E -01	3,30E +00	1,10E +00	1,63E +00	1,30E -01	7,87E -02	3,32E -01	5,38E +01	4,87E -02	1,05E -01	2,03E -01	1,66E -01	2,00E -01	9,50E -02	3,24E -01
DGA209		4,24E -02	5,28E -01	1,62E -02	1,54E -02	3,07E -04	1,29E +00	1,22E +00	1,75E +00	1,49E +00	1,20E -01	7,26E -02	9,49E -02	4,90E +01	7,58E -02	9,51E -02	1,02E -01	1,04E -01	2,99E -01	8,15E -02	2,25E -01
DGA239		1,14E -01	1,21E +00	7,24E -03	8,03E -03	4,36E -03	1,04E +00	2,67E +00	1,19E +00	2,65E +00	1,97E -01	7,38E -02	2,18E -01	7,60E +01	1,05E -01	1,61E -01	1,38E -01	1,99E -01	3,13E -01	1,43E -01	4,60E -01
DGA242		8,95E -02	1,38E +00	7,65E -03	1,11E -02	6,28E -02	9,95E -01	3,15E +00	4,82E -01	1,85E +00	1,31E -01	4,10E -02	4,43E -01	4,83E +01	7,61E -02	7,00E -02	3,02E -01	1,86E -01	2,31E -01	1,30E -01	3,16E -01
DGA243		8,43E -02	8,00E -01	1,10E -03	1,26E -03	1,01E -02	1,11E +00	1,78E +00	1,82E +00	1,79E +00	1,32E -01	8,90E -02	4,10E -01	7,62E +01	1,88E -02	7,11E -02	1,36E -01	1,54E -01	2,18E -01	1,49E -01	3,07E -01
DGA244		9,62E -02	1,06E +00	9,05E -04	2,04E -02	2,55E -04	1,09E +00	2,14E +00	2,24E +00	2,11E +00	1,66E -01	8,29E -02	4,45E -01	7,42E +01	3,37E -02	1,61E -01	9,56E -02	9,03E -02	3,19E -01	1,42E -01	3,30E -01
DGA255		7,02E -02	9,03E -01	2,58E -02	7,65E -03	1,61E -02	1,11E +00	2,50E +00	9,26E -01	1,57E +00	1,35E -01	7,74E -02	2,20E -01	4,68E +01	1,17E -01	9,86E -02	1,51E -01	1,81E -01	2,62E -01	9,56E -02	3,18E -01
DGA258		5,64E -02	5,61E -01	1,38E -03	1,29E -03	2,48E -02	1,27E +00	2,18E +00	2,85E -01	1,44E +00	8,88E -02	7,51E -02	9,68E -02	4,38E +01	7,95E -02	1,45E -01	1,41E -01	1,65E -01	1,52E -01	9,39E -02	2,78E -01
DGA260		4,63E -02	6,11E -01	1,69E -02	1,57E -04	4,96E -03	1,16E +00	1,75E +00	1,16E +00	1,39E +00	1,17E -01	5,11E -02	1,06E -01	4,63E +01	7,43E -02	1,17E -01	8,63E -02	1,11E -01	3,03E -01	9,15E -02	2,27E -01

ANEXO D

Tabela D.13 – Elementos maiores e menores determinados, em potes decorados com pintura do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA416	Potes Pintados	7,57E -02	6,98E -01	7,30E -03	3,36E -02	5,64E -02	1,21E +00	1,40E +00	1,47E +00	1,83E +00	1,79E -01	1,07E -01	1,64E -01	7,02E +01	4,79E -02	2,00E -01	5,01E -02	4,98E -02	1,96E -01	1,46E -01	3,08E -01
DGA2176		9,87E -02	1,01E +00	9,25E -05	3,58E -01	1,04E -01	1,24E +00	2,73E +00	2,30E +00	2,40E +00	1,79E -01	8,16E -02	1,54E -01	7,54E +01	1,16E -01	1,45E -01	1,31E -01	2,93E -01	2,81E -01	1,32E -01	4,33E -01
DGA2177		9,02E -02	9,54E -01	2,01E -04	8,87E -02	3,64E -02	1,05E +00	2,79E +00	1,10E +00	2,23E +00	1,38E -01	6,41E -02	6,95E -04	6,24E +01	8,20E -02	1,40E -01	2,00E -01	2,16E -01	1,97E -01	1,10E -01	5,07E -01
DGA2178		8,06E -02	7,60E -01	2,08E -04	1,15E -02	1,94E -02	1,21E +00	2,84E +00	4,09E -01	1,75E +00	1,33E -01	9,14E -02	3,08E -01	5,87E +01	8,88E -02	1,36E -01	2,12E -01	2,35E -01	2,16E -01	9,91E -02	3,36E -01
DGA2187		8,34E -02	7,88E -01	1,22E -02	3,33E -02	1,46E -01	1,26E +00	2,21E +00	1,03E +00	1,67E +00	1,23E -01	8,26E -02	1,91E -01	6,00E +01	8,98E -02	1,24E -01	9,89E -02	2,58E -01	2,32E -01	1,17E -01	3,73E -01
DGA2193		8,07E -02	8,73E -01	1,25E -03	1,93E -02	1,41E -02	1,20E +00	2,09E +00	4,12E -01	2,00E +00	1,33E -01	7,57E -02	7,72E -02	5,87E +01	7,26E -02	1,14E -01	9,37E -02	2,63E -01	2,37E -01	8,98E -02	3,51E -01
DGA2199		7,11E -02	8,12E -01	2,84E -03	9,42E -03	1,68E -01	1,22E +00	3,39E +00	5,99E -01	1,69E +00	1,57E -01	7,48E -02	6,96E -02	5,35E +01	8,41E -02	9,05E -02	1,96E -01	2,12E -01	2,05E -01	9,58E -02	3,32E -01
DGA2203		9,31E -02	1,04E +00	3,28E -03	1,29E -02	3,05E -02	1,23E +00	2,27E +00	5,36E -01	2,22E +00	1,44E -01	7,45E -02	1,58E -02	6,27E +01	1,16E -01	1,40E -01	1,33E -01	2,50E -01	2,28E -01	1,18E -01	4,48E -01
DGA2209		1,05E -01	1,08E +00	3,42E -03	1,90E -01	2,64E -02	1,00E +00	3,70E +00	1,46E +00	2,20E +00	1,64E -01	9,03E -02	9,47E -02	7,02E +01	8,93E -02	1,15E -01	4,40E -01	1,81E -01	2,65E -01	1,53E -01	6,17E -01
DGA2212		9,69E -02	9,53E -01	7,61E -04	3,70E -02	4,22E -02	9,75E -01	4,78E +00	6,93E -01	2,02E +00	1,78E -01	7,06E -02	2,72E -01	6,32E +01	8,32E -02	1,10E -01	2,64E -01	1,79E -01	2,30E -01	1,20E -01	3,91E -01
DGA2213		8,01E -02	9,03E -01	2,23E -02	1,32E -02	1,97E -02	1,07E +00	4,50E +00	1,21E +00	1,60E +00	1,26E -01	6,52E -02	2,37E -01	5,61E +01	8,23E -02	9,53E -02	3,10E -01	1,99E -01	2,05E -01	1,12E -01	3,38E -01
DGA2218		7,55E -02	8,59E -01	1,82E -03	1,04E -01	1,00E -01	1,21E +00	1,70E +00	8,67E -01	1,81E +00	1,22E -01	7,68E -02	1,92E -02	6,16E +01	1,00E -01	1,30E -01	9,62E -02	2,31E -01	2,17E -01	1,09E -01	3,52E -01
DGA2221		9,20E -02	9,15E -01	1,57E -03	2,72E -02	1,79E -02	1,19E +00	1,94E +00	6,09E -01	1,97E +00	1,40E -01	9,23E -02	1,50E -01	6,20E +01	7,09E -02	8,77E -02	8,75E -02	2,18E -01	2,23E -01	1,46E -01	3,77E -01
DGA2225		9,67E -02	9,22E -01	2,94E -03	2,27E -02	8,40E -04	1,04E +00	2,70E +00	1,09E +00	2,09E +00	1,22E -01	9,74E -02	1,93E -01	6,57E +01	5,97E -02	1,22E -01	1,01E -01	1,42E -01	2,07E -01	1,30E -01	3,82E -01
DGA2235		9,67E -02	9,22E -01	2,94E -03	2,27E -02	8,40E -04	1,04E +00	2,70E +00	1,09E +00	2,09E +00	1,22E -01	9,74E -02	1,93E -01	6,57E +01	5,97E -02	1,22E -01	1,01E -01	1,42E -01	2,07E -01	1,30E -01	3,82E -01

ANEXO D

Continuação **Tabela D.13** – Elementos maiores e menores determinados, em potes decorados com pintura do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA2236	Potes Pintados	1,12E -01	1,05E +00	2,21E -03	2,29E -02	8,77E -02	9,70E -01	2,73E +00	3,97E -01	2,21E +00	1,82E -01	8,82E -02	1,37E -01	7,07E +01	3,02E -02	8,13E -02	5,01E -02	3,64E -02	1,77E -01	1,61E -01	4,51E -01
DGA2246		5,52E -02	5,95E -01	1,06E -02	7,13E -02	9,50E -02	1,39E +00	1,65E +00	1,23E +00	1,41E +00	1,06E -01	6,45E -02	2,37E -01	4,03E +01	6,48E -02	1,07E -01	1,41E -01	1,69E -01	1,94E -01	9,54E -02	2,82E -01
DGA2247		6,81E -02	7,70E -01	7,82E -04	1,77E -01	3,34E -02	1,21E +00	2,34E +00	1,69E +00	1,69E +00	1,24E -01	3,34E -02	4,00E -01	4,60E +01	5,95E -02	8,45E -02	1,82E -01	1,86E -01	2,93E -01	7,47E -02	3,34E -01
DGA2252		9,15E -02	8,44E -01	1,50E -02	8,35E -02	8,29E -02	1,10E +00	5,13E +00	1,02E +00	1,81E +00	1,48E -01	8,94E -02	2,70E -01	6,10E +01	1,04E -01	1,03E -01	1,81E -01	2,61E -01	2,45E -01	1,08E -01	3,80E -01
DGA2284		6,94E -02	9,74E -01	5,73E -03	4,23E -02	4,91E -02	1,27E +00	2,17E +00	3,10E +00	1,88E +00	1,44E -01	9,74E -02	1,40E +00	4,32E +01	1,18E -01	1,27E -01	1,47E -01	1,94E -01	3,25E -01	1,39E -01	4,51E -01
DGA2291		7,48E -02	9,76E -01	5,50E -03	5,99E -02	3,29E -01	1,07E +00	4,05E +00	9,19E -01	2,14E +00	1,63E -01	7,29E -02	4,82E -03	6,40E +01	8,59E -02	1,11E -01	3,08E -01	1,82E -01	2,12E -01	1,30E -01	4,54E -01
DGA2294		1,12E -01	1,05E +00	3,15E -03	7,92E -03	1,40E -02	1,02E +00	2,24E +00	4,01E -01	2,10E +00	1,72E -01	6,79E -02	4,32E -04	6,39E +01	8,70E -02	8,34E -02	6,09E -02	1,34E -01	2,44E -01	1,56E -01	4,15E -01
DGA2310		1,06E -01	1,05E +00	8,10E -03	7,98E -02	5,78E -02	1,18E +00	2,69E +00	8,45E -01	2,36E +00	1,77E -01	6,25E -02	1,04E -01	6,93E +01	1,22E -01	1,22E -01	1,07E -01	2,55E -01	2,77E -01	1,33E -01	5,07E -01
DGA2319		7,65E -02	7,34E -01	1,60E -03	1,44E -03	1,79E -03	1,26E +00	1,98E +00	4,47E -01	1,75E +00	1,26E -01	6,23E -02	5,30E -02	6,08E +01	7,37E -02	1,10E -01	1,25E -01	1,45E -01	1,86E -01	1,07E -01	3,16E -01
DGA2345		7,71E -02	9,06E -01	8,69E -03	2,30E -01	2,33E -01	1,20E +00	4,15E +00	1,77E +00	1,99E +00	1,55E -01	8,60E -02	1,54E -01	6,13E +01	6,03E -02	8,60E -02	2,61E -01	2,74E -01	2,46E -01	1,33E -01	5,14E -01
DGA2358		7,25E -02	7,52E -01	4,33E -03	3,18E -02	5,55E -01	1,28E +00	2,72E +00	1,18E +00	1,65E +00	1,29E -01	7,54E -02	1,41E -01	5,62E +01	6,98E -02	9,51E -02	1,33E -01	2,39E -01	2,26E -01	1,07E -01	3,42E -01
DGA2449		7,82E -02	8,38E -01	1,31E -04	5,58E -02	4,92E -02	9,50E -01	2,59E +00	1,89E +00	1,93E +00	1,59E -01	8,45E -02	6,93E -01	5,93E +01	4,41E -02	9,09E -02	2,54E -01	7,55E -02	2,33E -01	1,25E -01	3,23E -01

ANEXO D

Tabela D.14 – Elementos maiores e menores determinados, em pratos decorados com pintura do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA695	Pratos Pintados	7,07E -02	7,92E -01	3,82E -02	1,24E -02	5,07E -02	1,23E +00	2,38E +00	9,38E -01	1,75E +00	1,57E -01	6,78E -02	1,56E -01	5,93E +01	9,79E -02	1,13E -01	1,04E -01	2,10E -01	2,65E -01	1,09E -01	3,14E -01
DGA2183		6,19E -02	8,78E -01	1,97E -03	7,65E -03	3,64E -02	1,27E +00	1,51E +00	5,47E -01	1,42E +00	1,02E -01	6,04E -02	1,22E -01	4,08E +01	7,45E -02	1,39E -01	8,49E -02	1,63E -01	1,54E -01	9,24E -02	3,21E -01
DGA2186		8,26E -02	7,99E -01	7,69E -04	8,15E -03	8,22E -03	1,08E +00	2,42E +00	3,41E -01	1,87E +00	1,29E -01	5,17E -02	3,21E -02	5,52E +01	8,09E -02	1,05E -01	1,38E -01	1,51E -01	1,94E -01	1,09E -01	3,33E -01
DGA2190		7,80E -02	7,86E -01	2,67E -03	5,43E -02	3,59E -02	1,20E +00	1,94E +00	6,24E -01	2,08E +00	1,49E -01	5,97E -02	3,70E -04	5,70E +01	9,15E -02	1,06E -01	1,18E -01	2,13E -01	2,29E -01	9,82E -02	3,21E -01
DGA2215		8,28E -02	8,97E -01	1,11E -02	5,02E -03	8,23E -03	1,25E +00	2,21E +00	6,95E -01	1,67E +00	1,20E -01	8,46E -02	9,12E -02	5,18E +01	9,27E -02	1,24E -01	8,18E -02	2,02E -01	2,18E -01	9,03E -02	2,86E -01
DGA2222		7,47E -02	9,29E -01	4,73E -02	2,18E -03	2,25E -02	1,25E +00	2,25E +00	1,20E +00	1,57E +00	1,55E -01	5,25E -02	1,26E -01	4,65E +01	8,87E -02	1,59E -01	9,91E -02	2,09E -01	2,85E -01	9,24E -02	2,89E -01
DGA2250		1,18E -01	6,98E -01	2,37E -03	4,75E -02	1,48E -02	1,16E +00	1,79E +00	9,37E -01	2,30E +00	2,42E -01	1,22E -01	7,05E -02	1,32E +02	3,95E -02	2,39E -01	1,49E -01	2,67E -01	1,75E -01	7,55E -02	2,65E -01

ANEXO D

**Tabela D.15** – Elementos maiores e menores determinados, em peças únicas, de fabrico manual (M) e a torno (T), do depósito votivo de Garvão, por FRX portátil.

Amostra	Tipo	Intensidade (unidades arbitrárias)																			
		Al-K	Si-K	P-K	S-K	Cl-K	Ar-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K	Rb-K	Sr-K	Y-K	Zr-K
DGA1	M cavalo	5,51E-02	5,95E-01	4,14E-02	4,01E-02	2,62E-02	8,68E-01	3,06E+00	4,89E+00	3,51E+00	1,79E-01	3,27E-01	1,01E+00	1,01E+02	1,51E-01	1,02E-01	2,20E-01	8,18E-02	1,07E+00	9,71E-02	1,90E-01
DGA2	M caixa	5,99E-02	5,46E-01	4,77E-03	2,44E-02	1,48E-02	9,25E-01	2,46E+00	5,19E+00	1,32E+00	1,17E-01	1,16E-01	1,14E+00	8,12E+01	2,74E-02	8,51E-02	9,40E-02	4,51E-02	2,74E-01	1,17E-01	1,65E-01
DGA365	T jarro	7,76E-02	6,75E-01	6,10E-02	2,65E-02	4,11E-02	1,18E+00	2,46E+00	1,58E+00	1,78E+00	1,41E-01	8,05E-02	3,72E-02	5,87E+01	8,93E-02	1,37E-01	1,03E-01	2,29E-01	2,97E-01	9,23E-02	3,34E-01
DGA366	T funil	4,41E-02	5,70E-01	2,80E-04	9,70E-03	7,07E-04	1,11E+00	1,17E+00	2,78E+00	1,82E+00	1,33E-01	5,15E-02	4,99E-01	6,09E+01	3,23E-02	9,89E-02	1,13E-01	4,35E-02	2,35E-01	1,08E-01	1,99E-01
DGA397	M IV com pé	9,72E-02	8,99E-01	2,36E-02	2,78E-01	1,17E-01	8,74E-01	6,30E+00	2,46E+00	2,76E+00	1,80E-01	1,20E-01	1,24E-01	9,98E+01	7,62E-02	2,46E-01	3,10E-01	3,90E-01	3,16E-01	1,51E-01	3,77E-01

## **ANEXO E – Resultados de espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)**

Neste anexo, encontram-se apresentados os dados obtidos por espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado (ICP-MS), em amostras selecionadas de cerâmica manual e a torno. No caso particular dos pratos a torno, tipo I, foram analisadas ambas as pastas de diferente granulometria (fina e grosseira). São ainda apresentados os limites de detecção e quantificação para cada um dos elementos analisados.

ANEXO E

**Tabela E.1** - Concentração de elementos maiores (em % óxido m/m) determinada por ICP-MS, em amostras selecionadas de cerâmica manual e a torno.

Amostras (DGA)		Concentração (% m/m)						
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Cerâmica Manual	42	17,93	11,42	12,70	5,83	1,16	1,90	1,11
	46	18,04	9,87	10,97	8,04	1,59	2,59	2,38
	105	16,87	12,30	13,67	3,53	1,13	2,00	1,18
	124	19,33	14,16	15,74	3,73	1,42	2,31	1,78
	137	18,48	10,96	12,18	3,39	0,80	3,24	2,29
	138	16,15	12,30	13,67	6,27	1,34	2,00	1,37
	139	12,66	12,92	14,36	13,27	0,93	0,47	1,40
	306	14,34	12,25	13,62	8,28	0,96	0,79	1,10
	397	22,58	10,94	12,16	1,99	2,58	0,93	1,22
	546	23,12	5,41	6,01	3,71	0,51	1,91	0,40
	667	10,16	13,96	15,52	19,36	0,40	0,28	1,19
1439	23,12	14,31	15,90	2,80	1,48	1,39	1,31	
Cerâmica a Torno	48	18,57	9,45	10,51	2,99	1,64	1,54	1,34
	162	18,84	6,96	7,73	1,20	1,94	0,57	0,86
	170	18,56	7,17	7,97	0,89	1,88	0,60	0,89
	176	20,70	7,70	8,55	1,05	2,17	0,55	0,87
	389	19,44	7,31	8,12	1,31	2,29	0,51	0,82
	417	19,03	11,27	12,52	3,03	1,46	1,94	1,15
	485	17,87	7,80	8,67	2,11	1,79	1,06	0,85
	623	19,14	7,15	7,95	1,22	2,34	0,49	0,81
	642	21,69	7,85	8,73	0,97	1,91	1,12	0,71
	770	18,80	7,42	8,25	1,86	1,96	0,73	0,83
	1294	23,21	8,74	9,72	1,30	2,31	0,61	0,94
	1346	18,20	8,56	9,51	2,90	1,69	0,79	0,92

ANEXO E

**Tabela E.2** - Concentração de elementos maiores (em % óxido m/m) determinada por ICP-MS, nas pastas de diferente granulometria referentes aos pratos a torno do tipo I.

Amostras (DGA)	Pasta	Concentração (% m/m)						
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
307	F	24,81	8,98	9,98	1,06	2,46	0,35	0,78
	G	19,24	9,85	10,95	3,24	1,57	1,28	0,97
559	F	19,96	7,82	8,69	0,68	2,00	0,41	0,75
	G	20,71	11,07	12,30	2,73	1,76	1,60	1,27
581	F	18,33	6,98	7,76	1,29	2,29	0,44	0,82
	G	17,04	9,52	10,58	3,60	1,80	1,63	1,08
615	F	18,68	6,91	7,68	1,00	2,29	0,45	0,84
	G	17,20	10,62	11,81	4,78	1,43	2,08	1,26
617	F	19,12	7,09	7,88	1,36	2,31	0,46	0,80
	G	16,98	8,66	9,62	3,31	1,69	1,38	1,01
807	F	17,22	6,56	7,29	1,32	1,94	0,39	0,71
	G	15,95	9,31	10,35	4,14	1,23	1,75	1,08
814	F	21,87	8,22	9,14	2,01	2,56	0,45	0,87
	G	18,06	7,67	8,53	1,89	2,29	0,72	0,83
s3	F	19,49	7,78	8,65	1,22	2,45	0,55	0,94
	G	11,47	8,85	9,84	0,64	1,37	0,31	0,69
s3a	F	22,70	8,82	9,80	1,25	2,87	0,59	1,04
	G	18,26	9,30	10,33	3,55	1,72	1,67	0,98
s5	F	19,77	7,83	8,70	1,27	2,58	0,53	0,86
	G	9,48	6,80	7,55	0,63	1,23	0,30	0,54
s5a	F	17,72	7,15	7,94	1,26	2,44	0,47	0,84
	G	17,41	11,36	12,62	2,36	1,92	1,37	1,15

ANEXO E

Tabela E.3 - Concentração de elementos menores e traço (ppm) determinada por ICP-MS, em amostras selecionadas de cerâmica manual e a torno.

Amostras	Concentração (ppm)																						
	<sup>45</sup> Sc	<sup>55</sup> Mn	<sup>85</sup> Rb	<sup>88</sup> Sr	<sup>90</sup> Zr	<sup>93</sup> Nb	<sup>139</sup> La	<sup>140</sup> Ce	<sup>141</sup> Pr	<sup>146</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>151</sup> Eu	<sup>159</sup> Tb	<sup>161</sup> Dy	<sup>165</sup> Ho	<sup>166</sup> Er	<sup>169</sup> Tm	<sup>171</sup> Yb	<sup>175</sup> Lu	<sup>181</sup> Ta	<sup>232</sup> Th	<sup>238</sup> U	
Cerâmica Manual	42	46,9	1369,9	31,7	130,5	66,6	5,6	10,6	22,0	2,8	13,5	3,5	1,1	0,7	4,2	0,9	2,4	0,4	2,3	0,3	0,6	2,9	0,5
	46	26,9	980,8	48,6	427,6	200,6	58,7	32,1	61,0	7,4	30,5	6,4	2,0	0,9	5,2	1,0	2,6	0,4	2,2	0,3	4,1	6,6	6,6
	105	46,4	1638,6	27,6	192,6	88,7	7,0	13,6	25,5	3,5	16,7	4,2	1,3	0,8	4,9	1,0	2,8	0,4	2,6	0,4	0,6	4,4	1,0
	124	40,4	1455,0	61,6	171,4	77,2	17,4	19,6	41,3	4,9	22,6	5,7	1,6	0,9	5,4	1,0	2,7	0,4	2,4	0,3	1,5	5,1	3,2
	137	30,8	1297,8	27,1	494,8	71,0	26,5	19,1	40,2	4,9	21,0	4,8	1,5	0,8	4,4	0,8	2,2	0,3	1,9	0,3	1,6	5,3	1,6
	138	39,6	1048,4	42,8	284,3	72,0	13,4	11,5	24,2	3,0	14,0	3,6	1,2	0,7	4,0	0,8	2,2	0,3	2,0	0,3	1,0	3,9	2,4
	139	19,4	841,3	29,6	85,9	79,7	21,2	8,7	18,9	1,9	9,6	2,2	0,7	0,4	2,1	0,4	1,1	0,2	1,1	0,2	1,4	3,9	5,4
	306	23,8	2680,2	28,4	75,2	44,5	8,8	13,6	27,6	3,2	14,4	3,6	1,1	0,6	3,8	0,7	1,9	0,3	1,7	0,3	0,7	4,4	4,4
	397	29,7	301,1	142,7	115,1	95,2	17,2	21,9	42,5	6,2	24,9	5,6	1,1	0,9	4,7	0,9	2,7	0,4	2,6	0,4	1,1	9,6	3,2
	546	50,7	557,4	3,5	192,9	0,0	0,0	2,4	4,8	0,5	3,7	1,2	0,6	0,3	1,6	0,3	0,8	0,1	0,8	0,1	0,6	0,6	0,6
	667	22,3	1757,8	8,0	25,2	40,2	7,1	6,2	15,1	1,8	8,6	2,4	0,9	0,5	2,8	0,5	1,4	0,2	1,1	0,2	0,5	1,5	1,5
1439	50,0	2009,9	62,7	61,9	107,5	9,1	15,9	41,0	4,1	18,2	4,5	1,4	0,8	5,1	1,0	2,9	0,4	2,9	0,4	0,7	7,9	7,9	
Cerâmica a Torno	48	21,6	1001,4	66,5	144,3	127,4	21,4	28,5	52,8	7,1	27,6	5,5	1,4	0,7	3,7	0,7	2,0	0,3	1,7	0,3	1,3	8,4	1,7
	162	15,5	307,0	92,8	88,6	81,7	12,3	32,3	61,7	7,7	29,5	5,4	1,1	0,6	3,1	0,5	1,6	0,2	1,5	0,2	0,9	11,8	1,9
	170	15,3	224,9	92,2	77,8	82,8	12,5	33,8	63,2	7,7	29,1	5,1	1,1	0,5	2,6	0,5	1,4	0,2	1,3	0,2	0,9	12,4	1,9
	176	16,3	194,9	101,6	93,6	106,1	13,1	32,1	60,5	7,8	29,4	5,4	1,2	0,7	3,5	0,7	2,0	0,3	1,9	0,3	2,0	13,0	2,2
	389	18,2	321,7	103,9	105,8	100,0	12,4	36,2	73,6	9,6	35,4	6,7	1,5	0,8	4,0	0,7	2,2	0,3	2,1	0,3	0,9	13,3	2,2
	417	40,0	1467,0	58,3	140,3	90,0	9,7	20,9	42,2	5,0	21,0	4,7	1,4	0,8	4,5	0,9	2,5	0,4	2,3	0,4	0,8	7,7	7,7
	485	23,2	490,0	80,9	137,2	95,3	10,3	25,9	52,9	6,4	24,9	4,8	1,1	0,6	3,3	0,6	1,9	0,3	1,8	0,3	0,9	10,3	1,8
	623	16,8	191,3	96,8	139,5	97,8	12,0	29,8	58,6	7,2	27,9	5,3	1,2	0,6	3,1	0,6	1,8	0,3	1,7	0,3	0,8	13,0	2,2
	642	16,2	100,5	75,5	110,5	101,6	9,5	15,2	27,2	3,5	13,1	2,4	0,6	0,4	2,2	0,5	1,5	0,2	1,5	0,2	0,9	13,9	2,3
	770	21,1	501,9	86,8	145,8	90,5	11,4	29,8	60,0	7,7	29,9	5,8	1,2	0,7	3,5	0,7	2,0	0,3	1,9	0,3	0,9	11,7	2,0
	1294	19,6	336,6	106,0	88,8	107,6	13,8	34,8	67,4	8,9	32,3	5,8	1,3	0,7	3,6	0,7	2,0	0,3	1,9	0,3	1,0	13,8	2,4
1346	23,6	581,2	75,3	106,2	80,6	12,1	31,6	59,5	8,0	31,2	6,0	1,3	0,8	4,1	0,8	2,2	0,3	2,0	0,3	0,8	9,6	1,4	

ANEXO E

**Tabela E.4** - Concentração de elementos menores e traço (em ppm) determinada por ICP-MS, nas pastas de diferente granulometria referentes aos pratos a torno do tipo I.

Amostras		Concentração (ppm)																					
		<sup>45</sup> Sc	<sup>55</sup> Mn	<sup>85</sup> Rb	<sup>88</sup> Sr	<sup>90</sup> Zr	<sup>93</sup> Nb	<sup>139</sup> La	<sup>140</sup> Ce	<sup>141</sup> Pr	<sup>146</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>151</sup> Eu	<sup>159</sup> Tb	<sup>161</sup> Dy	<sup>165</sup> Ho	<sup>166</sup> Er	<sup>169</sup> Tm	<sup>171</sup> Yb	<sup>175</sup> Lu	<sup>181</sup> Ta	<sup>232</sup> Th	<sup>238</sup> U
307	F	22,9	271,9	126,7	97,7	84,2	12,3	24,5	49,3	5,8	22,2	4,1	0,9	0,5	2,5	0,5	1,4	0,2	1,5	0,2	1,0	13,2	2,4
	G	30,4	746,0	67,8	131,5	79,1	9,3	19,4	39,4	4,8	18,9	3,9	1,0	0,6	3,3	0,7	2,0	0,3	1,8	0,3	0,8	7,9	1,4
559	F	18,2	344,4	100,9	104,6	67,9	11,5	32,4	66,2	7,6	28,2	5,2	1,1	0,5	2,6	0,5	1,4	0,2	1,4	0,2	0,8	8,0	1,5
	G	28,4	827,4	70,1	159,4	88,9	9,9	22,8	46,6	5,6	21,5	4,4	1,1	0,6	3,5	0,7	1,9	0,3	1,8	0,3	0,7	5,7	1,2
581	F	19,9	251,3	113,2	110,8	105,2	14	32,9	66,2	7,8	29,2	5,4	1,2	0,6	3,5	0,7	1,9	0,3	1,9	0,3	1,0	9,9	2,2
	G	29,9	820,3	68,8	167,7	109,6	9,6	20,9	43,4	5,3	20,7	4,3	1,1	0,6	3,9	0,8	2,1	0,3	2,0	0,3	0,7	5,6	1,3
615	F	18,6	481,1	109,9	145,2	101,5	13	38,2	75,9	9,5	37,6	7,4	1,7	0,9	4,8	0,9	2,7	0,4	2,5	0,4	1,0	17,7	2,8
	G	30,8	773,8	77,1	202,1	115,0	10,8	27,1	52,8	6,6	28,3	6,0	1,6	0,9	5,0	1,0	2,8	0,4	2,6	0,4	0,9	11,4	1,8
617	F	18,1	209,1	97,6	108,4	99,2	12,4	31,8	64,5	7,4	28,2	5,4	1,2	0,6	3,4	0,6	2,0	0,3	1,9	0,3	1,0	12,1	2,3
	G	28,9	700,1	51,4	197	101,1	9,3	20,1	41,8	5,0	20,0	4,3	1,1	0,6	3,8	0,8	2,2	0,3	2,0	0,3	0,8	7,5	1,7
807	F	16,8	200,3	96,2	92,6	98,2	12,7	30	61,4	6,9	28,0	5,3	1,1	0,6	3,6	0,7	2,1	0,3	2,0	0,3	1,0	16,4	2,7
	G	33,9	947,3	48,7	183,5	105,6	8,7	17,2	35,3	4,2	19,3	4,4	1,2	0,7	4,6	0,9	2,7	0,4	2,5	0,4	0,7	7,7	1,1
814	F	15,5	171,5	78,5	79,7	87,1	10,5	28,5	59,5	6,7	26,5	5,0	1,1	0,6	3,6	0,7	2,1	0,3	2,0	0,3	0,9	14,8	2,3
	G	31,8	898,2	44,9	159,9	100,1	8,6	18,6	38,4	4,5	20,0	4,4	1,2	0,7	4,3	0,9	2,6	0,4	2,4	0,4	0,7	7,7	1,1
s3	F	17,0	144,7	108,4	77,7	80,0	12,1	21,2	41,7	4,8	17,7	3,2	0,7	0,4	2,4	0,5	1,3	0,2	1,3	0,2	0,9	8,7	1,9
	G	31,1	856,6	73,5	159,7	105,0	10,6	18,6	37,2	4,5	17,5	3,7	1,0	0,5	3,5	0,7	1,9	0,3	1,7	0,3	0,8	5,8	1,3
s3a	F	17,6	279,8	97,8	99,2	96,1	13,6	41,4	86,2	10,5	38,6	7,3	1,6	0,7	4,0	0,7	2,1	0,3	2,1	0,3	1,2	12,7	2,5
	G	11,7	343,7	60,7	58,3	74,6	10,2	29,8	59,8	7,0	25,9	4,8	1,0	0,5	2,6	0,5	1,5	0,2	1,4	0,2	1,1	11,1	1,9
s5	F	17,0	272,6	106,1	125,8	103,7	12,6	33,6	73,4	8,4	33,6	6,4	1,4	0,7	3,9	0,7	2,2	0,3	2,2	0,3	1,0	16,6	2,8
	G	9,6	451,0	50,2	75,1	63,3	8,6	20,8	45,1	5	20,3	3,9	0,8	0,5	2,5	0,5	1,4	0,2	1,3	0,2	0,7	11,3	1,7
s5a	F	17,2	368,2	81,5	91,9	97,3	12,3	17,4	36,0	4,6	18,8	3,8	0,9	0,5	3,1	0,6	1,9	0,3	1,8	0,3	1,0	13,8	2,5
	G	15,4	655,8	95,3	97,9	78,9	11,5	29,2	56,9	6,7	26,1	4,9	1,1	0,6	3,3	0,6	1,9	0,3	1,8	0,3	1,0	15,1	2,4

ANEXO E

**Tabela E.5** - Valores de limite de detecção e limite de quantificação para os elementos maiores analisados por ICP-MS.

Elementos	Batch 1/2		Batch 3/4	
	DL (ppt)	QL (ppt)	DL (ppt)	QL (ppt)
<sup>23</sup> Na	1,0	10,0	1,4	13,7
<sup>25</sup> Mg	1,2	12,2	1,1	10,9
<sup>27</sup> Al	0,8	8,3	1,4	14,3
<sup>39</sup> K	4,6	46,3	5,7	57,0
<sup>49</sup> Ti	0,3	2,5	0,3	2,8
<sup>57</sup> Fe	1,1	11,0	0,8	7,7

**Tabela E.6** - Valores de limite de detecção e limite de quantificação para os elementos menores e traço analisados por ICP-MS.

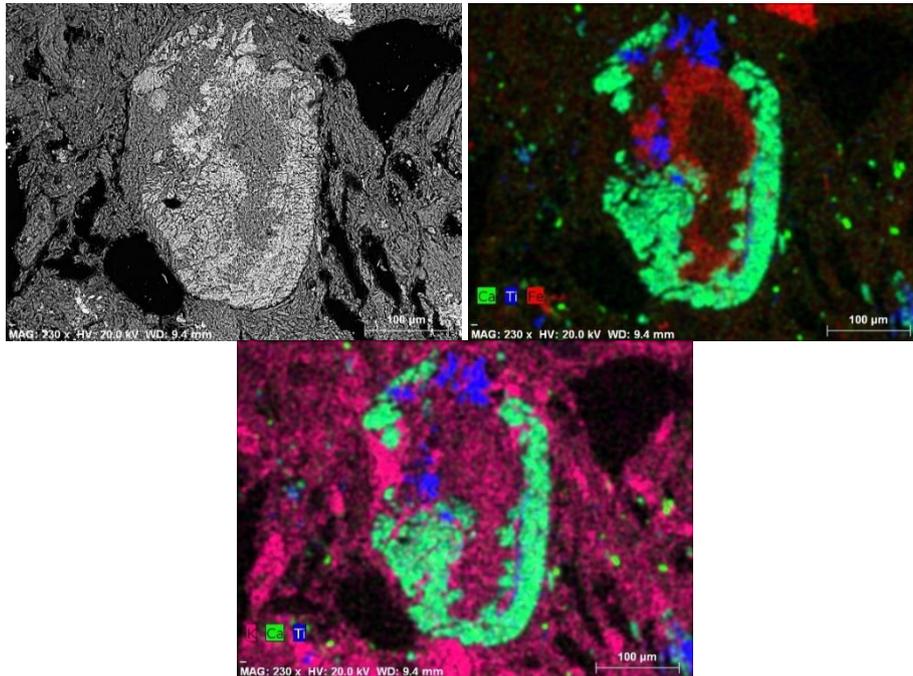
Elementos	Batch 1		Batch 2		Batch 3		Batch 4	
	DL (ppt)	QL (ppt)						
<sup>45</sup> Sc	4,3	43,2	153	1530,1	8,6	86,3	5,5	55,4
<sup>55</sup> Mn	15,8	157,7	23,2	232,3	17,9	179,1	18,7	187,1
<sup>85</sup> Rb	2,2	22,4	8,8	88,2	16,2	161,9	7,2	72,3
<sup>88</sup> Sr	6,1	61,2	1,9	18,6	5,6	56,2	4,5	45,0
<sup>90</sup> Zr	2,6	25,6	10,7	106,6	12,7	127,2	4,2	42,2
<sup>93</sup> Nb	6,0	60,2	9,7	97,0	15,3	153,4	6,1	61,1
<sup>139</sup> La	1,6	15,9	13,4	134,4	6,1	61,0	2,7	27,0
<sup>140</sup> Ce	2,6	25,7	16,3	162,7	5,8	58,3	3,2	32,3
<sup>141</sup> Pr	0,6	6,1	16,1	161,2	5,8	57,6	0,4	4,0
<sup>146</sup> Nd	1,9	19,0	19,4	194,0	5,8	58,3	2,3	22,9
<sup>147</sup> Sm	1,6	15,8	15,3	153,1	5,9	59,1	1,5	15,3
<sup>151</sup> Eu	0,3	3,5	16,4	164,0	4,8	48,3	0,7	6,8
<sup>159</sup> Tb	0,4	3,7	12,7	126,5	5,6	55,9	0,5	5,1
<sup>161</sup> Dy	1,1	10,8	14,8	148,2	7,5	74,9	0,8	8,1
<sup>165</sup> Ho	0,2	2,4	13,1	131,4	5,9	59,0	0,3	3,2
<sup>166</sup> Er	2,0	19,9	12,1	12,01	6,3	63,1	0,6	5,5
<sup>169</sup> Tm	0,3	3,3	10,7	106,8	5,5	54,6	0,4	4,5
<sup>171</sup> Yb	1,2	11,6	12,7	127,4	7,2	72,5	1,3	13,2
<sup>175</sup> Lu	0,4	3,8	12,3	122,8	5,6	56,1	0,6	5,9
<sup>181</sup> Ta	0,9	9,2	2,1	21,2	4,2	42,2	1,5	14,7
<sup>232</sup> Th	2,2	21,6	620,4	6204,3	1,4	14,3	1,0	10,1
<sup>238</sup> U	1,1	11	24,7	247,2	6,5	65,4	0,8	8,0

## **ANEXO F – Resultados de microscopia eletrónica de varrimento e análise química por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS)**

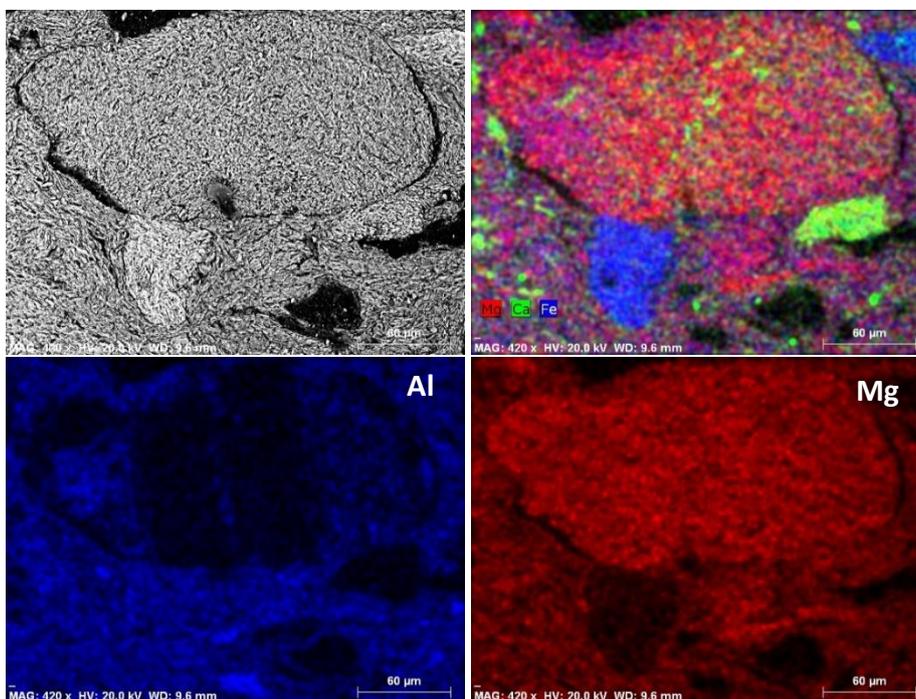
Neste anexo, encontram-se apresentados alguns dos dados exemplificativos obtidos por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS), nomeadamente mapas elementares e microanálise pontual.

## Amostras de Cerâmica Manual

### Grupo A

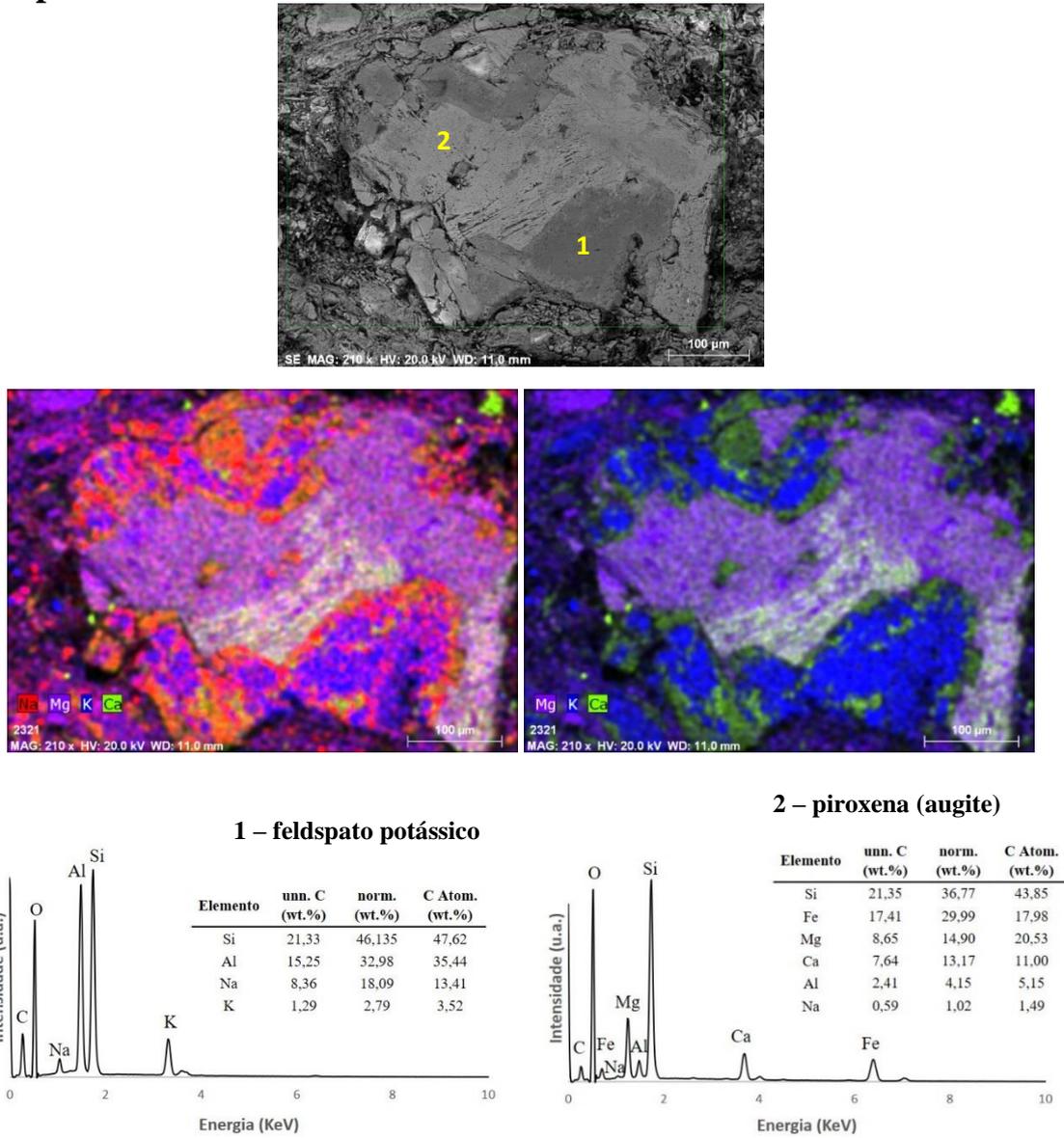


**Figura F.1** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapa elementar obtidos na análise da amostra DGA 306, taça tipo II, do grupo petrográfico A. Observa-se um ENP, provavelmente de rocha sedimentar ou metamórfica alterada, parece ser delimitado pelo Ca e numa zona mais interna enriquecido em Fe, existem ainda cristais de esfena. A matriz e zona envolvente ao mesmo é enriquecida em K.

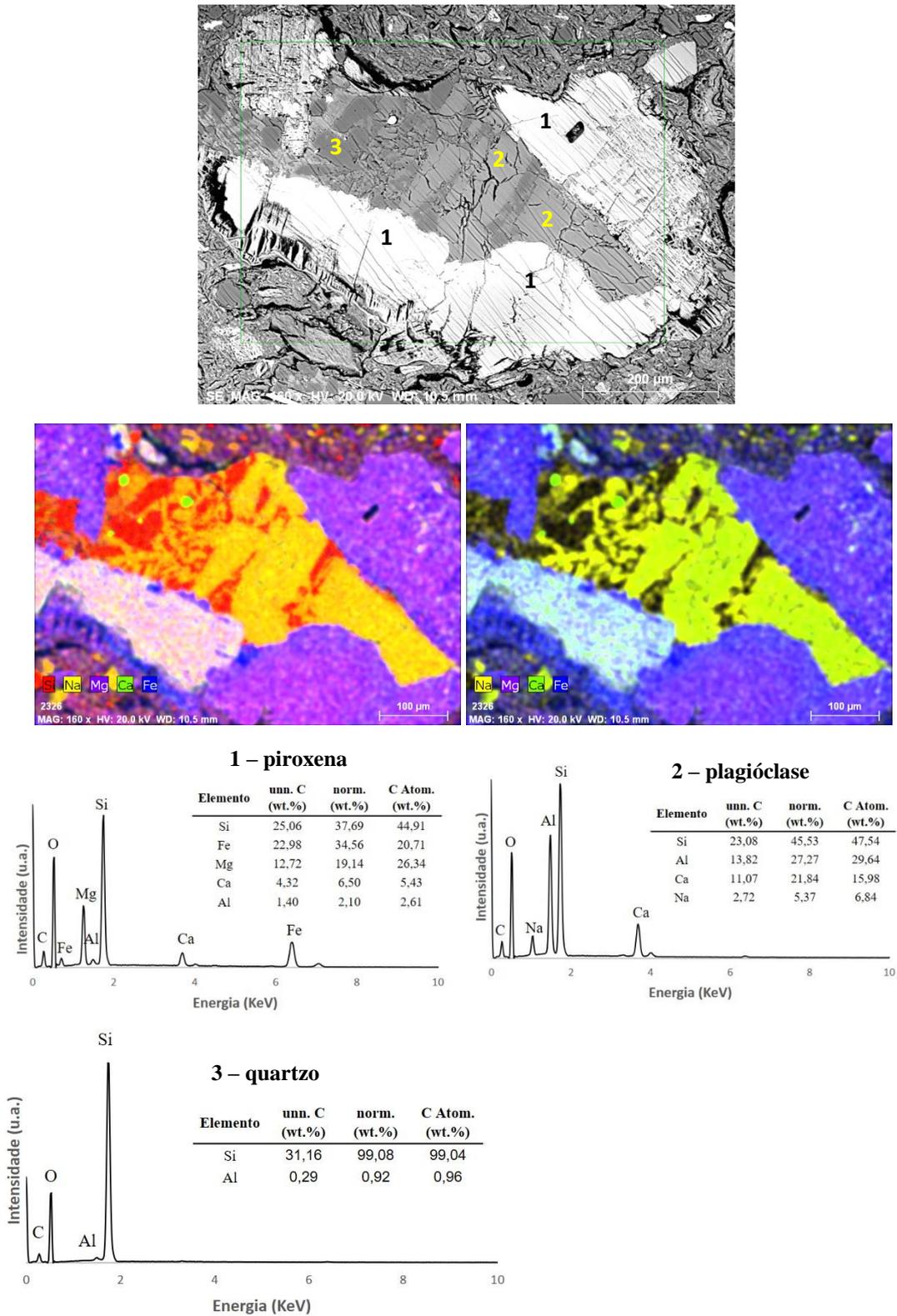


**Figura F.2** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares SEM-EDS da amostra DGA 667, taça tipo II, do grupo petrográfico A. Observa-se um clasto enriquecido em Mg, a pasta envolvente é mais rica em Al.

Grupo B

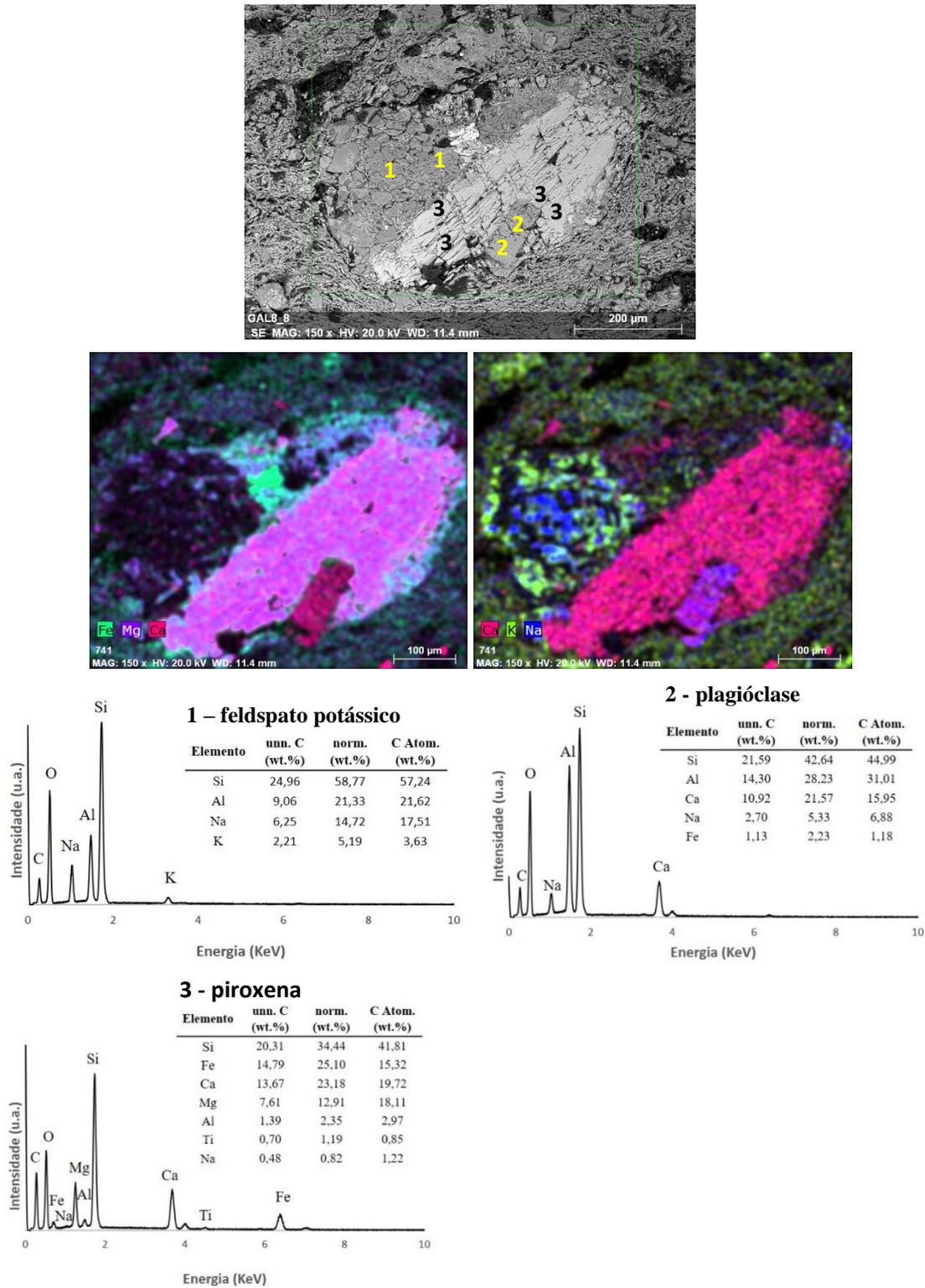


**Figura F.3** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares SEM-EDS da amostra DGA 42, queimador do grupo petrográfico B. Litoclasto com feldspato potássico (1) e piroxena (2).

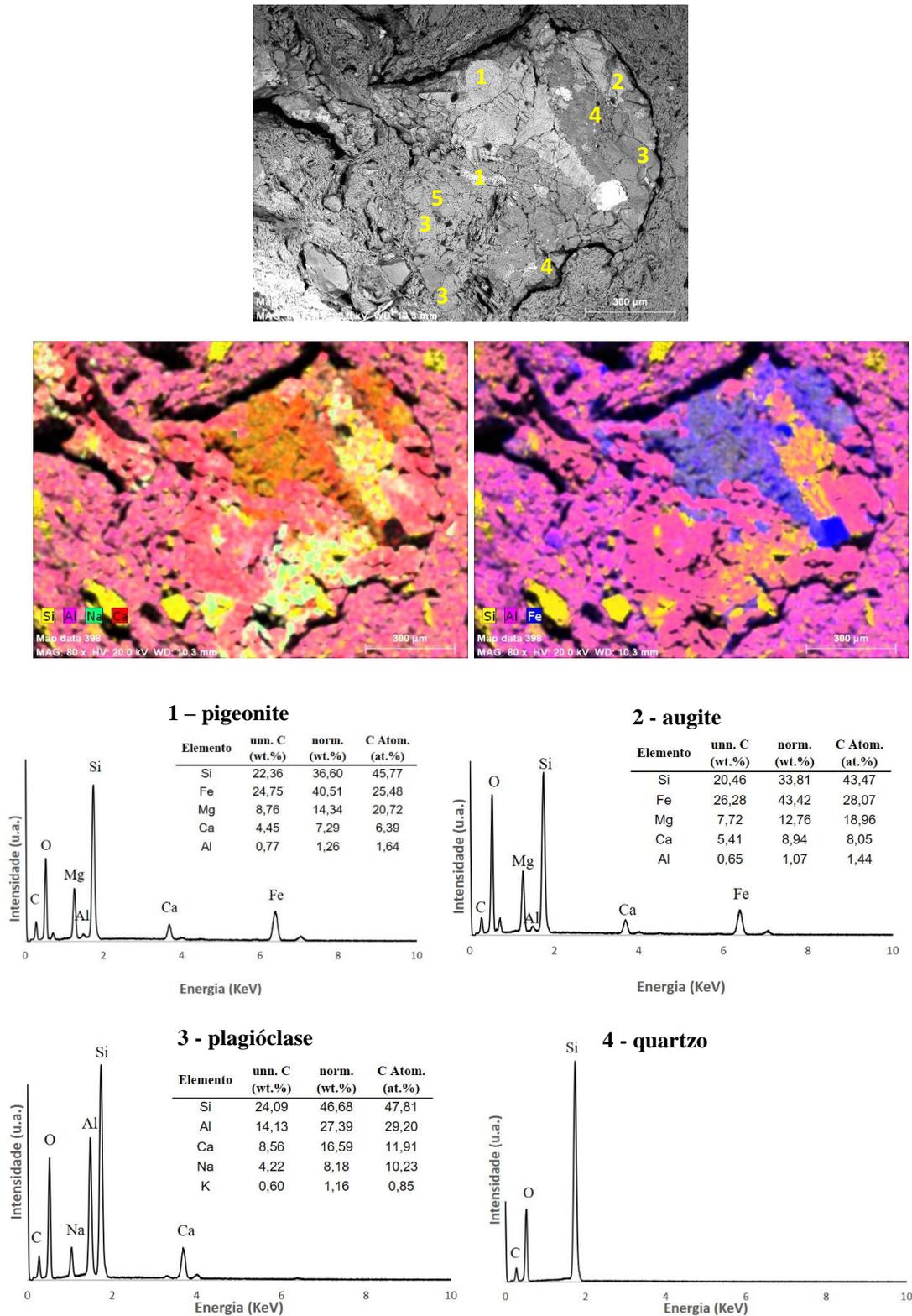


**Figura F.4** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares SEM-EDS da amostra DGA 43, queimador do grupo petrográfico B. Litoclasto com piroxena (augite - 1) plagioclases (nomeadamente labradorite - 2), e quartzo (3) a preencher lacunas, parecendo ser tardio.

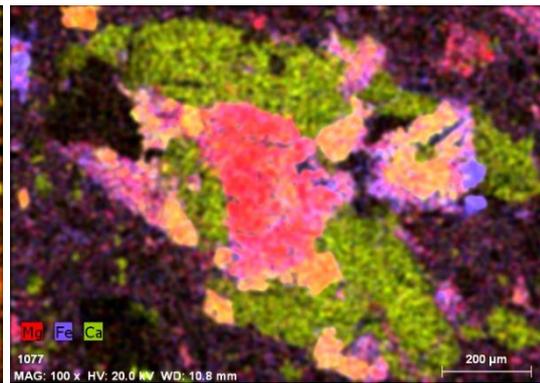
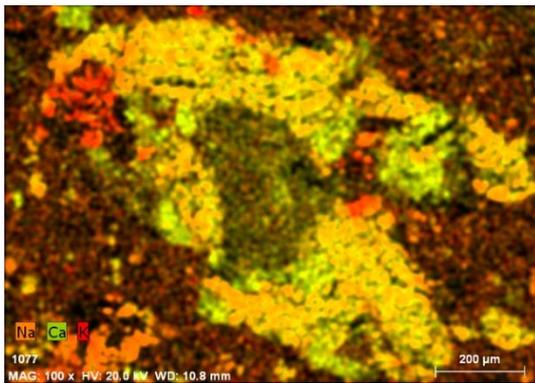
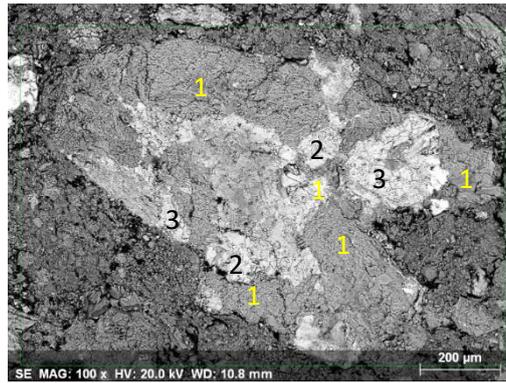
## Amostras de Cerâmica a Torno



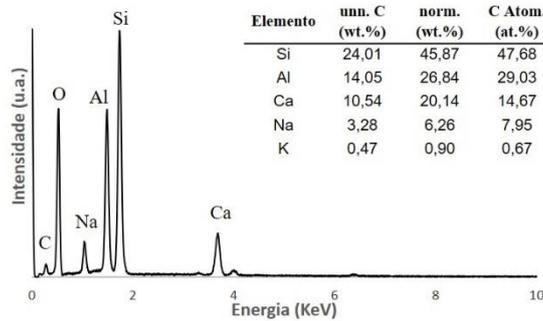
**Figura F.5** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares SEM-EDS da amostra DGA 770, grande contendor, grupo petrográfico B. Litoclasto com feldspato potássico (1), plagioclases (2) e piroxena (3).



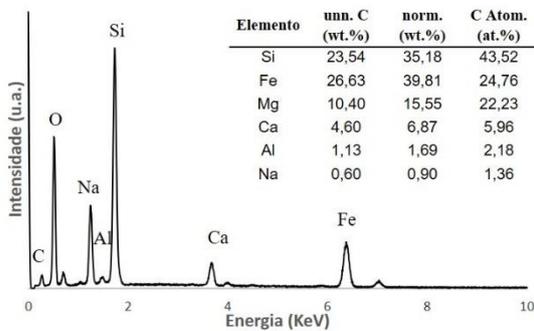
**Figura F.6** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares SEM-EDS da amostra DGA 617, prato tipo I, pasta grosseira do grupo petrográfico B. Litoclasto com piroxena (1- pigeonite e 2- augite), plagioclase (3 - labradorite) e quartzo (4).



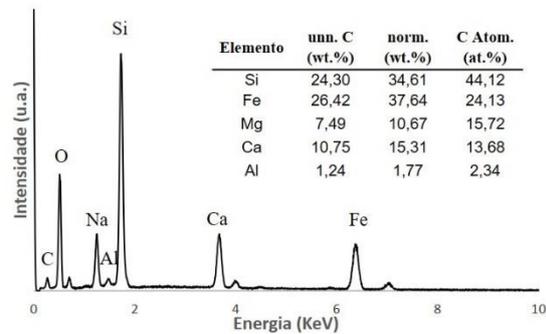
**1 - plagióclase**



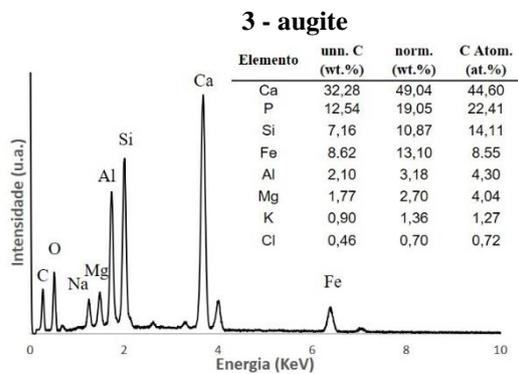
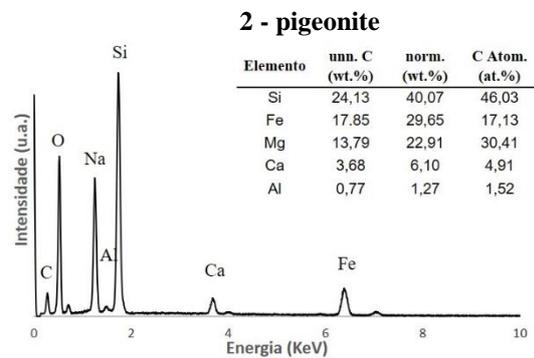
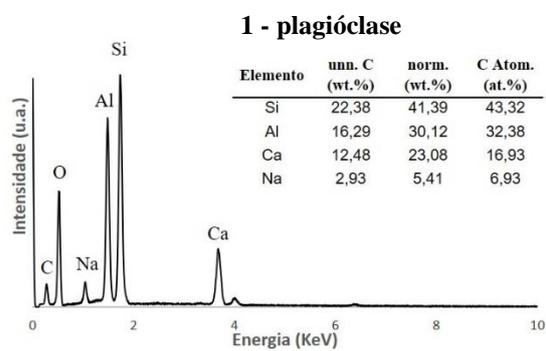
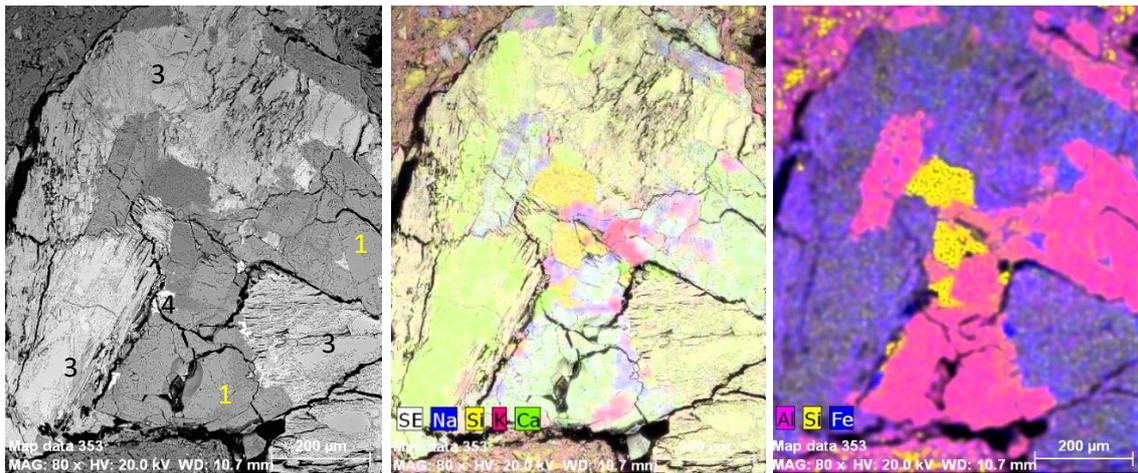
**2 - pigeonite**



**3 - augite**



**Figura F.7** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares SEM-EDS da amostra DGA 807, prato tipo I, pasta grosseira do grupo petrográfico B. Litoclasto com plagióclase (1 - labradorite) e piroxenas (2 - pigeonite e 3-augite).



**Figura F.8** – Imagem de elétrons retrodifundidos e mapas elementares SEM-EDS da amostra DGA 623, pasta grossiera de pote do grupo petrográfico B. Litoclasto com plagióclase (1 - labradorite) e piroxenas (2 – pigeonite e 3-augite).

## **ANEXO G – Resíduos orgânicos preservados nas cerâmicas**

Neste anexo, encontram-se fotografias das peças cujos extratos obtidos compreendem informação acerca dos resíduos orgânicos preservados. São também apresentadas tabelas contendo os compostos identificados nos cromatogramas resultantes da análise dos extratos obtidos em cada uma das amostras, usando os dois métodos de extração identificados por 1 (clorofórmio:metanol) e 2 (metanol acidificado).

**Tabela G.1** - Fotografias das amostras de copos, tipo I de cerâmica manual, analisadas por GC-MS para identificação dos resíduos orgânicos presentes.

**DGA 105**



**DGA 1313**



**DGA 122**



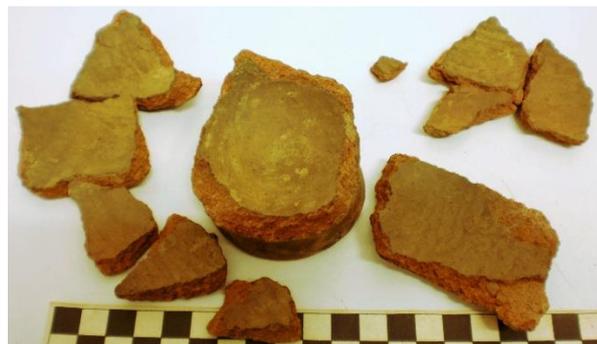
**DGA 1351**



**DGA 1372**



**DGA 1447**



**Tabela G.2** - Fotografias das amostras de bases, com forma de peça indeterminada, analisadas por GC-MS para identificação dos resíduos orgânicos presentes.

*DGA 3074*



*DGA 3078*



*DGA 3080*



*DGA 3084*



**Tabela G.3** - Fotografias das amostras de taças, tipo II de cerâmica manual, analisadas por GC-MS para identificação dos resíduos orgânicos presentes. \* - análise pasta

*DGA 1314*



*DGA 1439\**



**Tabela G.4** - Fotografias das amostras de contentores analisadas por GC-MS para identificação dos resíduos orgânicos presentes.

*DGA 1442*



*DGA 1445*



*DGA 1866*



*DGA 1887*



*DGA 1894*



*DGA 1902*



*DGA 1905*



*DGA 1906*



**Tabela G.5** - Fotografias das amostras de urnas, tipo IV de cerâmica manual, analisadas por GC-MS para identificação dos resíduos orgânicos presentes.

*DGA 1307*



*DGA 1362*



*DGA 1367*



*DGA 1453*



*DGA 1460*



*DGA 1465*



*DGA 1593*



*DGA 1610*



ANEXO G

**Tabela G.6** - Fotografias das amostras de queimadores, tipo VI de cerâmica manual, analisadas por GC-MS para identificação dos resíduos orgânicos presentes. \* - análise pasta

*DGA 506*



*DGA 1421\**



*DGA 1436\**



*DGA 1455*



*DGA 1558*



*DGA 1560*



*DGA 1561*



*DGA 1591*



*DGA 1598*



*DGA 3082*



ANEXO G

**Tabela G.7** - Compostos identificados por GC-MS nas amostras de copos de cerâmica e bases de forma indeterminada, do depósito votivo de Garvão, obtidos usando os dois métodos de extração identificados por 1 e 2. (+ = presente).

Compostos		Copos						Bases Indeterminadas						
		1313		1351		1372		105	122	1447	3074	3078	3080	3084
		1	2	1	2	1	2	1	1	1	1	1	1	
Ácidos gordos saturados	Ácido láurico (C12:0)											+		+
	Ácido mirístico (C14:0)								+			+	+	+
	Ácido palmítico (C16:0)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Ácido esteárico (C18:0)	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
	Ácido beénico (C22:0)	+												
	Ácidotricosanóico (C23:0)	+												
	Ácido lignocérico (C24:0)	+			+									
	Ácido cerótico (C26:0)	+												
	Ácido montânico (C28:0)	+			+									
	Ácido melíssico (C30:0)	+												
Ácidos gordos insaturados														
	Ácido palmitoleico (C16:1)	+												
MAGs	1-Monomiristina					+								
	1-Monopalmitina	+		+		+	+		+		+	+	+	
	2-Monopalmitina			+		+								
	1-Monoestearina	+		+		+	+		+		+	+	+	+
	2-Monoestearina			+		+					+			+
Álcoois	Dodecanol (C12)								+					
	Tetradecanol (C14)			+		+		+	+					
	Hexadecanol (C16)	+		+	+	+		+	+					
	Octadecanol (C18)			+		+			+		+			
	Nonadecanol (C19)						+							
	Tetracosanol (C24)			+		+								
	Hexacosanol (C26)			+		+								
	Octacosanol (C28)			+		+								
	Triacotanol (C30)			+							+			
	Dotriacotanol (C32)			+										

ANEXO G

Continuação da **Tabela G.7**

Compostos identificados por GC-MS nas amostras de copos de cerâmica e bases de forma indeterminada, do depósito votivo de Garvão, obtidos usando os dois métodos de extração identificados por 1 e 2.

(+ = presente).

Compostos		Copos						Bases Indeterminadas						
		1313 1	2	1351 1	2	1372 1	2	105 1	122 1	1447 1	3074 1	3078 1	3080 1	3084 1
Alcanos lineares	Nonadecano (C19)				+			+						
	Eicosano (C20)		+		+		+	+						
	Heneicosano (C21)		+					+	+					
	Docosano (C22)						+	+	+					
	Tricosano (C23)							+	+					
	Tetracosano (C24)			+		+	+		+	+				
	Pentacosano (C25)		+	+	+	+			+	+				
	Hexacosano (C26)			+		+			+	+				
	Heptacosano (C27)	+		+		+		+		+				
	Octacosano (C28)								+	+				
	Nonacosano (C29)	+		+		+				+		+	+	
	Triacotano (C30)			+		+				+				+
	Hentriacotano (C31)			+		+	+			+		+	+	+
	Dotriacotano (C32)			+		+				+				+
Tritriacotano (C33)			+		+				+				+	
Pentatriacotano (C35)			+		+									
Compostos terpênicos	$\beta$ -Sitosterol			+		+				+		+		+
PAHs	Pireno			+		+								

ANEXO G

**Tabela G.8** - Compostos identificados por GC-MS nas amostras de urnas e taças de cerâmica do depósito votivo de Garvão, obtidos usando os dois métodos de extração identificados por 1 e 2. (+ = presente).

Compostos		Urnas									Taças							
		1442		1445		1866		1887		1905		1894	1902	1906	1314		1439	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	1	2	1	2
Ácidos gordos saturados	Ácido láurico (C12:0)			+				+		+			+	+				+
	Ácido mirístico (C14:0)			+				+		+		+	+	+	+			
	Ácido palmítico (C16:0)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Ácido esteárico (C18:0)	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+
	Ácido nonadecanóico (C19:0)		+		+				+								+	
	Ácido araquídico (C20:0)		+		+			+	+	+							+	+
	Ácido heneicosanóico (C21:0)		+						+								+	
	Ácido beénico (C22:0)		+		+			+	+								+	
	Ácido tricosanóico (C23:0)		+		+				+								+	
	Ácido lignocérico (C24:0)		+		+				+								+	
	Ácido pentacosanóico (C25:0)		+						+									
	Ácido cerótico (C26:0)		+		+				+								+	
	Ácido montânico (C28:0)		+						+								+	
	Ácido melíssico (C30:0)								+								+	
Ácidos gordos insaturados	Isômeros do ácido palmitoleico (C16:1)		+															
	Ácido oleico (C18:1)	+		+				+		+			+					
	Isômeros do ácido oleico (C18:1)		+		+						+					+		
	Ácido linoleico (C18:2)		+								+							
MAGs	1-Monomiristina												+					+
	1-Monopalmitina	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2-Monopalmitina					+			+				+					+
	1-Monoestearina	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+
	2-Monoestearina	+		+		+			+				+					+
Ésteres de cadeia longa	Hexadecanoato de octadecilo												+					
	Hexadecanoato de tetracosilo							+										
Ácidos hidroxílicos	Ácido-15-hidroxi-hexadecanóico								+									
Álcoois	Dodecanol (C12)	+		+				+		+		+	+		+	+	+	+
	Tetradecanol (C14)	+		+		+	+	+		+	+	+	+		+	+	+	+
	Hexadecanol (C16)			+		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Octadecanol (C18)	+				+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Tetracosanol (C24)	+		+				+	+	+			+					+
	Hexacosanol (C26)	+		+				+	+									+
	Octacosanol (C28)							+	+							+	+	+
	Triacotanol (C30)	+		+				+	+							+	+	+

ANEXO G

Continuação da **Tabela G.8**

Compostos identificados por GC-MS nas amostras de urnas e taças de cerâmica do depósito votivo de Garvão, obtidos usando os dois métodos de extração identificados por 1 e 2. (+ = presente).

Compostos	Úrnas									Taças							
	1442		1445		1866		1887		1905		1894	1902	1906	1314		1439	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	1	2	1	2
Alcanos lineares	Octadecano (C18)			+			+		+				+		+		+
	Nonadecano (C19)						+		+						+		
	Eicosano (C20)		+		+		+		+						+		
	Heneicosano (C21)		+	+					+						+		
	Docosano (C22)		+	+	+				+			+					
	Tricosano (C23)							+	+	+			+				+
	Tetracosano (C24)				+					+			+	+		+	+
	Pentacosano (C25)	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+		+	+	+
	Hexacosano (C26)	+	+		+	+		+	+	+		+			+	+	+
	Heptacosano (C27)	+		+		+		+		+		+	+		+	+	+
	Octacosano (C28)	+						+							+	+	
	Nonacosano (C29)	+	+	+	+	+		+	+	+		+	+		+	+	+
	Triacotano (C30)	+	+	+		+		+	+	+			+		+	+	+
	Hentriacotano (C31)	+	+	+	+	+		+		+		+	+		+	+	+
	Dotriacotano (C32)	+				+				+			+				+
Tritriacotano (C33)	+		+	+	+		+	+	+			+			+	+	
Pentatriacotano (C35)					+							+					
Compostos terpênicos	β-Sitosterol	+		+					+			+		+			
	Ácido dehidroabiético	+		+		+		+					+				
PAHs	Pireno			+		+			+								

ANEXO G

**Tabela G.9** - Compostos identificados por GC-MS nas amostras de urnas de cerâmica do depósito votivo de Garvão, obtidos usando os dois métodos de extração identificados por 1 e 2. (+ = presente).

Compostos		Contentores												
		1362		1367		1465		1593		1610		1307	1453	1460
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1
Ácidos gordos saturados	Ácido láurico (C12:0)	+						+						
	Ácido tridecanóico (C13:0)	+												
	Ácido mirístico (C14:0)	+	+					+				+		+
	Ácido palmítico (C16:0)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Ácido esteárico (C18:0)	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+
	Ácido nonadecanóico (C19:0)	+	+											
	Ácido araquídico (C20:0)	+	+											
	Ácido heneicosanóico (C21:0)	+	+											
	Ácido beénico (C22:0)		+						+					
	Ácido tricosanóico (C23:0)		+											
	Ácido lignocérico (C24:0)	+	+		+				+					
	Ácido pentacosanóico (C25:0)	+	+											
	Ácido cerótico (C26:0)	+	+						+					
	Ácido montânico (C28:0)		+											
Ácido melíssico (C30:0)		+												
Diácidos	Ácido Azelaico	+												
Ácidos gordos insaturados	Ácido palmitoleico (C16:1)	+												
	Ácido oleico (C18:1)	+	+											
	Isómeros do ácido oleico (C18:1)	+		+				+						+
	Ácido linoleico (C18:2)		+		+									
MAGs	1-Monomiristina			+				+		+				
	1- Monopalmitina	+		+	+		+	+	+	+	+			+
	2- Monopalmitina	+		+				+		+				-
	1- Monoestearina	+		+	+		+	+	+	+	+			+
	2- Monoestearina			+				+		+				
Álcoois	Dodecanol (C12)	+						+						
	Tetradecanol (C14)	+		+		+		+		+				
	Hexadecanol (C16)		+		+	+	+		+			+	+	
	Heptadecanol (C17)							+		+				
	Octadecanol (C18)	+	+		+	+	+	+	+			+	+	+
	Eicosanol (C20)		+											
	Heneicosanol (C21)													
	Tetracosanol (C24)	+		+								+		
	Hexacosanol (C26)	+	+	+										
	Octacosanol (C28)	+	+	+										
	Triacontanol (C30)	+	+	+										
Dotriacontanol (C32)	+		+											

ANEXO G

Continuação da **Tabela G.9**

Compostos identificados por GC-MS nas amostras de urnas de cerâmica do depósito votivo de Garvão, obtidos usando os dois métodos de extração identificados por 1 e 2. (+ = presente).

Compostos		Contentores										
		1362		1367		1465		1593		1610	1307	1453
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1
Ésteres de cadeia longa	Hexadecanoato de hexadecilo						+					
	Hexadecanoato de tetracosilo	+										
Ácidos hidroxílicos	Ácido-15-hidroxi-hexadecanóico		+									
Alcanos lineares	Octadecano (C18)		+									
	Nonadecano (C19)		+		+							
	Eicosano (C20)		+		+		+					
	Heneicosano (C21)				+		+					
	Docosano (C22)				+							
	Tricosano (C23)	+			+		+					
	Tetracosano (C24)			+	+		+				+	
	Pentacosano (C25)	+		+	+		+	+		+	+	
	Hexacosano (C26)			+	+		+	+		+	+	
	Heptacosano (C27)	+		+	+		+	+		+	+	
	Octacosano (C28)				+		+		+		+	
	Nonacosano (C29)	+		+	+		+	+		+		+
	Triacotano (C30)			+	+		+	+		+		+
	Hentriacotano (C31)	+		+	+		+	+		+	+	+
	Dotriacotano (C32)			+			+	+		+		+
Tritriacotano (C33)		+	+			+	+		+		+	
Pentatriacotano (C35)		+									+	
Compostos Terpénicos	β-Sitosterol			+			+		+	+		+
	Ácido dehidroabiético	+		+								
	Reteno						+					
PAHs	Pireno				+		+		+			

ANEXO G

**Tabela G.10** - Compostos identificados por GC-MS nas amostras de queimadores, do depósito votivo de Garvão, obtidos usando os dois métodos de extração identificados por 1 e 2. (+ = presente).

Compostos		Queimadores															
		1421		1436		1455		1561		1591		3082	506	1558	1560	1598	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	
Ácidos gordos saturados	Ácido hexanóico (C6)			+			+										
	Ácido octanóico (C8)	+		+			+										
	Ácido nonanóico (C9:0)						+	+		+			+				
	Ácido láurico (C12:0)						+	+					+				
	Ácido mirístico (C14:0)						+	+					+	+			
	Ácido palmítico (C16:0)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Ácido esteárico (C18:0)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Ácido nonadecanóico (C19:0)																
	Ácido araquídico (C20:0)																
	Ácido eicosanóico (C21:0)																
	Ácido beénico (C22:0)																
	Ácido tricosenóico (C23:0)																
	Ácido lignocérico (C24:0)		+				+		+				+	+			
	Ácido cerótico (C26:0)																
	Ácido montânico (C28:0)																
Ácido melíssico (C30:0)																	
Ácidos gordos insaturados	Ácido palmitoleico (C16:1)																
	Ácido oleico (C18:1)																
	Isómeros do ácido oleico (C18:1)																
MAGs	1-Monomiristina	+															
	1-Monopalmitina	+		+		+		+	+					+		+	
	2-Monopalmitina	+						+	+								
	1-Monoestearina	+		+				+	+					+		+	
	2-Monoestearina	+						+	+							+	
Ácidos hidroxílicos																	
	Ácido-15-hidroxi-hexadecanóico																

ANEXO G

Continuação da **Tabela G.10**

Compostos identificados por GC-MS nas amostras de queimadores, do depósito votivo de Garvão, obtidos usando os dois métodos de extração identificados por 1 e 2. (+ = presente).

Compostos		Queimadores														
		1421		1436		1455		1561		1591		3082	506	15 58	15 60	15 98
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	1	
Ésteres de cadeia longa	Hexadecanoato de tetradecilo								+							
	Hexadecanoato de hexadecilo						+		+						+	
	Hexadecanoato de octadecilo								+							
	Mistura ésteres								+							
Álcoois	Decanol (C10)						+									
	Dodecanol (C12)	+		+		+		+		+		+		+	+	
	Tetradecanol (C14)					+	+	+		+		+	+	+	+	
	Pentadecanol (C15)															
	Hexadecanol (C16)		+				+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	Heptadecanol (C17)	+				+		+		+					+	
	Octadecanol (C18)	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	Nonadecanol (C19)								+							
	Eicosanol (C20)	+				+			+		+		+	+		
	Docosanol (C22)							+								
	Tetracosanol (C24)	+						+	+		+				+	
	Hexacosanol (C26)					+		+	+						+	
	Octacosanol (C28)			+		+									+	
	Triacontanol (C30)			+							+				+	
Dotriacontanol (C32)	+		+		+				+							
Alcanos lineares	Ocatdecano (C18)		+	+	+		+		+		+					
	Nonadecano (C19)		+	+	+		+		+		+					
	Eicosano (C20)		+	+	+		+					+				
	Heneicosano (C21)	+			+				+			+				
	Docosano (C22)	+			+				+			+				
	Tricosano (C23)	+			+							+	+			
	Tetracosano (C24)	+		+						+	+	+	+			
	Pentacosano (C25)	+		+	+			+		+	+	+	+	+	+	
	Hexacosano (C26)	+		+				+	+	+	+	+	+	+	+	
	Heptacosano (C27)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	Octacosano (C28)	+		+				+	+		+	+	+	+		
	Nonacosano (C29)	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	Triacotano (C30)	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	Hentriacotano (C31)	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	Dotriacotano (C32)	+		+		+		+		+		+	+		+	
	Tritriacotano (C33)	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	
Pentatriacotano (C35)	+		+		+		+		+		+			+		
Hexatriacotanol (C36)											+					
Compostos terpênicos	β-Sitosterol	+		+		+		+		+					+	
	Estigmasterol	+														
	Ácido dehidroabiético					+	+					+				
	Reteno	+							+			+				
PAHs	Pireno	+				+		+		+		+				

## **ANEXO H – Publicações científicas (Revistas indexadas na base de dados ISI)**

Neste anexo, é apresentado o primeiro dos artigos publicados em revistas de circulação internacional com arbitragem científica e procedentes da presente investigação.

### **Multi-analytical study of ceramic pigments application in the study of Iron Age decorated pottery from SW Iberia.**

Lúcia Rosado, Jolien Van Pevenage, Peter Vandenabeele, António Candeias, Maria da Conceição Lopes, Deolinda Tavares, Rafael Alfenim, Nick Schiavon, José Mirão

Measurement: Journal of the International Measurement Confederation

DOI: 10.1016/j.measurement.2017.05.016





## Multi-analytical study of ceramic pigments application in the study of Iron Age decorated pottery from SW Iberia



Lúcia Rosado<sup>a</sup>, Jolien Van Pevenage<sup>b</sup>, Peter Vandenberghe<sup>c</sup>, António Candeias<sup>a</sup>, Maria da Conceição Lopes<sup>d</sup>, Deolinda Tavares<sup>e</sup>, Rafael Alfenim<sup>e</sup>, Nick Schiavon<sup>a</sup>, José Mirão<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>HERCULES Laboratory, Science and Technology School of University of Évora, Évora, Portugal

<sup>b</sup>Raman Spectroscopy Research Group, Department of Analytical Chemistry, Ghent University, Ghent, Belgium

<sup>c</sup>Archaeometry Research Group, Department of Archaeology, Ghent University, Ghent, Belgium

<sup>d</sup>Research Centre in Archaeology, Arts and Cultural Heritage (CEAACP), University of Coimbra, Coimbra, Portugal

<sup>e</sup>Alentejo Regional Directorate of Culture, Évora, Portugal

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 March 2017

Received in revised form 24 April 2017

Accepted 7 May 2017

Available online 9 May 2017

#### Keywords:

Archaeometry

Pigments

Pottery

Multi-analytical approach

Illite

Pyrolusite

Haematite

### ABSTRACT

A non-invasive multi-analytical approach combining optical microscopy (OM), micro-X-ray diffraction ( $\mu$ XRD), in-situ X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), variable pressure scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (VP-SEM-EDS) and Raman micro-spectroscopy has been employed for the first time to investigate the chemical composition of ceramic pigments in Iberian Iron Age ceramics. The methodology was applied in the study of red, black and white pigments on Iron Age decorated pottery from the archaeological site of Garvão (SW Portugal). The complementary methodology adopted in this study minimized the damage to the ancient artefacts and turned out to be essential in achieving a complete chemical and mineralogical characterization of pigment composition.

Results suggest that haematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ) are the main mineral carriers of the Fe and Mn chromophore ions, responsible respectively for the red and black colour. While illite ( $\text{K}(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), a common clay mineral, is giving the white colour. It is the first time that the use of illite as a pigment on decorations of ancient pottery has been reported in western societies.

The potters used local raw materials, compatible with the regional geological context and the archaeological study seems to demonstrate that the society that produced the painted ceramics had limited access to long commercial routes.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Since ancient times, potters from early civilizations have been making extensive use of natural pigments for colouring ceramic artefacts. The chemical and mineralogical characterization of painted ceramic objects recovered from archaeological excavations is an essential instrument to: (a) identify the pigments used in the painted ceramic workshops, (b) provide evidence on the availability and sources of natural pigment, (c) contribute to understand the ancient pottery production techniques mainly on the application of pigments [1,2]. Naturally occurring compounds such as iron oxides and oxyhydroxides were extensively used as pigments by ancient civilizations. They can be used to produce bright colours with different shades, ranging from light yellow to black, including

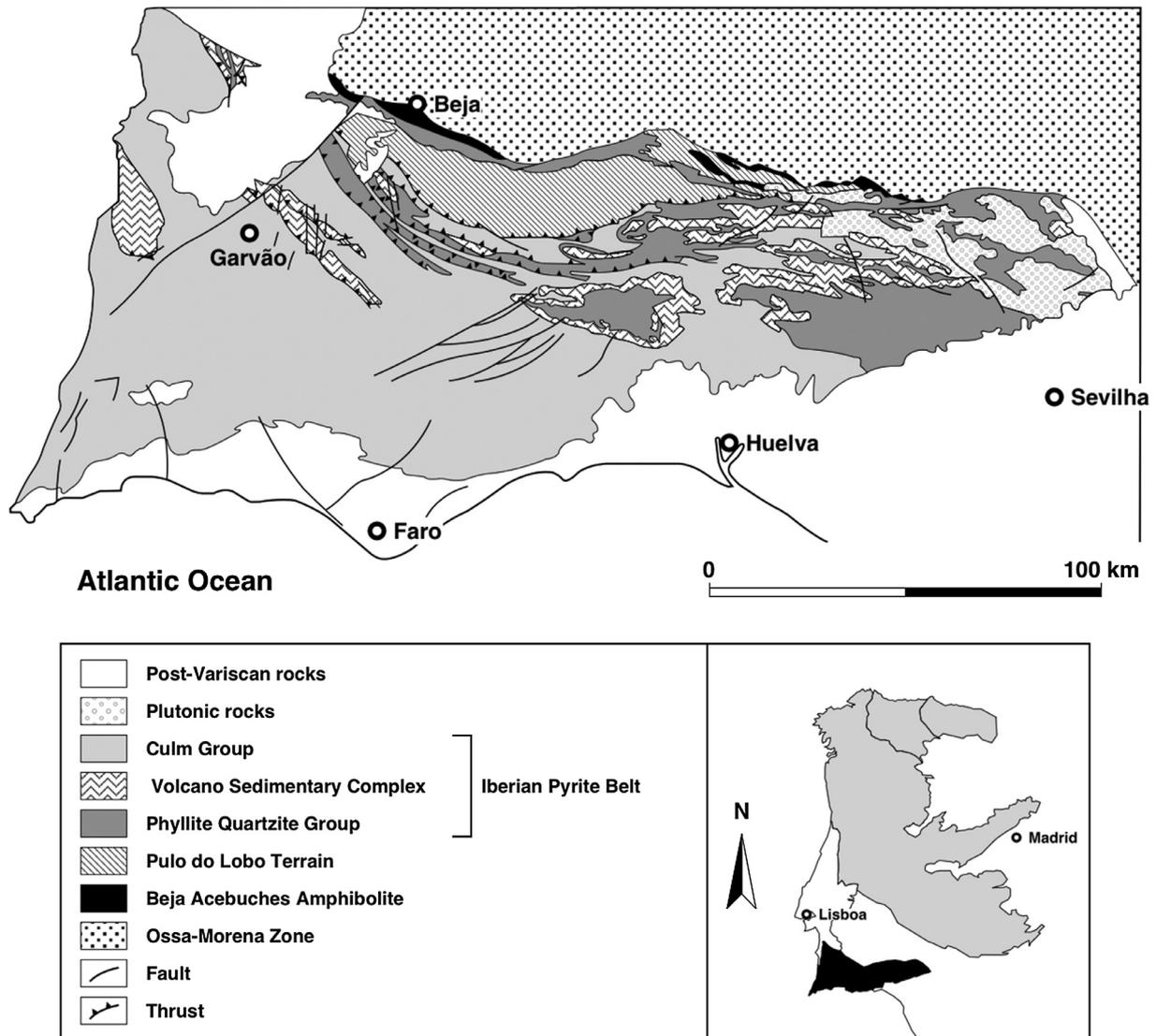
deep red, brown and violet [3–5]. Their widespread use results from their availability and physical stability after application [3,4].

The studied specimens are recovered Iron Age artefacts from the Garvão votive deposit site (Fig. 1) and they have been interpreted as representing votive offerings left in the sanctuary and afterwards, carefully placed in a secondary deposit to liberate space in the sanctuary. From a typological perspective, the existence of local pottery production workshops cannot be ruled out. Nevertheless, Garvão ceramics can be understood as representing Iberian societies characterized by a merge of strong Mediterranean cultural inspirations with cultures from the central regions of the Peninsula under the influence of Celtic traditions [6,7], between the 3th and 1st centuries BC. The closeness with an important mining area of the Iberian Pyrite Belt must also be considered.

The Iberian Pyrite Belt (IPB) is part of South-Portuguese Zone (SPZ), the southernmost segment of the Variscan Iberian Massif. The presence of Cu-Pb-Zn-(Au, Ag) and Mn-(Fe) ore deposits are the main distinguish features of IPB and attracted the attention

\* Corresponding author at: HERCULES Laboratory, Palácio do Vimioso, Universidade de Évora, Largo Marquês de Marialva, 8, 7000-809 Évora, Portugal.

E-mail address: [jmirao@uevora.pt](mailto:jmirao@uevora.pt) (J. Mirão).



**Fig. 1.** Geological map of SW Iberia with the position of Garvão archaeological site (adapted from [8]). The sulphide ore deposits and the Mn-(Fe) oxide mineralizations are widespread to Volcano-Sedimentary complex.

of several societies since the chalcolithic period. The Garvão votive deposit lays on the rocks of the Baixo Alentejo Flysch group (Fig. 1). This geological unit is the uppermost unit in Iberian Pyrite Belt and South-Portuguese Zone and consists of alternating layers of shale and greywacke. From the economic point of view, the rocks of the Volcano-Sedimentary complex are the most important because they host some important massive sulphide ore deposits and innumerable Mn-(Fe) oxide mineralizations. The Phyllite-Quartzite group is the oldest geological formation in the IPB and consist of a repetitive succession of shale and sandstone. The boundary between the low grade metamorphic SPZ rocks with the plutonic rocks and higher grade metamorphic rocks outcrops of Ossa-Morena Zone underlines the main tectonic suture in the region. The post-Palaeozoic rocks in SW Iberia are mainly sandstones North of Garvão and limestones or clastic rocks South of Garvão [8].

The aesthetic style, the manufacturing procedure and the materials employed are the main parameters in the classification of these ceramics attributed to Iron Age historical period. The decorated ceramics and the material study of pigments may therefore contribute to the knowledge of the evolution of Iberian ceramic technology during the Iron Age. Moreover, the determination of

the pigments chemical and mineralogical composition can contribute to evaluate the most probable sources of raw materials used for pottery manufacturing.

When investigating material culture, it is often necessary to use more than one technique in order to achieve unambiguous results [9,10]. Therefore, chemical, mineralogical and microstructural characterisation of the pigments was performed combining different complementary techniques: optical microscopy (OM), micro X-ray diffraction ( $\mu$ XRD), in-situ X-ray fluorescence (XRF), variable pressure scanning electron microscope (VP-SEM-EDS) and micro-Raman spectroscopy ( $\mu$ Raman). As it is the case with any archaeological and/or Cultural Heritage objects, the main priority of the scientist is the safeguard of the artefact under investigation. Therefore, the authors envisaged an analytical methodology based on non-invasive techniques hence avoiding sampling.

Previous research on Iberian pottery has been focusing primarily on typological and aesthetical characterization, whereas available studies on the pigments used for their decoration using spectroscopic techniques are rare [11–13]. Pérez and Esteve-Tébar (2004) investigated the chemical nature of red, white and black pigments of Greek pottery from the end of the 5th century and the first half of the 4th century BCE in the Iberian burial site

of Cabezo Lucero (Guardamar del Segura, Spain) using Raman micro-spectroscopy. This study showed magnetite and haematite as the main mineralogical constituents respectively of the black and red pigments with the white pigment composed by alumina obtained through thermal decomposition of aluminium hydroxides. Further, local productions of Iberian pottery were not considered [11].

Parras et al. (2009) investigated pigments found on decorated antique Iberian pottery from Puente Tablas (Jaén, Spain) also by Raman spectroscopy. Different types of iron oxide pigments (haematite and goethite) were identified, along with amorphous carbon. In some samples, the presence of chalk or gypsum could be verified [12].

Ayora-Cañada et al. (2011) employed Raman spectroscopy for the chemical characterization of the ceramic body and brownish-red pigments found in ancient Iberian pottery from the archaeological site of *La Vispesa* (Huesca, Spain). Calcite, quartz and haematite were found to be the main mineralogical constituents with anatase as a minor component. Haematite was identified in both the ceramic body and the decorative elements [13].

When compared with others previous studies, the present work intends to demonstrate that a multi-analytic approach is essential to completely characterize these cultural materials. This is also the first attempt to understand the use of pigments in the Iron Age ceramics from south-western Iberia, not so close of Mediterranean cultures colonies of southern and southeastern Iberia.

## 2. Experimental set-up

### 2.1. Specimens/samples

Pottery fragments belonging to ovoid vases and plates and whole pieces dating from the Second Iron Age were collected from archaeological excavations in Garvão (Portugal). All specimens are hand-painted with black, white, red and dark red pigments generally after the slip application and before the firing. The decoration with the red pigment is the most common. Parallel and horizontal bands and lines are the main motives but the presence of geometric drawings was also registered. In the plates, the decorative elements occur as concentric circles in various shades of red.

The analytical work was conducted in unbroken ceramics and in fragments of decorated pottery (Fig. 2). The sampling was minimized and restricted to the observation and micro-analyse of some pigments in thin-section or cross-section.

### 2.2. Experimental methods

#### 2.2.1. Optical microscopy

All samples were observed by optical microscopy through a stereo-zoom microscope (Leica M205C, with a Leica DFC290HD camera for image acquisition). The surface of the pigments was examined and their texture and pigment particle distribution was evaluated. Some micro-samples from ceramic fragments were

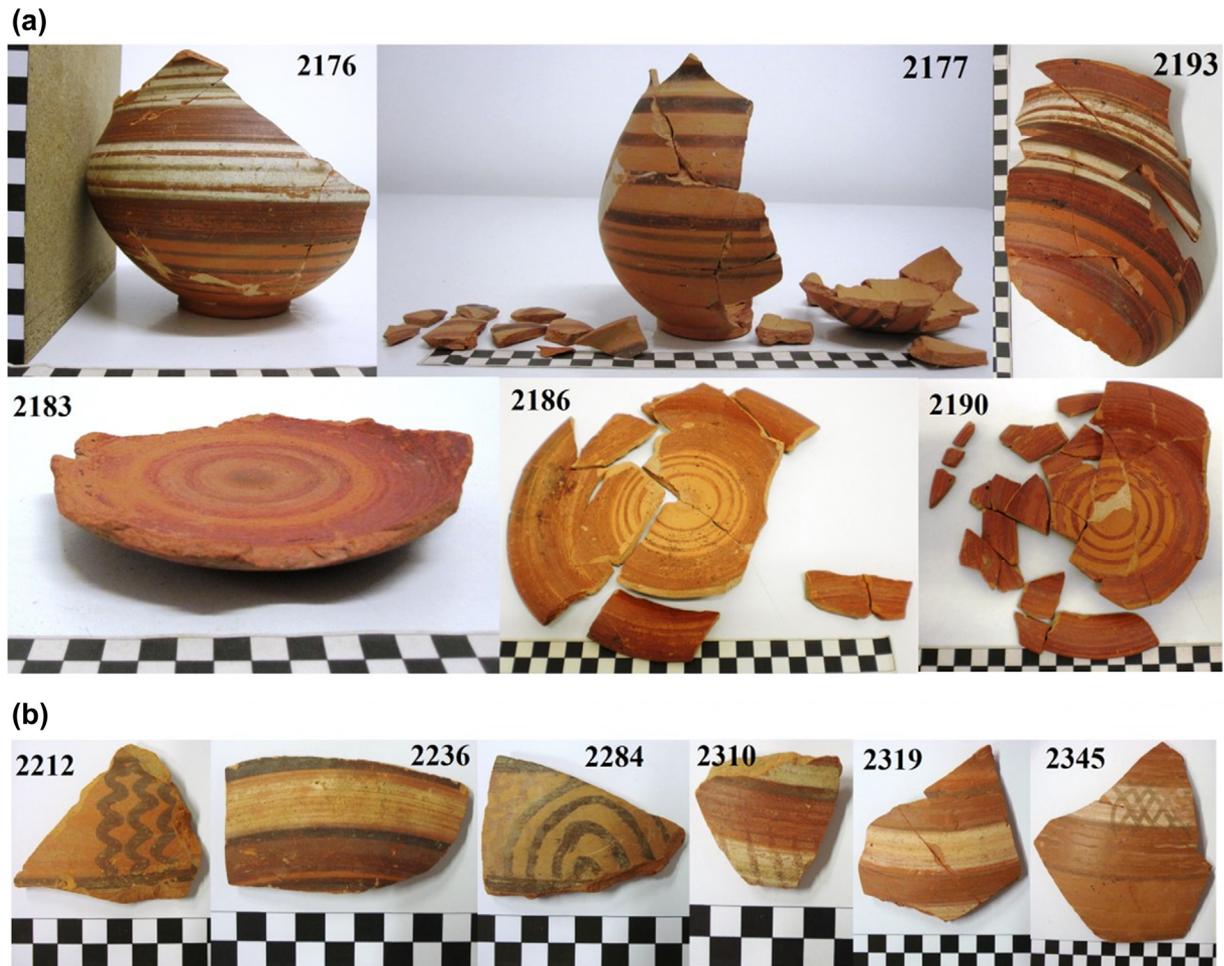


Fig. 2. Type of analysed samples (a) almost complete ovoid vases and plates and (b) fragments of decorated pottery, ■ 1 cm.

mounted in epoxy resin. Polished cross sections and thin sections of these samples were examined using a microscope (Leica DM2700 M) in reflected darkfield and transmitted brightfield modes, respectively.

### 2.2.2. Micro-X-ray diffraction ( $\mu$ XRD)

$\mu$ XRD experiments were carried out directly on the objects using a commercial Bruker D8 Discover diffractometer (daVinci design) with a Cu K $\alpha$  radiation source, a 1 mm collimator and a Lynxeye 1-D detector. The diffractograms were collected from 3 to 75° 2 $\theta$  with a step of 0.05° and 2sec by step.

This technique enables identification of crystalline compounds directly in painting sections of different artefacts without any additional damage. However, it is not useful when the pigments are composed of amorphous material and for a complete characterization, it is also required the chemical elemental composition recognition.

### 2.2.3. Portable X-ray fluorescence (pXRF)

The use of in-situ pXRF allows non-invasive and multi-elemental chemical analysis. The X-ray fluorescence experiments were performed in air with an Ag anode X-ray generator (Amptek Mini-X) and an SDD detector (Amptek SDD X-123). Data was collected over a live time of 300 s for each analysis. An accelerating voltage of 30 kV and an electron beam current of 15  $\mu$ A was used. The X-ray spot in the sample have a diameter of 5 mm.

The analysed volume in each pigment thin layer is bound to include some of the underlying ceramic body. Therefore, to understand which elements were characteristics of the pigment, the area of the ceramic paste immediately adjacent to the painted layer was also analysed.

### 2.2.4. Variable Pressure Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (VP-SEM-EDS)

Characterization of the chemical microstructure is one of the most important applications of the conventional Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS). This technique can provide textural information, point analysis and elemental mapping showing the spatial distribution of the chemical elements within the analysed area.

The specimens were investigated using a Variable Pressure Scanning Electron Microscope HITACHI S3700N interfaced with an Energy Dispersive X-ray Bruker Xflash 5010 SDD spectrometer utilizing the Esprit1.9 software. By SEM-EDS three types of samples were analysed: (a) original ceramic shards without any treatment, (b) polished surfaces and (c) thin sections of selected micro-samples. The last two types were carbon coated before examination and analysed under high vacuum. The original shards were left uncoated to preserve them in their original state and analysed in variable pressure mode (VP-SEM-EDS).

### 2.2.5. Raman spectroscopy

Raman microscopy is becoming increasingly popular in heritage studies and archaeometric research because it has proven itself as a very reliable, sensitive, specific, non-destructive technique that can be applied in situ and therefore avoiding any sampling and consequently any damage to the object under examination [10,11,13–15]. Raman spectroscopy is particularly useful when used in conjunction with XRD in the identification of non-crystalline compounds. Raman microscopy is also a suitable technique for the identification of individual microscopic particles of pigment.

Furthermore, specially controlled atmosphere or sample-coating are not required in Raman spectroscopy [11]. Its high spatial and spectral resolution [12,16] allows the analysis of very thin ceramic coatings without any interference from the substrate [11].

Selected specimens were analysed using a dispersive confocal micro-Raman microscope (Horiba Xplora) equipped with an Olympus BX41 microscope and a motorized XYZ stage. The wavenumber stability and the accuracy were checked by recording the Raman spectra of a silicon standard (520.7  $\text{cm}^{-1}$ ). A colour video camera attached to the microscope allowed the visual inspection of the specimens and the selection of the areas from which the Raman spectra are collected. Measurements were carried out on the decoration and a range of spectra were obtained from different spots on each sample. The samples were analysed without any preliminary preparation and all spectra were collected through a 100 $\times$  objective with a laser spot size of <4  $\mu$ m. A 638 nm laser line with maximum power of 10 mW was used as the excitation source. The laser power at the sample was always kept as low as possible and usually ranged between 0.1 and 1 mW in order to avoid thermal degradation of sensitive Fe and Mn materials, especially oxides and hydroxides. A 600 lines/mm grating was used and accumulation times per spectrum were set between 10 and 300 s.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Red pigment

The red pigment investigated under the stereomicroscope provides information about the texture and homogeneity of the pigment layer. The pigment thickness appears to differ from one sample to another, although the coverage of the ceramic surface remains fairly good.

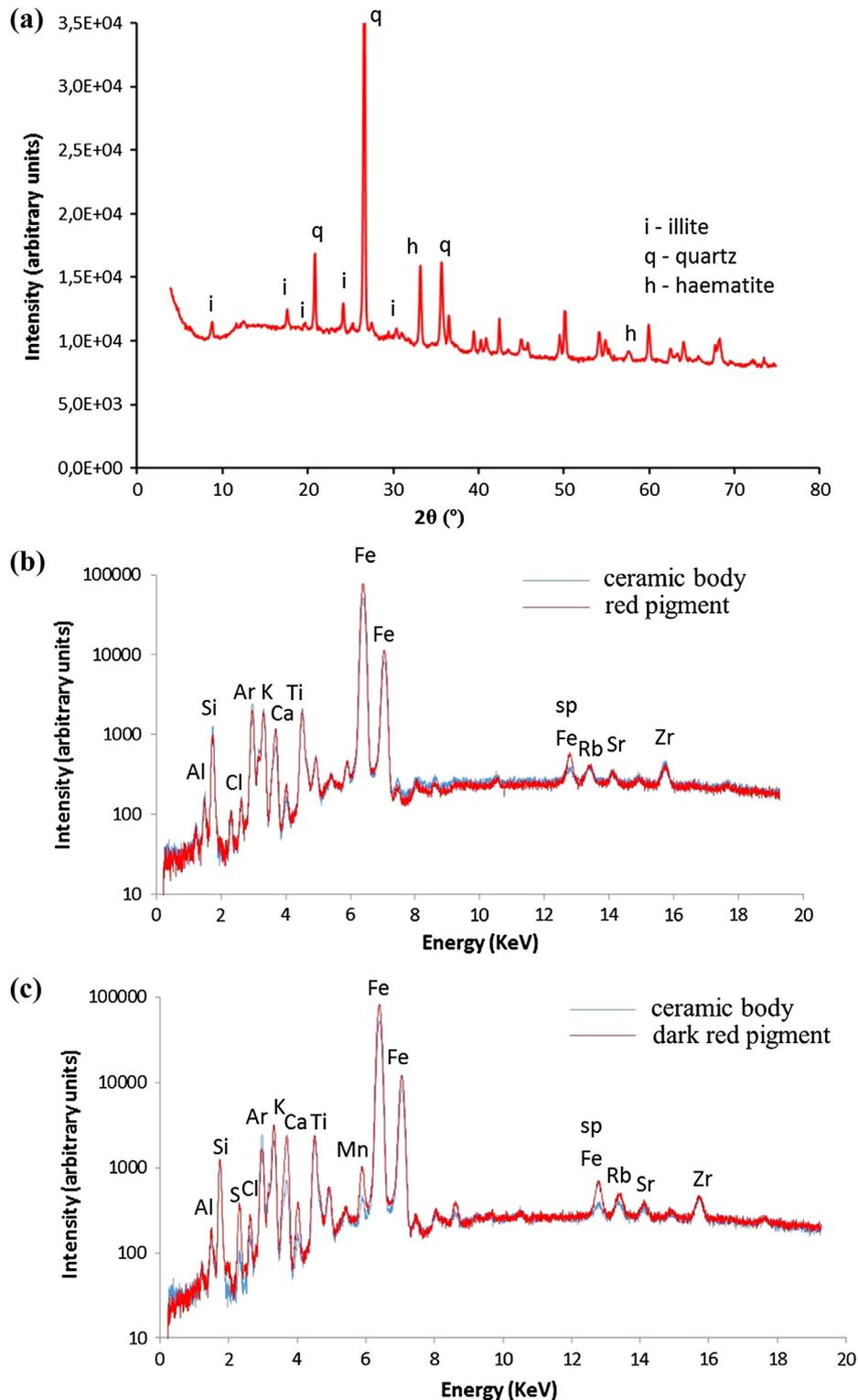
The  $\mu$ XRD results revealed the presence of haematite, quartz and illite (Fig. 3a). These phases are also present in the ceramic body but the first is more abundant in the painted sections. pXRF elemental analysis showed that Fe is a major component both in the red decoration and in the ceramic paste (Fig. 3b and c). Nevertheless, pXRF in most of the samples reveal enrichment in Fe and also Mn in the area of the red pigment and higher content in Mn in the dark red areas, the data are not conclusive. The presence of Si, K, Ti and Al observed indicates that the iron containing compound was applied using an ochre raw material since these elements are related to the earth nature of these pigments.

The VP-SEM-EDS experiments allow to distinguish between the painted and unpainted surface area of the original shards archaeological ceramics. The painted area is enriched in Fe if compared with the ceramic paste (Fig. 4a) validating the preliminary XRF results. The pigment is heterogeneous. The Fe-rich grains coexist with several Mn-rich ones (Fig. 4b). Elements like K, Al and Si are present suggesting the application of a clayish iron earth pigment (i.e. an ochre). The SEM-EDS results, obtained on the thin sections, show a superposition of a Fe-rich layer over the ceramic body. The thickness of the pigmented layer is about 5–6  $\mu$ m (Fig. 4c).

Raman spectra of the red pigment revealed the presence of haematite and quartz. Besides some differences in band positions and relative intensities, the presence of haematite is evidenced by the presence of the bands at 220, 285, 400, 601, 655 and 1312  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 5) [2,15,17–20]. The  $\alpha$ -quartz bands at 460, 199 and 120  $\text{cm}^{-1}$  [17] are frequently present (Fig. 5). In some spectra a band at 660  $\text{cm}^{-1}$  was observed, which could be assigned to residual magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [20–24].

Iron oxides are affected by the firing conditions. In fact, the different colours were obtained through the use of different firing conditions. For example, under oxidizing conditions, the oxidized forms like haematite are dominant whereas under reducing conditions haematite is converted to magnetite between 650 °C and 900 °C [21,24].

The abundance of haematite therefore must be connected with the prevalence of oxidizing conditions during firing. The magnetite

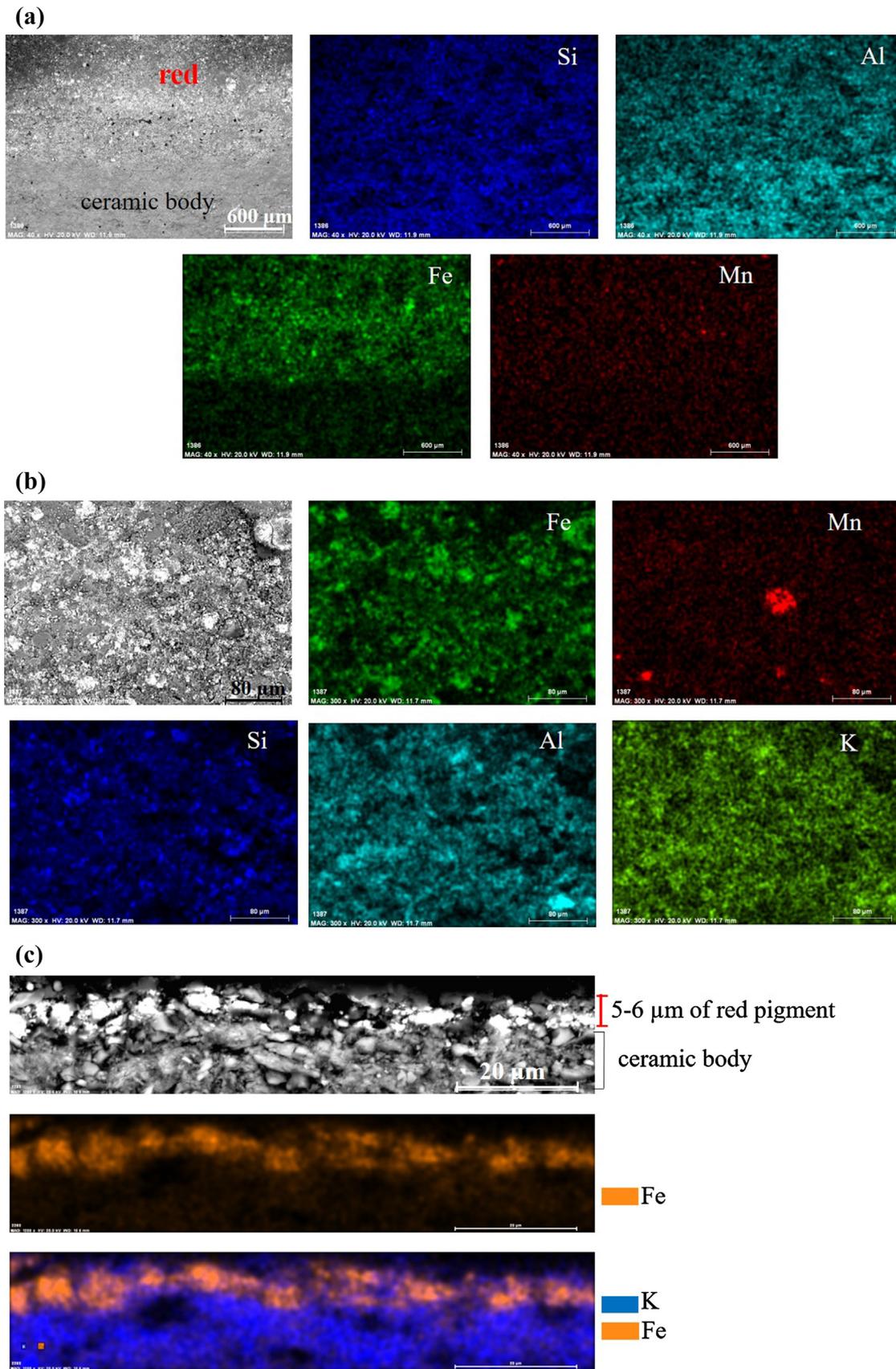


**Fig. 3.** (a) micro-diffractogram of the red pigment (sample 2291) (b) XRF spectrum of the red pigment and (c) XRF spectrum of the dark red pigment. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

inclusions should be inherited from the natural raw material source, where magnetite frequently coexists with haematite. The absence of goethite (and of its typical yellow colour) must be attributed to its thermal instability above 200 °C [25].

The presence of iron, as detected by in situ XRF and the phases identified (i.e. illite, quartz and haematite) by  $\mu$ XRD provides

evidence that ochre were used as red pigment. Although  $\mu$ XRD and XRF provided useful information about the pigments only by using high spatial resolution techniques, micro-Raman spectroscopy and VP-SEM-EDS, it was possible to unequivocally associate iron and haematite to the red decoration thin layer. A darker red hue corresponds to the presence of Mn.



**Fig. 4.** (a) VP-SEM Back-Scattered Electron photomicrograph and VP-SEM-EDS elemental map of the red pigment and paste surface (sample 2236); (b) a detail of the red pigment in the same sample and (c) SEM-EDS elemental map on thin section (sample 2291).

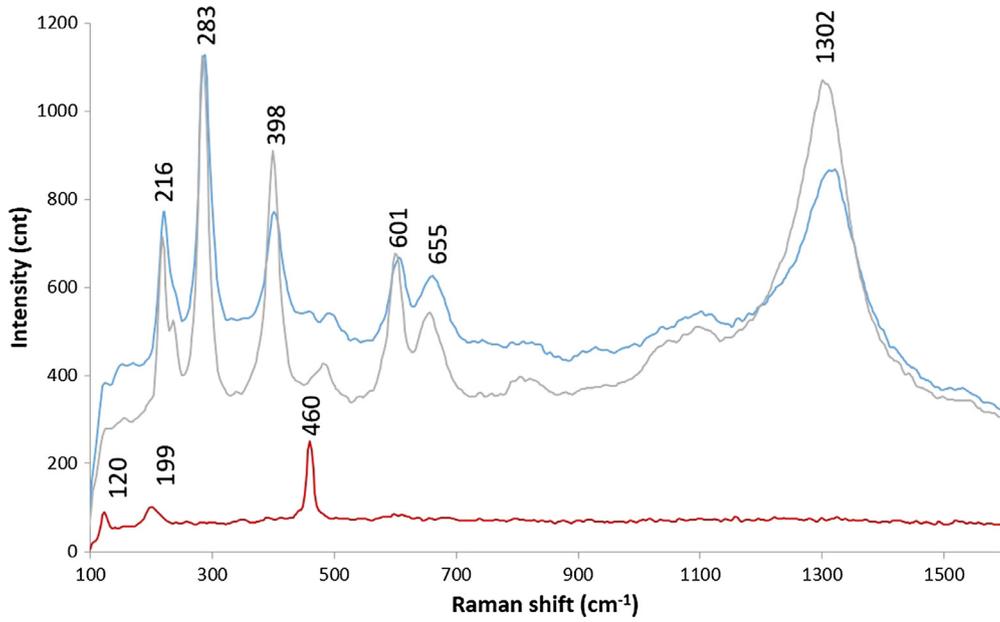


Fig. 5. Raman spectrum of red pigment attributed to haematite and magnetite (■ sample 2252, ■ sample 2193) and quartz (■ sample 2193). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

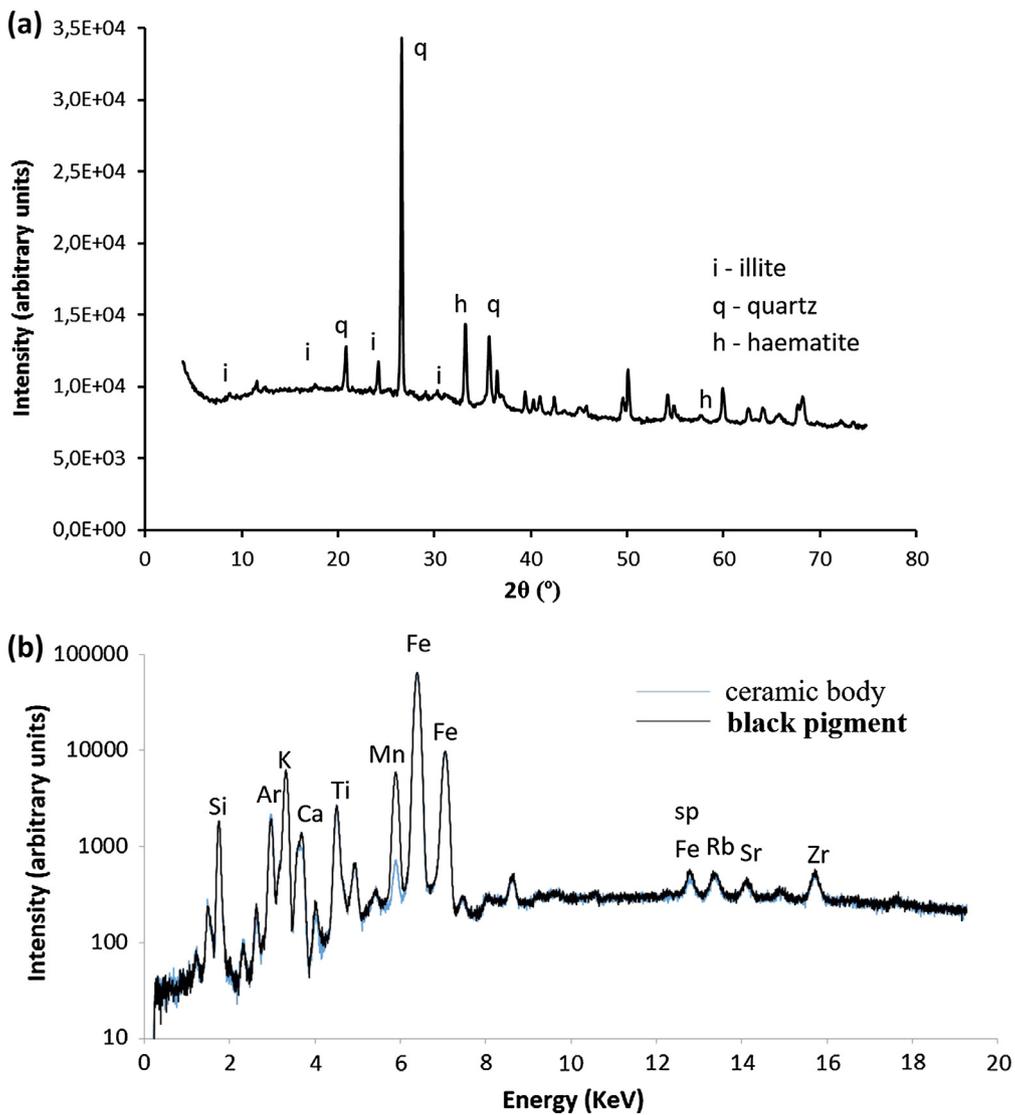


Fig. 6. (a) Micro-diffractogram of the black pigment (sample 2176) and (b) XRF spectrum of the black pigment (sample 2212).

### 3.2. Black pigment

Despite some local conservation problems, under stereomicroscopic observation the black pigment shows a homogeneous texture suggesting that the pigment application technique adopted was quite efficient and allowed a uniform coating of the ceramic surface. The  $\mu$ XRD analysis, performed on microscopic samples detached from the black decoration and in shards, revealed the presence of quartz as a major phase, with haematite and illite as minor components (Fig. 6a). Therefore, none black pigment was identified by  $\mu$ XRD.

XRF spectra of the black painted surfaces revealed Fe and Mn as abundant elements with higher concentrations of Mn in comparison with the ceramic clay body (Fig. 6b). The high Mn concentrations suggest that the black pigment in decorated Garvão ceramics was obtained using Mn oxides. All the other elements have similar concentrations as the ceramic body and must be attributed to the ceramic natural clay raw material.

VP-SEM-EDS compositional maps from the ceramic paste and the areas painted with black pigment (Fig. 7a) show clearly that Mn is associated with the black colour. At higher magnifications the painted area appears heterogeneous and made up by a mixture

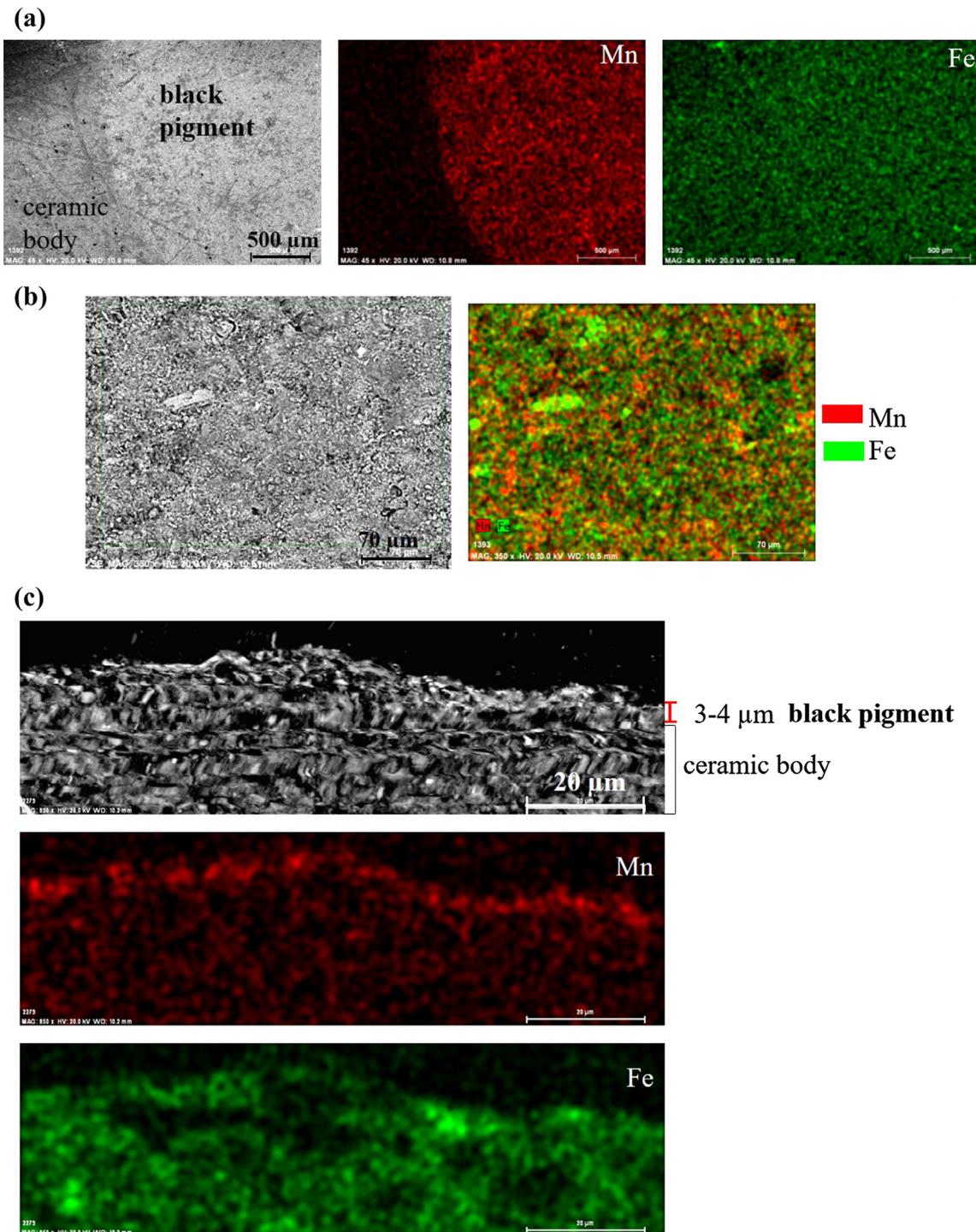


Fig. 7. (a) VP-SEM-EDS elemental map of the black pigment and paste surface of the sample 2212; (b) a detail of the black pigment in the same sample and (c) SEM-EDS elemental map on thin section (sample 2212).

of Fe and of micrometric tiny Mn particles (Fig. 7b). In thin section (Fig. 7c), it is possible to see that the layer of the black pigment is very thin (3–4  $\mu\text{m}$ ) when compared with the red pigment. Therefore, the elemental analyses by SEM-EDS confirm the results obtained by XRF and it is possible to sustain that in the black decorations a Mn black pigment was used. Nevertheless, the  $\mu\text{XRD}$  does not show the presence of any manganese crystalline phase.

The broad bands at 217, 283, 398, 603, 660 and 1308  $\text{cm}^{-1}$  in the micro-Raman spectrum of the red coloured particle in black surface (Fig. 8) indicate the presence of haematite [17–19]. The presence of a broader band at around 660  $\text{cm}^{-1}$  can also be assigned to residual magnetite [21–24]. But more important, the Raman spectra of the black particles (Fig. 8) show a broad band at 634  $\text{cm}^{-1}$  that can be attributed to pyrolusite [26].

The assignments attributed for the Mn–O stretching vibrations are controversial. The ranges expected are between 600 and 750  $\text{cm}^{-1}$  and the position of the characteristic band of bixbyite is reported at 592  $\text{cm}^{-1}$  [27]. However, this band has also been reported at 680  $\text{cm}^{-1}$  with three major features for pyrolusite at 500–510, 575–580 and 630–640  $\text{cm}^{-1}$  [26]. The identification of Mn-containing compounds by Raman spectroscopy is indeed difficult because these compounds are known to be sensitive to laser-induced thermal decomposition [18,28]. Actually, some difficulties in the identification of the iron and manganese oxides must be associated with the structural complexity of these compounds, sometimes involving solid solutions, or their frequent intermixing with similar iron and chromium compounds [18].

Therefore, the association of Mn with the black colour was demonstrated by XRF and SEM-EDS. The impossibility to detect any Mn phase by XRD means that these compounds are not crystalline or its concentration is below the detection limit of this technique. Since the vibrational spectrum depends mainly on short-range order, micro-Raman spectroscopy allows us to identify a compound with similar molecular structure of pyrolusite, often associated with haematite, quartz and residual magnetite.

To reach a black colour, carbon- and iron-based black pigments require firing in a reducing atmosphere, while the colour of manganese pigments is independent of the firing atmosphere [28]. Pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ), bixbyite ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), and hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) mineral phases were described as stoichiometric manganese oxides. Pyrolusite transforms into bixbyite at 500  $^\circ\text{C}$  and the latter is

stable until approximately 800  $^\circ\text{C}$ . At higher temperatures (900–1000  $^\circ\text{C}$ ) bixbyite reacts with haematite to form jacobite [ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ] [27]. However, it is impossible to estimate the firing temperature, since information about the composition of the original Mn-containing ores would be needed.

The proximity of the Iberian Pyrite Belt, well known for its manganese ore deposits [29] is consentaneous with a regional source of this Mn-rich black pigment. In this important mining region, pyrolusite is major component in the mineralogy of Mn deposits [30].

### 3.3. White pigment

The observation of the white pigment under stereomicroscope shows that it is constituted by small white crystals. The painting layer is quite fragile and sometimes the surface layer of the ceramics is not uniform (Fig. 9a).

Several crystalline phases have been indicated as main mineral components of white pigments found in ancient ceramics: kaolinite [15,31], aluminium oxide [11], carbonates [1,32], hydroxyapatite [33], Ca and Ca–Mg rich clays [34,35]. The use of a mixture of illite and silicon oxide was reported as a white pigment on painted ceramics excavated from the Yangqiaopan Tombs of the late Western Han Dynasty, China [36].

In Garvao, the mineralogical composition of the white pigment as obtained by  $\mu\text{XRD}$  shows, the predominance of quartz and the presence of illite (Fig. 9a). In this case, XRF proved to be inefficient in providing a chemical signature of the white pigment and to distinguish it from the bulk ceramic. The XRF spectra in the white pigment contains relatively higher amounts of K and some Al, Cl and Ca compared to the ceramic substrate. Fe, Si, Al, Ti, Mn, Rb, Sr and Zr were found to be present both in the ceramic and in the pigment (Fig. 9b). The presence of Cl and Ca can be attributed to the burial environment. In fact, in some samples white salt deposits are visible on the surface of the fragments and SEM-EDS analyses identified particles of halite and gypsum, consistent with the presence of Ca, S and Cl observed by XRF.

The VP-SEM-EDS elemental maps obtained in the white decorated areas, allows us to check the distribution of the chemical elements. The pigment seems to be depleted in Fe and enriched in K, Al and Si (Fig. 10a) supporting the weak XRF data. In thin section, the chemical distribution of the elements shows that the white

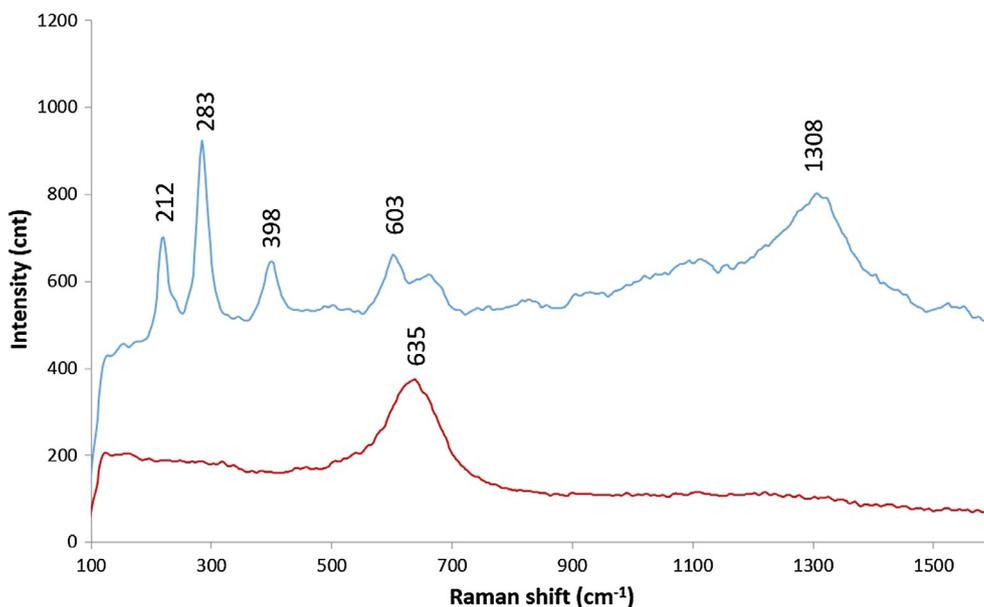


Fig. 8. Raman spectrum of black pigment (■ sample 2212) attributed to haematite with residual magnetite and to ■ pyrolusite.

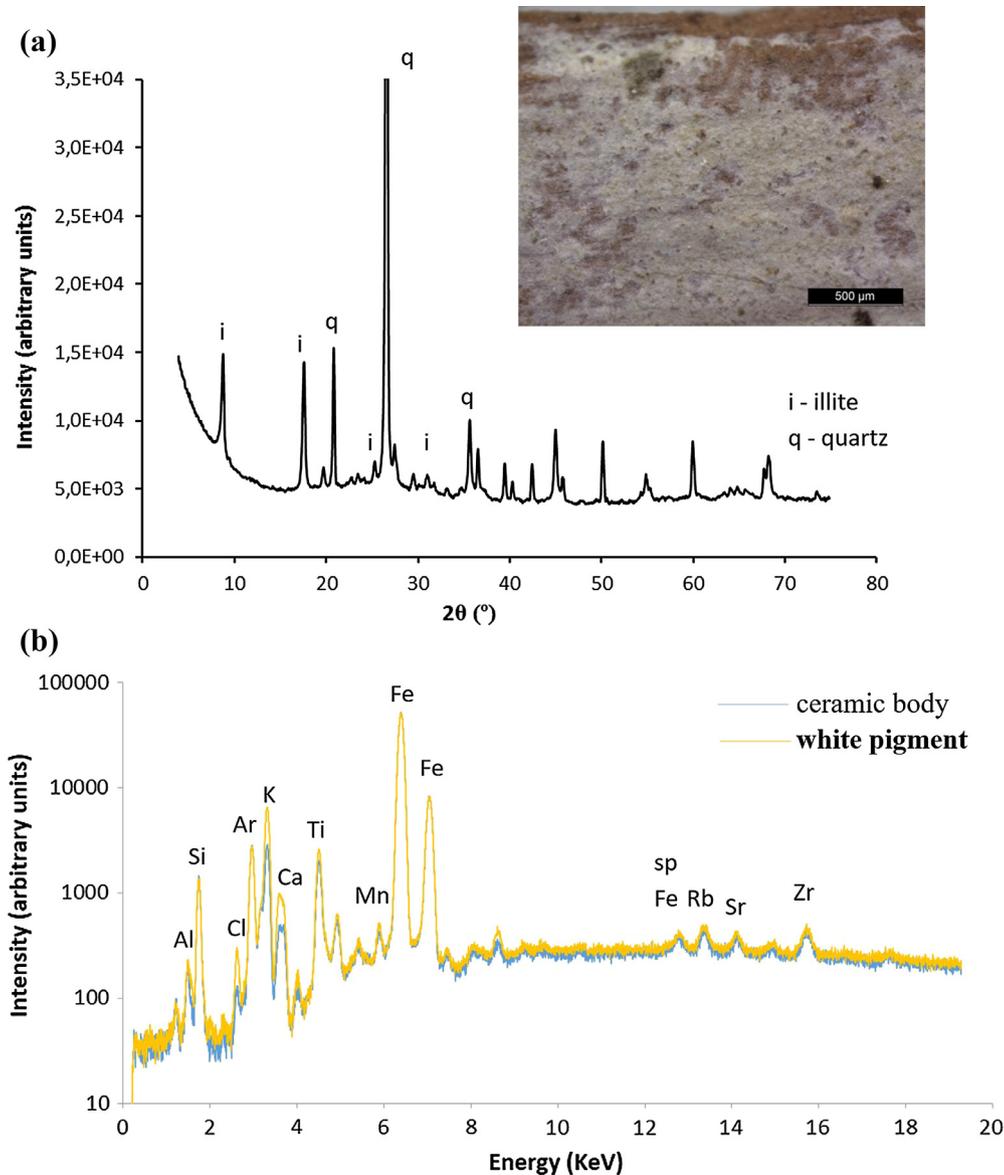


Fig. 9. (a) White pigment under stereomicroscope and micro-diffractogram of the white pigment (sample 2291) and (b) XRF spectrum of the white pigment (sample 2193).

pigment layer is thicker when compared with red and black pigments (Fig. 10b). The superficial enrichment in K is evident.

Raman spectra of the white pigment reveal the presence of quartz, anatase and rutile (Fig. 11). The very intense Raman band around  $142\text{ cm}^{-1}$  together with others ( $194\text{ cm}^{-1}$ ,  $391\text{ cm}^{-1}$ ,  $511\text{ cm}^{-1}$  and  $634\text{ cm}^{-1}$ ) can be attributed to the vibrational modes of the anatase structure [15,28,31,37]. There is also rutile in the white pigment, as evidenced by the presence of characteristic Raman bands of this  $\text{TiO}_2$  polymorph at  $442$  and  $605\text{ cm}^{-1}$  [9,15,31,37]. As only small amounts of anatase and rutile were detected and there are not enrichment in Ti detected by XRF or SEM-EDS, they are a part of the clay raw material composition and are not responsible by the white colour.

Therefore, on Garvão Iron Age votive deposit, illite was the white pigment used. This statement is based on the  $\mu\text{XRD}$  data and in the pigment enrichment in K detected by XRF and SEM-EDS. Illite is a very weak Raman scatterer, so the technique lacks sensitivity to this material. The associated minerals anatase and rutile, on the other hand, are very good Raman scatterers and tend to overwhelm the spectrum of illite by several orders of magni-

tude. They are the most common crystalline forms of  $\text{TiO}_2$  and occur in nature as minerals [9] and may remain as residual phases in clays [28,31]. It was reported that the presence of anatase can mask the Raman bands of clay minerals due the intense Raman bands given by the strongly covalent Ti–O bonds [28].

Some authors investigated the composition of white pigments used in decorated ancient pottery and concluded that the pigments used for white coating was only anatase and they propose the possibility of the application of the coating after firing because anatase would change into rutile at higher temperatures [i.e. 38]. Otherwise, the analyses of the white pigments in pre-Columbian estuado ceramics shows that the anatase has not been used by itself as a pigment but it is instead present as an impurity in the white clay used as pigment [15]. In the case of the pigment from Garvão's archaeological site, the presence of natural anatase and rutile in the white pigment was detected via Raman analysis but the content of Ti obtained by XRF and SEM-EDS is low and therefore, insufficient to justify the white colour. The presence of rutile and anatase must be attributed to a mineralogical impurity in the white pigment.

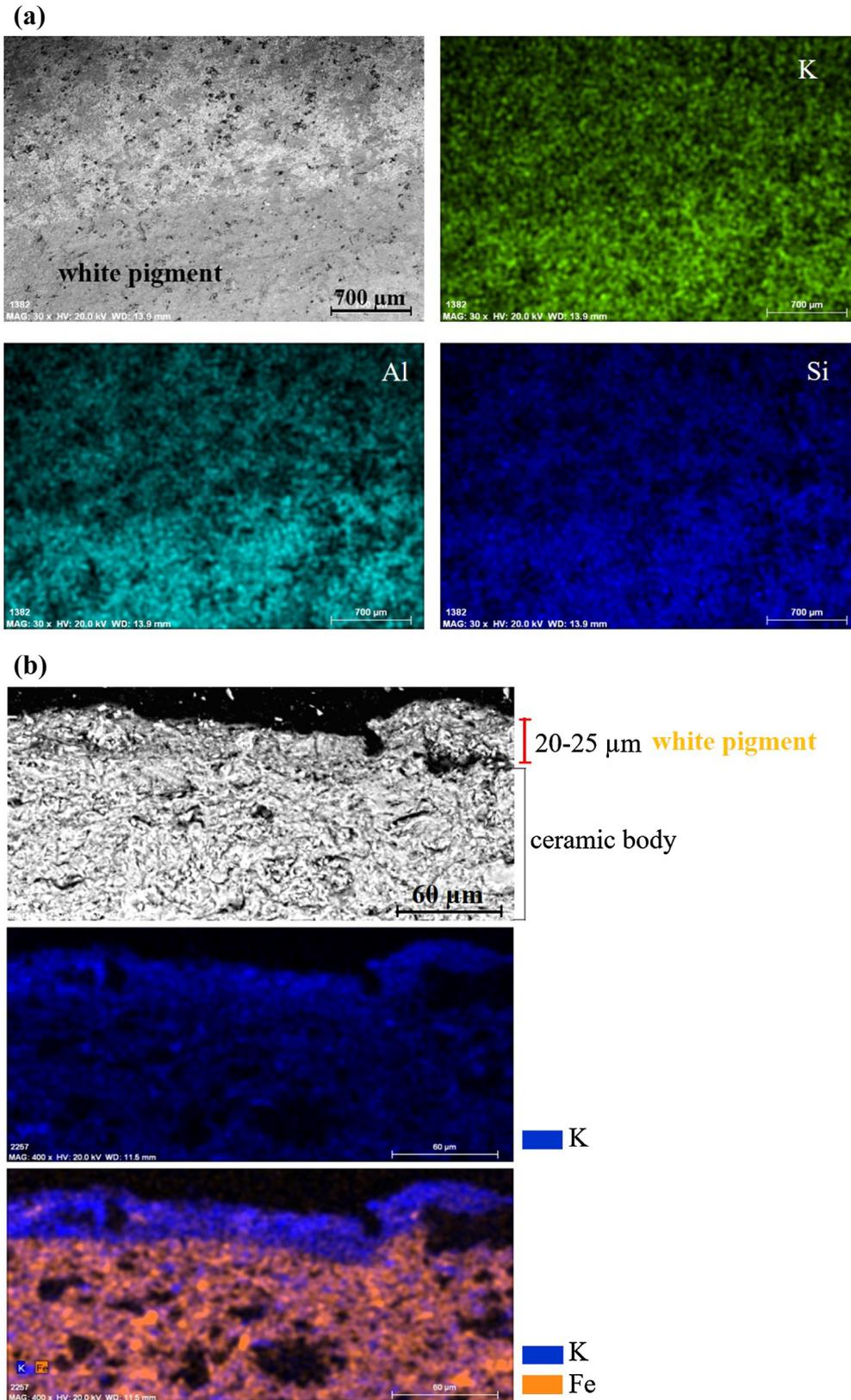


Fig. 10. (a) SEM-EDS elemental map of surface of small shards. The area comprises white pigment and bulk ceramic (sample 2236) and (b) SEM-EDS elemental map on thin section (sample 2291).

This quite unique pigment can be found in low grade metamorphic rocks that are common in southern Portugal geology. This seems to indicate a quite isolated society with no access to more

efficient raw materials to be used as white pigments. It must be underlined that sources of carbonates can be found at less than 100 km and that kaolinite is a common mineral in the north of Por-

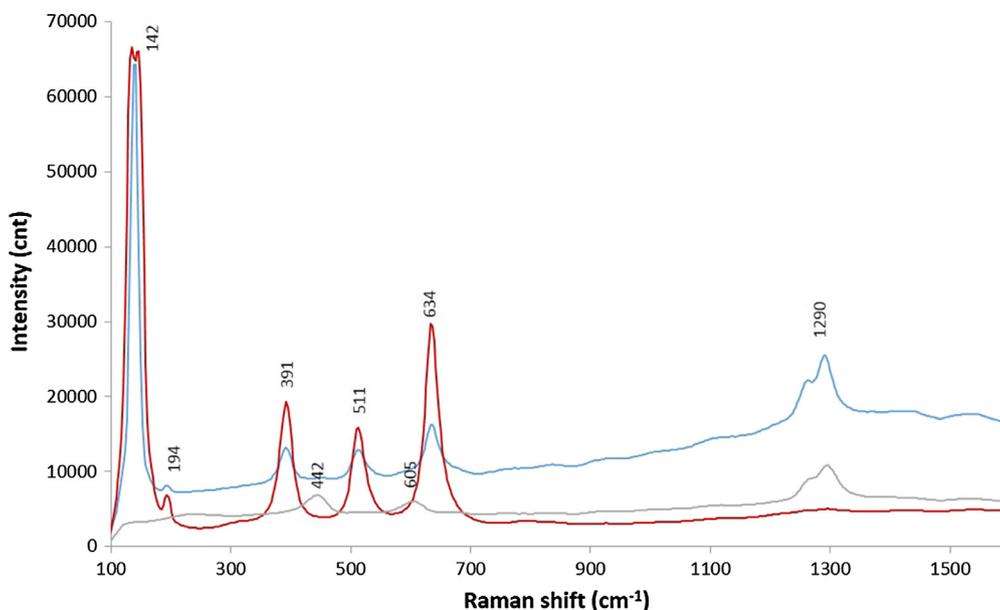


Fig. 11. Raman spectrum of white pigment (sample 2193) attributed to anatase and to rutile.

tugal, associated to the weathering of granites or to small sedimentary deposits.

#### 4. Conclusion

The combination of several complementary analytical techniques has proved essential to investigate the mineralogical and chemical composition of the pigments used to decorate the pottery artefacts from the Garvão site.  $\mu$ XRD and Raman spectroscopy together with VP-SEM-EDS and XRF show great potential for the study of pigments, for their identification and therefore to understand the technology used in ancient historical contexts, as is the case of Garvão during the Iberian Iron Age.

The presence of haematite, clay and quartz identified by  $\mu$ XRD and Raman spectroscopy, and the abundance of iron detected mainly by SEM-EDS but also by in-situ XRF, are strong evidence that the red colour was obtained using ochre pigments. The presence of haematite suggests oxidizing conditions during firing. The darkening of the red was obtained adding accidentally or intentionally Mn compounds and it was not an effect of a reducing kiln atmosphere.

The identification of Mn-containing compounds by X-ray diffraction is sometimes problematic because of their amorphous nature. Therefore, XRD experiments performed in the black decoration did not reveal the presence of manganese compounds. On the other hand, the combination of XRF and SEM-EDS with Raman spectroscopy allowed us to identify the presence of pyrolusite-like ( $\text{MnO}_2$ ) compounds as amorphous phase in the black decorations. The combination of these techniques is therefore important to overcome the difficulties which are normally encountered in the analysis of black and brown manganese-containing compounds. The combination of all techniques showed also the presence of aluminosilicates, quartz, albite and iron oxides (haematite and magnetite) as contaminants in the black pigment.

XRF is unable to provide a chemical signature of the white pigments and to distinguish it from the paste, and  $\mu$ Raman did not identify any chromophore phase. On the other hand, SEM-EDS analysis showed that this colour is attained by a white clay material. The abundance of potassium, aluminium and silicon make

illite a very probable choice. This hypothesis was confirmed by  $\mu$ XRD. The use of a single technique, such as Raman spectroscopy, can erroneously identify the white pigment as anatase or rutile.

The technology involved in the application of pigments in archaeological pottery is one of the most interesting aspects of ancient ceramic processing. In this case study, the application of paintings on the surface of the vessels was carried out at the end of the drying phase, before firing as shown in the cross-section microscopy data. The results obtained revealed that these ceramics achieved firing maximum temperatures lower than about 950 °C under oxidizing conditions. The very residual presence of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in the red hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pigment indicate oxidizing firing conditions and that firing temperature would not be high enough to convert hematite into magnetite, that should happen at 950–1250 °C [38]. The main contribution of pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ) to the black pigment validates also the oxidizing firing conditions. The presence of illite clay mineral as white pigment and the absence of cristobalite and mullite indicate a firing temperature under 1000 °C. Actually, at this temperature it is expected that all phyllosilicates including muscovite are lost and spinel are formed, followed by mullite and cristobalite [39].

The raw material for the red paint derives probably from iron oxides from local ochre associated to weathering of sulphides ores or iron-rich clay deposits. For the black paint the raw materials used contain iron and manganese oxides. This kind of materials is commonly associated with the nearby exhalative deposits associated with submarine volcanic rocks in the Iberian Pyrite belt [29]. In the case of the white paint the raw material source is probably an illite-rich clay metamorphic rock as slates. Therefore, all the pigments can be found near the Garvão religious centre and this tends to suggest a regional production of the decorated offerings that were examined in this study.

#### Acknowledgements

This work was financial supported by “Fundação para a Ciência e Tecnologia” (FCT), FEDER and compete2020 through the project PTDC/HIS-ARQ/108758/2008, the PhD grant SFRH/BD/67093/2009 and UID/Multi/04449/2013-POCI-01-0145-FEDER-007649.

## References

- [1] G.A. Mazzocchin, F. Agnoli, I. Colpo, Investigation of roman age pigments found on pottery fragments, *Anal. Chim. Acta* 478 (2003) 147–161.
- [2] V. Puente, P.M. Desimore, J.P. Tomba, J.M.P. López, Compositional variability of pigments of Belén-style prehispanic ceramics from El Bolsón Valley, Catamarca Province, Argentina, *J. Archaeol. Sci.: Rep.* 12 (2017) 553–560.
- [3] R.J.H. Clark, M.L. Curri, The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments, *J. Mol. Struct.* 440 (1998) 105–111.
- [4] D.L.A. Faria, F.N. Lopes, Heated goethite and natural haematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them?, *Vib Spectrosc.* 45 (2007) 117–121.
- [5] M. Gil, M.L. Carvalho, A. Seruya, A.E. Candeias, J. Mirão, I. Quiralt, Yellow and red earth pigments from southern Portugal: elemental composition and characterization by XRF and XRD, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 580 (2007) 728–731.
- [6] C.M. Beirão, C. Tavares, J. Soares, M. Varela, R. Varela, Depósito votivo da Ilidade do Ferro de Garvão. Notícia da primeira campanha de escavações, *O Arqueólogo Português* 3 (1985) 45–136.
- [7] L. Berrocal-Rangel, The celts of the Southwestern Iberian Peninsula, e-Keltoi 6 (2005) 481–496.
- [8] A. Valenzuela, T. Donaire, C. Pin, M. Toscano, M.A. Hamilton, E. Pascual, Geochemistry and U–Pb dating of felsic volcanic rocks in the Riotinto–Nerva unit, Iberian Pyrite Belt, Spain: crustal thinning, progressive crustal melting and massive sulphide genesis, *J. Geol. Soc.* 168 (2015) 717–732.
- [9] L. Burgio, R.J.H. Clark, Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation, *Spectrochim. Acta, Part A* 57 (2001) 1491–1521.
- [10] N. Schiavon, A. Candeias, T. Ferreira, M. Da Conceição Lopes, A. Carneiro, T. Calligaro, J.P. Mirao, A combined multi-analytical approach for the study of Roman Glass from Southwest Iberia: Synchrotron  $\mu$ -XRF, external-PIXE/PIGE and VP-BSEM-EDS, *Archaeometry* 54 (6) (2012) 974–996.
- [11] J.M. Pérez, R. Esteve-Tébar, Pigment identification in Greek pottery by Raman microspectroscopy, *Archaeometry* 46 (2004) 607–614.
- [12] D. Parras, P. Vandenabeele, A. Sánchez, M. Montejo, L. Moens, N. Ramos, Micro-Raman spectroscopy of decorated pottery from the Iberian archaeological site of Puente Tablas (Jaén, Spain, 7th–4th century B.C.), *J. Raman Spectrosc.* 41 (2009) 68–73.
- [13] M.J. Ayora-Cañada, A. Domínguez-Arranz, A. Domínguez-Vidal, Raman Microspectroscopic study of Iberian pottery from the La Vispeza archaeological site, Spain, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2011) 317–322.
- [14] P. Vandenabeele, H.G.M. Edwards, L. Moens, A decade of Raman spectroscopy in art and archaeology, *Chem. Rev.* 107 (3) (2007) 675–686.
- [15] A. Casanova Muncichia, M. Micheli, M.A. Ricci, M. Toledo, F. Bellatreccia, S.L. Mastro, A. Sodo, Raman, SEM–EDS and XRPD investigations on pre-Columbian Central America “estucado” pottery, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 156 (2016) 47–53.
- [16] R.J.H. Clark, Raman microscopy as a structural and analytical tool in the fields of art and archaeology, *J. Mol. Struct.* 834–836 (2007) 74–80.
- [17] S. Akyuz, T. Akyuz, S. Basaran, C. Bolcal, A. Gulec, Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry, *Vib. Spectrosc.* 48 (2008) 276–280.
- [18] S.A. Centeno, V.I. Williams, N.C. Little, R.J. Speakman, Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF, *Vib. Spectrosc.* 58 (2012) 119–124.
- [19] D. Parras-Guijarro, M. Montejo-Gámez, N. Ramos-Martos, A. Sánchez, Analysis of pigments and coverings by X-ray diffraction (XRD) and micro Raman (MRS) in the cemetery of Tutugi (Galera, Granada, Spain (and the settlement convent 2 (Montemayor, Córdoba, Spain), *Spectrochim. Acta Part A* 6 (2006) 1133–1141.
- [20] E. Jadot, N. Schiavon, M. Manso, The ceramics of Malpaís de Zacapu, Michoacán, Mexico, during the Early and Middle Postclassic periods (900–1450 AD): micro-chemical characterization of surface paintings, *Spectrochim. Acta Part B* 119 (2016) 10–16.
- [21] R.A. Goodall, J. Hall, H.G.M. Edwards, R.J. Sharer, R. Viel, P.M. Fredericks, Raman microprobe analysis of stucco samples from the buildings of Maya Classic Copan, *J. Archaeol. Sci.* 34 (2007) 666–673.
- [22] R.A. Goodall, J. Hall, R. Viel, P.M. Fredericks, A spectroscopic investigation of pigment and ceramic samples from Copán, Honduras, *Archaeometry* 51 (2009) 95–109.
- [23] A. Iordanidis, J. Garcia-Guinea, A preliminary investigation of black, brown and red coloured potsherds from ancient Upper Macedonia, Northern Greece, *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* 11 (1) (2011) 85–97.
- [24] E. Marengo, M. Aceto, E. Robotti, M.C. Liparota, M. Bobba, G. Pantò, Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP-MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools, *Anal. Chim. Acta* 537 (2005) 359–375.
- [25] A. Navrotsky, L. Maizena, J. Majzlan, Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides, *Science* 319 (2008) 1635–1638.
- [26] F. Buciuman, F. Patcas, R. Graciun, D.R.T. Zahn, Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides, *Phys. Chem. Phys.* 1 (1999) 185–190.
- [27] C. Julien, M. Massot, S. Rangan, M. Lemal, D. Guyomard, Study of structural defects in  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 223–228.
- [28] J. Stroiava, C. Lofrumento, A. Zoppi, E.M. Castellucci, Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 1139–1145.
- [29] F.J.A.S. Barriga, D. Carvalho, A. Ribeiro, Introduction to the Iberian Pyrite Belt, in: F.J.A.S. Barriga, D. Carvalho (Eds.), *Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt*, Society of Economic Geologists Guidebooks Series, vol. 27, 1997, pp. 1–20.
- [30] M.J. Batista, M.M. Abreu, M. Serrano-Pinto, Biogeochemistry in Neves Corvo mining region, Iberian Pyrite Belt, Portugal, *J. Geochem. Exploit.* 92 (2007) 159–176.
- [31] R.J.H. Clark, Q. Wang, A. Correia, Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China, *J. Archaeol. Sci.* 34 (2007) 1787–1793.
- [32] B. Constantinescu, R. Bugois, E. Pantos, D. Popovici, Phase and chemical composition analysis of pigments used in Cucuteni Neolithic painted ceramics, *Documenta Praehistorica XXXIV* (2007) 281–288.
- [33] E. Freire, V. Acevedo, E.B. Halac, G. Polla, M. López, M. Reinoso, X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of white decorations on tricolored ceramics from Northwestern Argentina, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 157 (2016) 182–185.
- [34] D. Papadopoulou, A. Sakalis, N. Merousis, N.C. Tsirliganis, Study of decorated archeological ceramics by micro X-ray fluorescence spectroscopy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 580 (2007) 743–746.
- [35] G. Mastrotheodoros, K.G. Beltsios, N. Zacharias, V. Aravantinos, K. Kalliga, Decorated archaic pottery from the Sanctuary at Thebes: a materials, technology and provenance study, *Archaeometry* 55 (5) (2013) 806–824, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2012.00705.x>.
- [36] P. Jin, T. Wang, M. Ma, X. Yang, J. Zhu, P. Nan, S. Wang, Research on the pigments from painted ceramics excavated from the YangQiaopan tombs of the Late Han Dynasty (48BC–AD25), *Archaeometry* 54 (6) (2012) 1040–1059, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2012.00665.x>.
- [37] M. Sendova, V. Zhelyaskov, M. Scalera, M. Ramsey, Micro-Raman spectroscopic study of pottery fragments from the Lapatsa Tomb, Cyprus, ca 2500 BC, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 829–833.
- [38] J. Zuo, C. Xu, C. Wang, Y. Zhang, Identification of the pigment in painted pottery from the Xishan site by Raman microscopy, *J. Raman Spectrosc.* 30 (1999) 1053–1055.
- [39] M. El Ouahabi, L. Daoudi, F. Hatert, N. Fagel, Modified mineral phases during clay ceramic firing, *Clays Clay Miner.* 63 (5) (2015) 404–413.







**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**  
INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO  
E FORMAÇÃO AVANÇADA

---

**Contactos:**

Universidade de Évora

**Instituto de Investigação e Formação Avançada - IIFA**

Palácio do Vimioso | Largo Marquês de Marialva, Apart. 94

7002-554 Évora | Portugal

Tel: (+351) 266 706 581