



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Lucernas romanas do sul da Lusitânia –
proveniência e combustíveis utilizados.**

Silvânia da Silva Afonso

Orientação: Prof^a. Doutora Cristina Maria Barrocas Dias

Prof. Doutor José António Paulo Mirão

Mestrado em Química

Área de especialização: *Química Orgânica*

Dissertação

Évora, 2017



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Lucernas romanas do sul da Lusitânia –
proveniência e combustíveis utilizados.**

Silvânia da Silva Afonso

Orientação: Prof^a Doutora Cristina Maria Barrocas Dias

Prof. Doutor José António Paulo Mirão

Mestrado em Química

Área de especialização: *Química Orgânica*

Dissertação

Évora, 2017

Agradecimentos

A realização deste trabalho foi possível graças o apoio e a ajuda de várias pessoas e entidades, a quem quero expressar os meus agradecimentos.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, Prof.^a Doutora Cristina Dias e ao meu coorientador Prof. Doutor José Mirão, por terem aceite orientar-me nesta dissertação e pela ajuda e disponibilidade demonstradas, sem eles a elaboração desta dissertação não seria possível. Obrigada à Prof.^a Cristina Dias pela ajuda na escrita e na procura e seleção das amostras, mas também pelos ensinamentos e palavras de ânimo que sempre me transmitiu. Ao coorientador Prof. José Mirão, quero agradecer também a ajuda na escrita, bem como por me ter ensinado o manuseamento dos equipamentos e por todos os ensinamentos e esclarecimentos que prestou sobre a área da geologia.

Ao Doutor Manuel Maia e à Doutora Ana Margarida Arruda fico muito grata por me terem fornecido o conjunto de lucernas de Santa Bárbara dos Padrões e Monte Molião, respetivamente.

Ao Carlos Pereira, agradeço-lhe pelos esclarecimentos que prestou em relação a dúvidas de arqueologia, pela ajuda na contextualização arqueológica do conjunto de lucernas, bem como pela cedência de alguma da bibliografia.

À Eva Basílio agradeço-lhe pelos esclarecimentos que prestou em relação a dúvidas de arqueologia e pela cedência de alguma da bibliografia.

Ao Doutor Pedro Barrulas, um muito obrigada por toda a ajuda, disponibilidade e paciência demonstradas, bem como pelos ensinamentos sobre o manuseamento do equipamento ICP-MS.

Ao Sérgio Martins, um muito obrigada por toda a ajuda, disponibilidade e paciência demonstradas, bem como pelos ensinamentos sobre o manuseamento do equipamento GC-MS.

Aos coordenadores do Mestrado em Química, Professora Doutora Manuela Carrott, Professor Doutor João Nabais e Professor Doutor Paulo Mendes, agradeço-lhes a oportunidade de frequentar o mestrado que muito contribuiu para o enriquecimento da minha formação académica e científica.

Ao Laboratório HERCULES, da Universidade de Évora, agradeço pelas facilidades proporcionadas à realização deste trabalho.

Aos meus pais e à minha irmã, um muito obrigada, por todo o apoio incondicional, moral e monetário, carinho e compreensão que tornaram possível a frequência do mestrado e a elaboração da dissertação da tese.

À minha avó e tias, um muito obrigada pela preocupação e apoio moral.

A todos os meus colegas de Laboratório HERCULES pelo companheirismo, apoio e ajuda demonstrados.

Não poderia ainda deixar de agradecer às minhas amigas que, me compreenderam, ouviram, apoiaram e incentivaram em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis. Assim, à Margarida, Marina, Cátia, Filipa, Cátia, Marta, Sara, Petra, Ana Raquel e Vânia, mostro o meu mais sincero agradecimento.

Índice geral

Agradecimentos	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas.....	x
Abreviaturas e acrónimos	xii
Resumo.....	xiv
Abstract	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização histórica: da descoberta da lâmpada primitiva à origem da lucerna romana	1
1.2. As lucernas romanas	2
1.2.1. Utensílio iluminante	2
1.2.2. O seu processo de fabrico: da argila à cerâmica	3
1.2.3. Nomenclatura e tipologias aplicadas	7
1.3. Sítios Arqueológicos	10
1.3.1. Geografia e intervenção arqueologia do local	10
1.3.2. Geologia do local	12
1.4. Técnicas analíticas em estudos de cerâmicas arqueológicas.....	14
1.4.1. Fluorescência de Raios-X (XRF) por dispersão em energias.....	15
1.4.2. Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)	16
1.4.3. Difração de raios-X (XRD)	18
1.4.4. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada à espectroscopia dispersiva de raios-X (SEM-EDX)	20
1.4.5. Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)	21
2. Problemática em torno do estudo de lucernas romanas.....	25
3. Objetivos	26
3.1. Objetivo Geral	26
3.2. Objetivos Específicos.....	26
4. Metodologia	27
4.1. Amostras arqueológicas – informação arqueológica e características macroscópicas	27
4.2. Procedimento Experimental	27
4.2.1. Análise elementar por Fluorescência de Raios-X (XRF) dispersiva em energias.....	27
4.2.2. Análise elementar por Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).....	28
4.2.3. Análise mineralógica semi-quantitativa por Difração de Raios-X (XRD)	30

4.2.4.	Análise morfológica, química e mineralógica por Microscopia eletrónica de varrimento acoplada à espectroscopia dispersiva de raios-X (SEM-EDX)	31
4.2.5.	Identificação de compostos orgânicos por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS)	31
5.	Apresentação e discussão dos resultados.....	35
5.1.	Amostras arqueológicas – informação arqueológica e características macroscópicas	36
5.2.	Tecnologia de fabrico e possível proveniência das lucernas romanas	39
5.2.1.	Análises realizadas à pasta	39
5.2.2.	Análises realizadas às camadas cromáticas	74
5.3.	Combustíveis utilizados nas lucernas romanas.....	82
5.3.1.	Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)	82
6.	Conclusões.....	101
7.	Perspetivas futuras.....	103
8.	Referências bibliográficas	104
	ANEXOS	114
	ANEXO A	115
	ANEXO B	119
	ANEXO C	120
	ANEXO D.....	123
	ANEXO E	125
	ANEXO F	131

Índice de Figuras

Figura 1. Lâmpada da Idade do Bronze Inicial; (2) Lâmpada da Idade do Bronze Média; (3) Lâmpada da Idade do Bronze Tardia (adaptado de Baumheckel, 2011).....	1
Figura 2. (1) Forma de uma das lâmpadas helénicas tardias; (2) Forma de uma das Lucernas romanas iniciais (adaptado de Baumheckel, 2011).....	2
Figura 3. Molde real de uma lucerna romana exumado numa olaria romana no estuário do tejo (adaptado de Filipe et al., 2009).....	4
Figura 4. Protótipo de um forno romano (adaptado de Filipe et al., 2009).....	6
Figura 5. Nomenclatura de três formas de lucernas romanas e os seus componentes (adaptado de Pereira, 2008).....	8
Figura 6. Contextualização geográfica da vila de Castro Verde (adaptado de Wikipédia, 2016).....	10
Figura 7. Contextualização geográfica da cidade de Lagos (adaptado de Wikipédia, 2016).....	11
Figura 8. Enquadramento geológico de Santa Bárbara dos Padrões. Carta Geológica de Portugal, folha nº 46-A: Castro Verde.....	13
Figura 9. Enquadramento geológico de Monte Molião. Carta Geológica de Portugal, folha nº 52 – A: Portimão.....	14
Figura 10. Esquema representativo do princípio da emissão de raios-X (adaptado de Shimadzu Corporation, 2013).....	15
Figura 11. Diagrama esquemático do ICP-MS e os seus principais componentes (adaptado de Barbour, 2011).....	17
Figura 12. Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos (h k l) de um cristal com espaçamento interplanar d (adaptado de Mora, Lucas, & Maran, 2010).....	18
Figura 13. Esquema representativo de uma análise por micro-difração de raios-X (adaptado de XOS, 2007).....	19
Figura 14. Diagrama esquemático do SEM e os seus principais componentes (adaptado de Mora et al., 2010).....	20
Figura 15. Diagrama esquemático do GC-MS e os seus principais componentes (adaptado de Barrows et al., 2006).....	22
Figura 16. Gráfico de dispersão Si vs Ca. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. Legenda: SBP: Santa Bárbara dos Padrões; P-L: Pequenas-Laranja; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; MM: Monte Molião; D_L: Dressel-Lamboglia; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; T-A: Tipo Andújar; Ind.: Forma indeterminada.....	40

Figura 17. Gráfico de dispersão Al vs Fe. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. Legenda: SBP: Santa Bárbara dos Padrões; P-L: Pequenas-Laranja; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; MM: Monte Molião; D_L: Dressel-Lamboglia; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; T-A: Tipo Andújar; Ind.: Forma indeterminada.....41

Figura 18. Gráfico de dispersão K vs Ca. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. Legenda: SBP: Santa Bárbara dos Padrões; P-L: Pequenas-Laranja; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; MM: Monte Molião; D_L: Dressel-Lamboglia; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; T-A: Tipo Andújar; Ind.: Forma indeterminada.....41

Figura 19. Gráfico de dispersão Sr vs Ca. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. Legenda: SBP: Santa Bárbara dos Padrões; P-L: Pequenas-Laranja; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; MM: Monte Molião; D_L: Dressel-Lamboglia; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; T-A: Tipo Andújar; Ind.: Forma indeterminada.....42

Figura 20. Gráficos de barras 3D mostrando a variação composicional de elementos maiores e menores nas amostras estudadas. Legenda: SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.....44

Figura 21. Gráficos de barras 3D mostrando a variação composicional de alguns elementos traço nas amostras estudadas. Legenda: SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.....44

Figura 22. Gráficos de barras 3D mostrando a variação composicional de alguns elementos traço (em ppm), nas amostras estudadas. Legenda: SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.....45

Figura 23. Concentração das terras raras normalizada por PAAS (Piper & Bau, 2013). Legenda: SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.....46

Figura 24. Gráfico de dispersão. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. Legenda: SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.....47

Figura 25. Difractograma da amostra SBP_2, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Mu – Mulite; Sp – Espinela; Pl – Plagioclase.....	52
Figura 26. Difractograma da amostra SBP_19, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; F-K – Feldspato potássico; Pl - Plagioclase; Anf – Anfíbola; M – Mica.....	52
Figura 27. Difractograma da amostra SBP_12, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; Pl - Plagioclase; M - Mica; Dol – Dolomite.....	54
Figura 28. Difractograma da amostra SBP_31, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; F-K – Feldspato potássico; Pl - Plagioclase; M - Mica; Anl – Analcite; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; Ghl – Gehlenite.....	55
Figura 29. Difractograma da amostra MM_32, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; F-K – Feldspato potássico; Pl – Plagioclase; Hem – Hematite; Gt – Goethite.....	59
Figura 30. Imagens de SEM das amostras de Santa Bárbara dos Padrões: SBP_2, SBP_18 e SBP_19 do tipo “Pequenas-Laranja”; SBP_12 e SBP_31 do tipo Rio Tinto – Aljustrel.....	60
Figura 31. ① mapas de EDX das lucernas “Pequenas-Laranja”, com combinação dos elementos Na, K, Ca; ② análise composicional (EDX) da zona da imagem ①.....	62
Figura 32. Análise SEM-EDX da lucerna SBP_2. ① mapa de EDX com combinação dos elementos Na, K, Ca; ② ampliação do mapa de EDX ①, com combinação dos elementos Na, K, Ca; ③ ampliação do mapa de EDX ①, com combinação o elemento Mg.....	63
Figura 33. Análise SEM-EDS da lucerna SBP_2. ① imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDS; ②, ③ e ④ análise composicional (EDS) dos desengordurantes indicados na imagem SEM ①.....	64
Figura 34. Análise SEM-EDX da lucerna SBP_12. ① mapa de EDX com combinação dos elementos Na, K e Ca; ② análise composicional (EDX) da zona da imagem ①; ③ imagem de SEM, ampliação do mapa de EDX ①; ④ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ③.....	65
Figura 35. Análise SEM-EDX da lucerna SBP_31. ① mapa de EDX, com combinação dos elementos Al, Si e Ca; ② análise composicional (EDX) da zona da imagem ①; ③ mapa de EDX da zona da imagem, com combinação dos elementos Na, K, Ca.....	65
Figura 36. Análise SEM-EDX da lucerna SBP_31. ① Imagem de SEM assinalada com o ponto de microanálise por EDX, ② análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ①.....	66
Figura 37. Imagens de SEM das amostras de Monte Molião.....	67
Figura 38. Análise SEM-EDX da lucerna MM_1. ① mapa de EDX, com combinação dos elementos K, Ca e Na; ② mapa de EDX, com combinação dos elementos Al e Si; ③ análise composicional (EDX) da zona da imagem ①.....	68
Figura 39. Análise SEM-EDX da lucerna MM_1. ① imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX, ② e ③ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ①.....	69
Figura 40. Análise SEM-EDX da lucerna MM_2. ① e ③ mapas de EDX com combinação dos elementos Na, K e Ca; ② mapa de EDX com combinação dos elementos Mg e Ca; ④ mapa de EDX com	

combinação dos elementos Al, Si, e Fe; ⑤ análise composicional (EDX) da zona das imagens ③ e ④	70
Figura 41. Análise SEM-EDX da lucerna MM_2. ① imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX, ②, ③ e ④ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ①	70
Figura 42. Análise SEM-EDX da lucerna MM_10. ① mapa de EDX com combinação dos elementos Na, K e Ca; ② mapa de EDX com combinação dos elementos Mg e Ca; ③ análise composicional (EDX) da zona das imagens ① e ②	71
Figura 43. Análise SEM-EDX da lucerna MM_13. ① mapa de EDX com combinação dos elementos Na, K e Ca; ③ análise composicional (EDX) da zona das imagens ①	71
Figura 44. Análise SEM-EDX da lucerna MM_13. ① imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX, ② e ③, ④ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ①	72
Figura 45. Análise SEM-EDX da lucerna MM_31. ① mapa de EDX, com combinação dos elementos Si, Na, K e Ca; ② análise composicional (EDX) da zona da imagem ①; ③ mapa de EDX, com combinação dos elementos Al e Si; ④ imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX.....	73
Figura 46. Análise SEM-EDX da lucerna MM_31. ① imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX, ②, ③, ④ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ①	73
Figura 47. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_1.....	74
Figura 48. Difrátogramas correspondentes às análises efetuadas à pasta e ao engobe da amostra MM_1. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Pl – Plagióclase.....	75
Figura 49. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_5.....	75
Figura 50. Difrátogramas correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_5. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Pl - Plagióclase; Anl – Analcite; Ghl – gehlenite; Cal- Calcite.....	76
Figura 51. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_8.....	76
Figura 52. Difrátogramas correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_8. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Bstm - Bustamite; Pl - Plagióclase; Anl – Analcite; Cal – Calcite.....	77
Figura 53. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta à camada cromática laranja avermelhado da amostra MM_20.....	77
Figura 54. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta à camada cromática negra da amostra MM_20.....	78

Figura 55. Difractogramas correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_20. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Pl - Plagioclase; Cal – Calcite.....	78
Figura 56. Cromatograma da amostra SBP_7, obtido pelo método de extração 1.....	90
Figura 57. Cromatograma da amostra SBP_7, obtido pelo método de extração 2.....	90
Figura 58. Distribuição padrão dos C ₂₉₋₃₅ hopanos presentes na amostra MM_15. Linha branca – cromatograma da amostra; Linha azul – cromatograma do íon fragmento m/z 191.....	95
Figura 59. Cromatograma da amostra MM_27, obtido pelo método de extração 1.....	97
Figura 60. Cromatograma da amostra MM_27, obtido pelo método de extração 2.....	97
Figura 61. Compostos mencionados no texto: 1 - ácido dehidroabiético; 2 – β-sitosterol; 3- hopano; 4- α-tocoferol; 5 – ácido erúxico; 6- fitano.....	98

Índice de Tabelas

Tabela 1. Condições operacionais utilizadas para análise por ICP-MS.....	29
Tabela 2. Tabela resumo com a indicação das técnicas utilizadas para o estudo da pasta cerâmica das amostras de Santa Bárbara dos Padrões. conv. — difração de raios-X de pós.....	34
Tabela 3. Tabela resumo com a indicação das técnicas utilizadas para o estudo da pasta cerâmicas das amostras de Monte Molião. conv. — difração de raios-X de pós; μ -XRD - micro-difração de raios-X.....	34
Tabela 4. Continuação da Tabela 3.....	35
Tabela 5. Tabela resumo com a indicação das técnicas utilizadas para o estudo das camadas cromáticas das amostras de Monte Molião. μ -XRD - micro-difração de raios-X.....	35
Tabela 6. Informação arqueológica dos fragmentos de lucernas de Santa Bárbara dos Padrões.....	36
Tabela 7. Características macroscópicas das amostras de Santa Bárbara dos Padrões, nomeadamente, tonalidade das pastas, frequência de elementos não-plásticos, camada cromática (C.C.) e decoração.....	36
Tabela 8. Informação arqueológica dos fragmentos de lucernas de Monte Molião.....	37
Tabela 9. Características macroscópicas das amostras de Monte Molião, nomeadamente, tonalidade das pastas, frequência de elementos não-plásticos, camada cromática (C.C.) e decoração.....	37
Tabela 10. Continuação da Tabela 9.....	38
Tabela 11. Continuação da Tabela 10.....	39
Tabela 12. Fases mineralógicas identificadas nas lucernas estudadas; designação das fichas escolhidas; acrónimos utilizados ao longo do texto, alguns correspondem aos grupos minerais e não à fase.....	48
Tabela 13. Resultados semi-quantitativos das fases mineralógicas, das lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões. Os resultados estão expressos em percentagem. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Mu – Mulite; Sp – Espinela; F-K – Feldspato potássico; Pl - Plagioclase; Anf – Anfíbola; M - Mica; Anl – Analcite; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; - = ausente.....	49
Tabela 14. Resultados semi-quantitativos das fases mineralógicas, das lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões. Os resultados estão expressos em percentagem. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Mu – Mulite; F-K – Feldspato potássico; Pl - Plagioclase; M - Mica; Anl – Analcite; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; Gh1 – Gehlenite; - = ausente.....	53
Tabela 15. Resultados semi-quantitativos das fases mineralógicas, das lucernas de Monte Molião, analisadas por difração de raios X em pós. Os resultados estão expressos em percentagem. Qtz – Quartzo; Px - Piroxena; Hem – Hematite; F-K – Feldspato potássico; Pl – Plagioclase; M - Mica; Anl – Analcite; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; Gh1 – Gehlenite; - = ausente.....	56

Tabela 16. Resultados semi-quantitativos das fases mineralógicas, das lucernas de Monte Molião, analisadas por micro-difração de raios X. Os resultados estão apresentados de forma qualitativa, na qual o critério utilizado foi o seguinte: +++ = quantidade grande (>30 %); ++ = quantidade moderada (10-30 %); + = quantidade pequena (2-10%); vg. = quantidade vestigial (<2 %); - = ausente. Qtz – Quartzo; Px - Piroxena; F-K – Feldspato potássico; Pl – Plagioclase; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; Gh1 – Gehlenite; Hem – Hematite; M - Mica; Anl – Analcite.....	56
Tabela 17. Continuação da Tabela 16.....	57
Tabela 18. Ácidos gordos saturados e insaturados, ácidos hidroxílicos, cetoácidos, éster e monoacilgliceróis (MAG's), identificados por GC-MS nas amostras de Santa Bárbara dos Padrões, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.....	84
Tabela 19. Álcoois identificados por GC-MS nas amostras de Santa Bárbara dos Padrões, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.....	85
Tabela 20. Alcanos lineares e compostos terpénicos identificados por GC-MS nas amostras de Santa Bárbara dos Padrões, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.....	85
Tabela 21. Ácidos gordos saturados, identificados por GC-MS nas amostras de Monte Molião, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.....	91
Tabela 22. Ácidos gordos insaturados e ésteres, MAG's (monoacilgliceróis) e DAG's (diacilgliceróis), identificados por GC-MS nas amostras de Monte Molião, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.....	92
Tabela 23. Álcoois e alcanos lineares identificados por GC-MS nas amostras de Monte Molião, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.....	93
Tabela 24. Alcanos ramificados e compostos terpénicos identificados por GC-MS nas amostras de Santa Bárbara dos Padrões, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.....	94
Tabela 25. Apresentação sumária do conteúdo identificado nas cerâmicas de Santa Bárbara dos Padrões. * = presente; - = ausente.....	99
Tabela 26. Apresentação sumária do conteúdo identificado nas cerâmicas de Monte Molião. * = presente; - = ausente.....	100

Abreviaturas e acrónimos

a.C. – antes de Cristo

AMDIS - do inglês *Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System*

Anf – Anfíbola

Anl – Análcite

BSTFA-TMCS - N-O-Bis-(trimetilsilil)- trifluoroacetamida com 1% de trimetilclorosilano

Cal – Calcite

CI – ionização química

DAG's - diacilgliceróis

d.C. – depois de Cristo

Dol – Dolomite

D-L - Dressel-Lamboglia

EI - ionização de eletrões

ES - eletrões secundários

ER - eletrões retrodifundidos

FAME - ácidos gordos sob a forma de ésteres metílicos (do inglês *fatty acid methyl ester*)

FT-MS - ressonância ciclométrica de íões com transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform ion cyclotron resonance*)

F-K – Feldspato potássico

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (do inglês *Gas Chromatography – Mass Spectrometry*)

Ghl – Gehlenite

Gt – Goethite

Hem – Hematite

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (do inglês *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*)

Ind. – Indeterminada

LA-ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente e *laser ablation* (do inglês *Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*)

LD – limite de deteção

LQ - limite de quantificação

M – Mica

MAG's – monoacilgliceróis

SEM-EDX - Microscopia eletrônica de varrimento acoplada à espectroscopia dispersiva de raios-X (do inglês *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray*)

MM – Monte Molião

Mu – Mulite

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês *National Institute of Standards and Technology*)

PAAS - do inglês *Post Archean Australian Shale*

P-L – Pequenas-Laranja

Pl - Plagióclase

Px – Piroxena

Qtz – Quartzo

R-A – Rio Tinto-Aljustrel

RIR - Razão das Intensidades de Referência

SBP- Santa Bárbara dos Padrões

Séc. – Século

Sp – Espinela

TAG's - triacilgliceróis

T-A – Tipo Andújar

TMS - Grupo trimetilsilil

TOF – do inglês *time of flight*

TR – terra rara

Vg. - Vestigial

XRD – Difração de Raios-X (do inglês *x-ray diffraction*)

XRF - Fluorescência de Raios-X (do inglês *x-ray fluorescence*)

μ-XRD - Micro-Difração de Raios-X

Resumo

Neste estudo foi realizada a caracterização química, mineralógica e morfológica de 55 fragmentos de lucernas romanas exumadas nos sítios arqueológicos Santa Bárbara dos Padrões (SBP) e Monte Molião (MM) do sul da Lusitânia, tendo sido utilizadas as técnicas analíticas de XRF, ICP-MS, SEM-EDX e XRD. Estas análises permitiram atribuir uma produção regional às amostras do tipo “Pequenas-Laranja” de SBP. As amostras do tipo “Rio Tinto-Aljustrel” de SBP e as amostras de MM foram fabricadas com matéria-prima calcária que poderá ser proveniente da Bética ou da região do Algarve. A análise multi-elementar permitiu também compreender as diferenças de manufatura entre as lucernas. Os conteúdos das lucernas foram identificados recorrendo a técnica de GC-MS. Nas amostras de SBP identificou-se cera de abelha, resina de pinheiro e óleo de sementes da *Brassicaceae* e nas lucernas de MM foi identificado betume e óleos vegetais, incluindo o óleo de sementes da *Brassicaceae*.

Roman oil lamps from the south of Lusitania - provenance and illuminants.

Abstract

In this study a chemical, mineralogical and morphological characterization of 55 fragments of Roman oil lamps exhumed at archaeological sites Santa Bárbara dos Padrões (SBP) and Monte Molião (MM) from south of *Lusitania*, was done using XRF, ICP-MS, SEM-EDX and XRD. The analyses confirmed the regional production of the SBP “Pequenas-Laranja” typology. The SBP “Rio Tinto-Aljustrel” typology and the MM samples were produced with a calcareous based paste, whose provenance could be the Baetica region or the Algarve. Different manufacture techniques were also identified with the multi-elemental analytical procedure applied. GC-MS was used to identify the organic compounds recovered from the ceramic material. In the samples from SBP was identified beeswax, pine resin and *Brassicaceae* oil residues, and in the samples from MM biomarkers for bitumen and vegetable oils, including *Brassicaceae* oil, were identified.

1. Introdução

1.1. Contextualização histórica: da descoberta da lâmpada primitiva à origem da lucerna romana

Não é possível saber como e quando se descobriu o primeiro meio de iluminação artificial, mas é evidente que na época primitiva, o lume da fogueira utilizado para aquecer e cozinhar servia também para iluminar. Os mais antigos modelos de lâmpadas foram encontrados em estações do Paleolítico (Bastin e Chassaing, 1940; De Beaune, Roussot e White, 1988; Roussot e De Beaune-romera, 1982).

Os recipientes das lâmpadas primitivas eram fabricados com conchas, ossos de crânios, pedras escavadas, folhas coriáceas dobradas de modo peculiar. As fibras vegetais, pedaços de musgo ou folhas de plantas, serviram de primeiras mechas (Almeida, 1953).

Entre a Idade do Cobre e a Idade do Bronze Inicial surgem as primeiras lâmpadas de argila (figura 1) sob a forma de tigela (Baumheckel, 2011). Na Idade do Bronze Média a tigela é fechada formando quatro bicos (Figura 1), perdendo na Idade do Bronze Tardia, três dos quatro bicos (Baumheckel, 2011). O uso das lâmpadas foi difundido durante a Idade do Ferro, chegando aos povos Gregos (Almeida, 1953).



Figura 1. Lâmpada da Idade do Bronze Inicial; (2) Lâmpada da Idade do Bronze Média; (3) Lâmpada da Idade do Bronze Tardia (adaptado de Baumheckel, 2011).

A Grécia foi, até à época de Augusto, o maior produtor industrial dos artefactos consumidos em Roma, passando, desde essa altura, a serem as cidades italianas os principais produtores dos artefactos consumidos em Roma (Almeida, 1953). Desta forma, as primeiras produções de lucernas em Roma são imitações de modelos helenísticos (gregos), apresentando assim certas características comuns com estes modelos tardios (Figura 2) (Almeida, 1953; Pereira, 2008; Thompson, 1931).

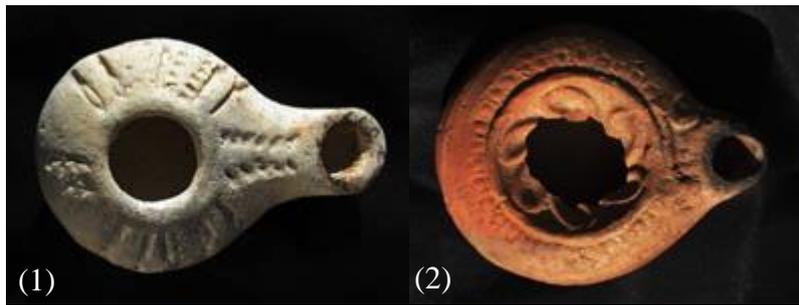


Figura 2. (1) Forma de uma das lâmpadas helénicas tardias; (2) Forma de uma das Lucernas romanas iniciais (adaptado de Baumheckel, 2011).

A primeira lucerna romana surgiu no final do século I a.C. e por apresentar vantagens ao nível prático, funcional e até estético, acabando por substituir os modelos helenísticos. As lucernas tornaram-se um dos utensílios de iluminação mais comuns, vulgarizando-se por todo o mundo romano, e por isso são encontradas em quase todas as estações romanas (Almeida, 1953).

1.2. As lucernas romanas

1.2.1. Utensílio iluminante

O termo lucerna ou *lucernae* deriva do grego *lychnus*, que segundo Ferreira de Almeida, significava entre os romanos, “qualquer utensílio iluminante cuja chama fosse produzida pela combustão de um pavio, torcida ou mecha, embebido num líquido oleoso” (Almeida, 1953).

O uso mais frequente e habitual das lucernas era a iluminação doméstica e pública (Almeida, 1953), mas também se destinavam à iluminação de espetáculos teatrais, templos, anfiteatros, circos, termas, acampamentos e minas, entre outros (Almeida, 1953). As lucernas eram igualmente utilizadas para fins votivos e cerimónias religiosas, nomeadamente nos locais de culto e santuários (Almeida, 1953).

Para gerarem luz as lucernas necessitavam de um combustível. Teoricamente a escolha da matéria-prima estava intrinsecamente ligada às condições geográficas e económicas de cada zona, podendo por isso, ser de origem vegetal ou animal.

Sabe-se que os óleos de amêndoa, rícino, coco, linhaça, palma, papoila, rabanete, cártamo, de gergelim e azeite foram usados ao redor do Mar Mediterrâneo (Nicholson e Shaw, 2000). O azeite foi provavelmente o principal combustível utilizado pela maioria das civilizações e foi exportado para áreas onde as oliveiras não cresceram (Barnes, 2014; Happa et al., 2009; Tafalla, 1990). Apesar da possível produção local (Capdevila, 1997; Tereso, Ramil-Rego, e Almeida-da-Silva, 2013), vasilhames

cerâmicos utilizados no transporte do azeite da Bética, exumados em vários sítios arqueológicos no território hoje português, comprovam a importação do azeite da Bética (Fabião, 1994). Um estudo a um conjunto de lucernas Romanas tardias exumadas no sul da Turquia revelou a presença de azeite misturado com pequenas quantidades de gordura animal (Kimpe, Jacobs, e Waelkens, 2001). As sociedades que não tinham disponível o azeite, ou forma de o obter, limitaram-se a usar outras gorduras que tinham disponíveis. O óleo de rícino, por exemplo, foi referido por Heródoto como “um óleo espesso e útil para lamparinas” e por Plínio como “muito útil para queima em lamparinas” (Pecci e D’Andria, 2014). Através de análises químicas, o óleo de rícino foi identificado numa lâmpada romana tardia exumada no Egito (Copley, Bland, Rose, Horton, e Evershed, 2005), em ânforas exumadas em Ravenna (Itália) (Pecci, Salvini, Enrico e Augenti, 2010). Mais recentemente, numa instalação Romana em Lecce (Itália), foi verificado que ali produzia-se óleo de rícino, óleo de linhaça, em vez de azeite como era esperado (Pecci e D’Andria, 2014).

A cera de abelha também foi identificada em lâmpadas de cerâmica da cultura Minoica na Creta (Grécia) (R. P. Evershed, Vaughan, Dudd e Soles, 1997), e em outras tipologias cerâmicas, do Neolítico e romanas (Charters, Evershed, Blinkhorn e Denham, 1995; Heron, Nemcek, Bonfield, Dixon e Ottaway, 1994a; Kimpe, Jacobs e Waelkens, 2002), mostrando a sua importância e aplicação durante a antiguidade.

1.2.2. O seu processo de fabrico: da argila à cerâmica

As lucernas podiam ser fabricadas a partir de vários materiais. O material de eleição era a argila, seguindo-se o bronze, e mais raramente, foram utilizados o âmbar, o alabastro, o cristal, o vidro, ferro, chumbo, e tudo o que, de modo geral, servisse para fabricar recipientes (Almeida, 1953).

As lucernas estudadas neste trabalho são de cerâmica resistente e produzidas a partir da cozedura de matérias-primas minerais. O fabrico destes artefactos cerâmicos pode ser dividido em 4 etapas principais: 1) Elaboração dos moldes; 2) Preparação da argila; 3) Moldagem da argila; 4) Tratamento de superfície; 5) Decoração; 6) Cozedura.

1) Elaboração dos moldes

A fase inicial consistia na elaboração dos moldes (moldes bilvalves), um superior e outro inferior, feitos em argila ou gesso (Figura 3) (Cruz e Correia, 2007; Morillo e Martín, 2008). Os moldes apresentavam todas as características do produto final (Cruz e Correia, 2007) e poderiam ou não apresentar decoração de acordo com os gostos do oleiro ou do mercado, tal como a marca que representaria a olaria (Cruz e Correia, 2007).



Figura 3. Molde real de uma lucerna romana exumado numa olaria romana no estuário do tejo (adaptado de Filipe et al., 2009).

2) Preparação da argila

A aquisição da argila podia ser feita pelo oleiro e/ou pelos seus ajudantes perto do local de manufatura, ou podiam ser obtidos e comercializados a longa distância, dependendo das necessidades dos oleiros e dos gostos dos clientes (Cruz e Correia, 2007). O mais frequente era obter-se a matéria-prima a distâncias relativamente curtas do centro de produção (Cruz e Correia, 2007). Embora na antiguidade os oleiros possuíssem conhecimentos para modificar e melhorar a qualidade dos materiais, na sua grande maioria utilizavam como fonte de matéria-prima os materiais argilosos que estavam facilmente disponíveis. Seriam assim provavelmente materiais impuros do ponto de vista mineralógico e granulométrico, contendo grande variedade de substâncias para além dos minerais argilosos (Trindade, 2007).

A argila é o produto final da meteorização de rochas feldspáticas, por processos de hidrólise. Apesar de composição variável, a argila é sempre um alumino-silicato hidratado (Pollard e Heron, 2008).

Em termos mineralógicos, as argilas, como a caolinita, esmectite, e illites, entre outros, inserem-se nos filossilicatos, geralmente com dimensões inferiores a 2 μm , (Pollard e Heron, 2008). Os filossilicatos consistem numa ordenação regular de camadas de tetraedros, em que o oxigénio coordena o silício e alumínio. As diferenças na disposição das camadas bem como a inserção de outro tipo de unidades estruturais fornecem a base para a classificação dos minerais de argila (Pollard e Heron, 2008). Os minerais argilosos têm a capacidade de trocar certos catiões e aniões com soluções aquosas (Pollard e Heron, 2008). Os catiões permutáveis mais comuns são o Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e OH^- . A permuta iónica é importante porque as propriedades dos materiais de argila dependem dos iões permutáveis transportados pela argila (Rice, 1987).

O elevado grau de plasticidade característico da maioria das argilas naturais tornou-se a maior vantagem tecnológica para a produção de cerâmicas. No entanto, para que o material argiloso possa ser trabalhado pelo oleiro tem que estar no estado “plástico ideal”, o que depende das proporções de minerais argilosos, água e elementos não plásticos (minerais não argilosos) (Pollard e Heron, 2008). Portanto, na produção de cerâmicas, é frequente a adição de partículas à argila original, que contenham áreas superficiais reduzidas e que retenham pouca água nas suas superfícies, limitando a plasticidade excessiva e conferindo à argila, boas propriedades de trabalho, de secagem e resistência durante a sua cozedura (Pollard e Heron, 2008). As partículas adicionadas são materiais não-argilosos, também conhecidos por elementos não-plásticos, inclusões, têmpera, aditivos, entre outros nomes, que podem ter uma natureza muito variada. Pela mesma razão, os oleiros podiam ainda utilizar rochas, materiais orgânicos como o estrume, materiais vegetais como as palhas ou outras fibras, materiais bio-minerais, como ossos e conchas e até cerâmica moída (denominada *chamota*) normalmente de produção defeituosa (Bronitsky e Hamer, 1986).

3) Moldagem da argila

Preparada a argila, esta tem que ser trabalhada de modo a obter-se a forma desejada. A fase de moldagem consistia na introdução da argila dentro dos moldes, no qual era pressionada contra as paredes dos mesmos. Este facto é comprovado pela presença, em alguns casos, das impressões digitais do oleiro (Almeida, 1953). Seguidamente, o excesso seria cortado, e as duas metades do molde eram unidas com argila fina e diluída.

4) Tratamento de superfície

Após a secagem da argila, o molde era aberto e normalmente era efetuado um tratamento de superfície. O objetivo principal do tratamento de superfície era a homogeneização do aspeto da superfície das paredes dos recipientes, que consistia em criar a superfície macia e mais brilhante, tornar a lucerna mais resistente e impermeável e ainda podiam ser criadas rugosidades para uma melhor preensão. Alisamento, polimento e engobe, são algumas das técnicas de tratamento de superfície utilizadas nas cerâmicas. O engobe é uma solução aquosa de argila, com adição ou não de pigmentos ou óxidos e outros aditivos, e aplicado no estado líquido. A argila podia ou não ser a mesma usada na manufatura da lucerna, tendo ou não a mesma cor que a pasta cerâmica. A aplicação de engobe também podia ter carácter decorativo (Cruz e Correia, 2007). Os pigmentos de origem natural são constituídos essencialmente por ocres ou outras fontes de óxidos metálicos (com o manganês) e argila, e foram utilizados para dar cor às cerâmicas desde a Antiguidade (Capel, Huertas, Pozzuoli e Linares, 2006; Cruz e Correia, 2007; Elias, Chartier, Prévot, Garay e Vignaud, 2006). As cores utilizadas

eram, principalmente, o vermelho, o castanho, negro e o branco, todas elas com grandes gamas de variação. Os ocres são pigmentos argilosos naturais, que contêm quantidades variáveis de óxidos de ferro, geralmente hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e/ou goetite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) (Elias *et al.*, 2006). São fáceis de transformar em pigmentos através da adição de água ou outras substâncias líquidas e podem ter cores que variam entre o amarelo, castanho e vermelho (Elias *et al.*, 2006). Quando a hematite é o óxido de ferro maioritário, é observada a cor vermelho-alaranjado ou laranja, nas cerâmicas cozidas em atmosfera oxidante. Para a obtenção da tonalidade castanho-escura ou preta, eram também utilizados pigmentos compostos por óxido de manganês e argila, ou eram realizadas misturas de óxidos de ferro e óxidos de manganês (Aloupi, Karydas e Paradellis, 2000; Collier e Shepard, 1957; Hradil, Grygar, Hradilová e Bezdička, 2003). Entre os minerais identificados, encontra-se a hausmannite ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}2\text{O}_4$) e a manganite MnO(OH) ; mas o óxido de manganês mais comum é a pirolusite (MnO_2) (Collier e Shepard, 1957).

5) Decoração

A decoração é uma parte integrante do processo de manufatura das cerâmicas em geral, e as lucernas não são exceção. Tal como a aplicação do engobe, a decoração tem funções utilitárias, mas também simbólicas (Cruz e Correia, 2007). Podia ser feita antes ou depois da cozedura, dependendo do tipo de método aplicado (Cruz e Correia, 2007).

6) Cozedura

A cozedura das lucernas era efetuada em fornos (Figura 4). O uso de fornos permite a cozedura com temperaturas muito mais elevadas, obtendo-se um aquecimento homogêneo dos objetos cerâmicos, assim como um controlo eficiente da atmosfera de cozedura (Cruz e Correia, 2007).



Figura 4. Protótipo de um forno romano (adaptado de Filipe *et al.*, 2009).

Não existem até à data evidências arqueológicas de fornos e olarias exclusivas para a manufatura de lucernas, pelo que os fornos utilizados não deveriam seguir uma padronização (Arruda, Veigas e Bargão, 2009; Fabião, 1990; Lloris, 2004). As lucernas eram produções secundárias, associadas a outros tipos de recipientes cerâmicos, nomeadamente cerâmica comum, comprovado igualmente pela presença de exemplares rejeitados dos produtos com maior destaque nesses fornos (Filipe, Raposo e Raposo, 2009; Lloris, 2004). A procura das cerâmicas de iluminação, provavelmente, não seria o suficiente para justificar uma especialização de uma olaria para fabricar apenas este tipo de artefactos.

A cozedura da pasta é caracterizada por um conjunto de transformações mineralógicas (desidratação, desidroxilação, decomposição e formação de novas fases, incluindo vítreas), transformando totalmente o material argiloso original e ocorrendo a formação de novos minerais (minerais de neoformação) (Riccardi, Messiga e Duminuco, 1999). Alguns materiais, tais como o quartzo e algumas rochas magmáticas trituradas, são muito estáveis ao calor não ocorrendo aparentemente qualquer transformação durante a queima, mas os elementos de origem orgânica, por exemplo, são oxidados e parcialmente ou totalmente removidos da cerâmica cozida, e os materiais bio-minerais, como as conchas, são calcinados (Bronitsky e Hamer, 1986; Riccardi *et al.*, 1999).

1.2.3. Nomenclatura e tipologias aplicadas

As lucernas romanas eram de uso corrente, produtos de uma indústria comum, triviais e baratos, de curta existência pela sua fragilidade. A fácil substituição e a difícil reparação levou ao surgimento de uma diversidade de formas num curto espaço de tempo (Morillo e Martín, 2008; Tafalla, 1990).

Devido à complexidade das lucernas romanas, é importante apresentar as partes que as compõem de modo a clarificar termos que serão mencionados no decurso do trabalho. Na Figura 5 encontram-se três formas de lucernas romanas e os seus componentes.

As lucernas romanas são uma tipologia de cerâmica que apresentam uma variedade de formas (Morillo Cerdán, 1990). A classificação tipológica original das lucernas, e a mais antiga (de 1899), é a de Heinrich Dressel. No entanto algumas formas de lucernas foram revistas por outros investigadores, por exemplo, em 1952, as lucernas imperiais foram revistas por Nino Lamboglia (adotando o nome Dressel-Lamboglia) que as dividiu em cinco séries que ainda hoje são utilizadas como base de classificação: lucernas republicanas, lucernas de volutas, lucernas de disco, lucernas de canal e lucernas cristãs (Lamboglia e Beltrán, 1952). As séries correspondem a grupos específicos de lucernas que possuem determinadas afinidades. Para a tipologia específica de cada tipo de lucernas seguiu-se, em geral, o critério de apresentação de Angel Morillo Cerdán (Morillo Cerdán, 1990). Para designar a

forma de determinada lucerna, os arqueólogos consultam algumas classificações tipológicas existentes (Morillo Cerdán, 1990).

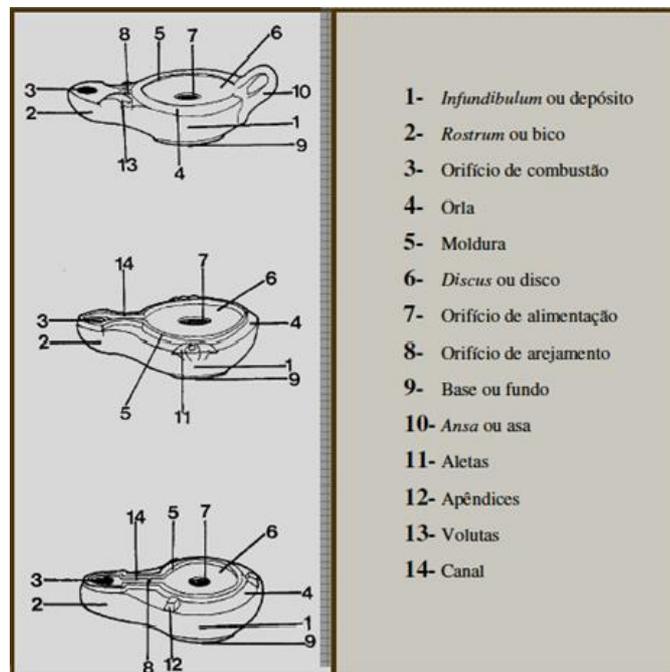


Figura 5. Nomenclatura de três formas de lucernas romanas e os seus componentes (adaptado de Pereira, 2008).

De seguida são apresentadas, de forma sintética, as características de cada uma das formas estudadas neste trabalho.

As lucernas tardo-republicanas do tipo Dressel-Lamboglia 3a são caracterizadas por apresentarem bico em forma de bigorna, têm orla estreita e disco plano e decorado. Têm asa e duas aletas laterais simétricas (Morillo Cerdán, 1990).

As lucernas de canal do tipo Dressel-Lamboglia 5 são caracterizadas por apresentarem um bico mais alongado com um canal profundo, no topo, geralmente ligado ao disco, que geralmente não está decorado. Ostentam ainda dois apêndices laterais (Morillo Cerdán, 1990).

As lucernas de volutas do tipo Dressel-Lamboglia 9a são caracterizadas por apresentarem o bico triangular rodeado por duas volutas, o disco circular horizontal ou côncavo com decoração, orla estreita e lisa, e sem asa (Morillo Cerdán, 1990).

As lucernas de volutas do tipo Dressel-Lamboglia 11 e do tipo Dressel-Lamboglia 14 são caracterizadas por apresentarem o bico arredondado e pontiagudo, orla larga e volutas atrofiadas (Morillo Cerdán, 1990). O único elemento morfológico que diferencia esta lucerna da forma Dressel-Lamboglia 14 é a ausência de asa, o que torna difícil de distinguir quando se trata apenas de fragmentos ou de partes incompletas de uma lucerna que contenham a parte anterior (Morillo Cerdán, 1990).

Paralelamente às lucernas de tipologia conhecida, são encontrados exemplares com forma “atípica”, pois apresentam características especiais ou invulgares que são difíceis ou impossíveis de classificar a partir das tipologias já existentes. O tipo fabrico por meio de moldes, permitia que qualquer proprietário de uma pequena olaria familiar ou oleiros de centros produtores de maiores dimensões pudesse manufaturar, a partir de um simples protótipo, um número quase infinito de moldes de segunda geração (Morillo e Martín, 2008). Esta prática é denominada por “sobremoldagem” e foi utilizada para fabricar cópias de lucernas pré-existentes (Morillo e Martín, 2008; Tafalla, 1990). A “sobremoldagem” veio negligenciar a originalidade e levou ao desenvolvimento de novas tipologias que não se enquadram em nenhuma das tipologias existentes, surgindo a necessidade de criar variantes das formas tradicionais (Tafalla, 1990), como é o caso das lucernas do tipo Andújar, Rio Tinto-Aljustrel e “Pequenas-Laranja”. Estes exemplares foram produzidos, provavelmente, em modestas oficinas a nível local e regional.

O tipo Andújar é uma variante da forma Dressel 3. A forma Dressel 3 apresenta geralmente o corpo troncocónico de paredes altas e retas, a orla bastante horizontal com duas molduras e duas aletas de cada lado (Morillo Cerdán, 1990). O bico tem uma forma mais ou menos triangular, com os extremos salientes, e no topo ostenta duas volutas em relevo (Morillo Cerdán, 1990). O disco é bastante côncavo e tem sempre representada uma concha de vieira (Morillo Cerdán, 1990).

As lucernas do tipo Rio Tinto-Aljustrel, cuja denominação está relacionada com o facto de terem sido encontrados exemplares semelhantes ou iguais nas suas minas. Também são conhecidas por lucernas mineiras, mas atualmente, devido à sua dispersão geográfica e à sua utilização em contextos de *habitat* (Monte Molião) e contextos votivos (Santa Bárbara dos Padrões), este termo não se adequa e não é tão utilizado. São uma variante da tipologia do tipo Dressel-Lamboglia 9, apresenta um corpo circular com tendência piriforme, com o *discus* ligeiramente côncavo e sem decoração. A orla é larga e decorada com pérolas. O *rostrum* não apresenta volutas (Morillo Cerdán, 1990).

O tipo “Pequenas-Laranja” foram assim denominadas devido à sua tonalidade laranja e pequeno tamanho. Apresentam o corpo circular, com um reservatório muito pouco elevado. Orla larga e disco côncavo, liso, com orifício de alimentação central. *Rostrum* curto e arredondado. Base circular e plana. Parecem derivar das formas do tipo Dressel 19 ou Dressel 20 (Morillo Cerdán, 1990).

1.3. Sítios Arqueológicos

Neste ponto será feito um enquadramento, ao nível geográfico, arqueológico e geológico dos dois sítios arqueológicos, e das lucernas romanas aí exumadas e que serão estudadas neste trabalho.

1.3.1. Geografia e intervenção arqueologia do local

a) Santa Bárbara dos Padrões, Castro Verde, Alentejo

Santa Bárbara de Padrões localiza-se na freguesia do concelho de Castro Verde, distrito de Beja (Figura 6).

A escavação do depósito de lucerna realizou-se em 1994 pelos arqueólogos Maria Maia e Manuel Maia.

Os achados arqueológicos indicam que Santa Bárbara dos Padrões adquiriu no período romano um lugar central entre os locais de culto da região e acabou por acolher no século I d. C. um importante santuário dedicado aos deuses alexandrinos, cuja devoção se exprimia sobretudo pela oferta de uma luz votiva por parte dos devotos (Calado, 2012).

Os vestígios arqueológicos encontrados permitiram prever que o santuário se situava no alto da colina. As componentes estruturais do santuário que sobreviveram às vicissitudes do tempo são representadas principalmente por um recinto sagrado (*favissa*) e por três tanques (Calado, 2012). Com isto, os arqueólogos M. G. P. Maia e M. Maia acreditam que o depósito de lucernas representa um depósito votivo secundário desse mesmo santuário.

Ainda se desconhece a toponímia do local em período romano mas existem algumas teorias por parte de arqueólogos (Calado, 2012): M. Maia defende que este local pode ser identificado com a antiga cidade romana de *Arandis* (ou *Arannis*) no Sul da Lusitânia, apoiando-se no estudo da famosa via XXI do Itinerário de Antonino¹; A. Carneiro, baseando-se também no Itinerário de Antonino, refere também à possibilidade de Santa Bárbara de Padrões corresponder à antiga *Arannis*, referida nas vias XIII e XXI (Carneiro, 2008); J. Alarcão propõe a hipótese de *Arandis* ter sido uma capital de *civitas*² cujo território se estenderia pelos atuais concelhos de Ourique, Castro Verde e Odemira (Alarcão, 2004). Mas, devido à ausência de provas arqueológicas que suportem a existência de uma

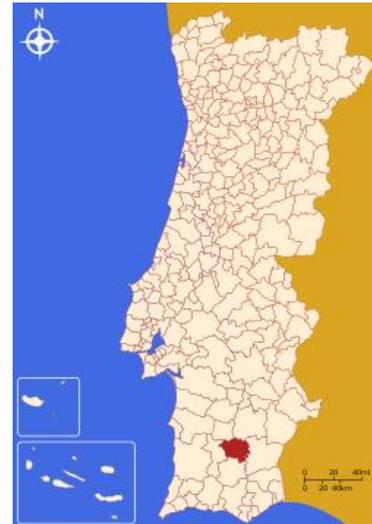


Figura 6. Contextualização geográfica da vila de Castro Verde (adaptado de Wikipédia, 2016).

¹ Itinerário de Antonino é um registo das estações e distâncias ao longo de várias das estradas do Império Romano com direções sobre como os romanos podiam deslocar-se entre as povoações (Pedro Soutinho, 2004)

² *Civitas* significa Cidade (Silva, Kalina Vanderlei, Silva, 2009).

capital de *civitas* na área daqueles concelhos, a cidade de *Arannis* resultaria portanto de uma experiência urbana e administrativa falhada; J. P. Bernardes propõe que *Arannis* nunca teria passado de um aglomerado secundário, afirmando-se principalmente como *mansione*³, na ligação de *Ossonoba* (Faro) a *Pax Iulia* (Beja), tornando-se um lugar de descanso e dormida para os viajantes, e como lugar de culto, devido ao seu santuário visitado por muitos peregrinos, e que a cidade estaria integrada muito provavelmente, ou em *Myrtilis* (Mértola), ou em *Pax Iulia* (Beja). Por fim, além da vertente religiosa, e tendo em conta a hipótese de que estava localizado numa estação viária de passagem obrigatória entre *Pax Iulia* e *Ossonoba*, o santuário podia igualmente ter exercido atividades comerciais e de exploração imobiliária (albergar por exemplo os viajantes). Tanto J. P. Bernardes como M. Maia acreditam que a povoação romana se desenvolveria pelas vertentes da colina (Calado, 2012). Das intervenções realizadas em Santa Bárbara dos Padrões foram recolhidas 32 amostras para serem estudadas neste trabalho. Na parte experimental encontra-se descrita a informação arqueológica e características macroscópicas para cada uma das amostras.

b) Monte Molião, Lagos, Algarve

Monte Molião localiza-se a ocidente do litoral algarvio, está integrado, administrativamente, na freguesia de São Sebastião, concelho de Lagos, distrito de Faro, na margem esquerda da Ribeira de Bensafrim, próximo da sua foz, dominando visualmente toda a baía de Lagos (Figura 7).

O sítio arqueológico de Monte Molião foi descoberto em finais do século XIX por Estácio da Veiga, que aí realizou trabalhos de natureza diversa, tendo também recolhido espólio vasto proveniente de «escavações» dos proprietários. No início do século passado, Santos Rocha terá procedido a algumas ações sobre o sítio, das quais, contudo, se desconhecem a dimensão, a localização e os resultados, se bem que tudo indique que o material arqueológico depositado no Museu Municipal da Figueira da Foz tenha resultado das referidas ações e seja muito provavelmente proveniente das necrópoles da área envolvente (Arruda, Soura, Bargão e Lourenço, 2008).

Em 1999 foi realizada uma intervenção arqueológica em contexto de emergência no sítio, dirigida pela Doutora Susana Estrela. Essa intervenção permitiu constatar a presença de estratos arqueológicos conservados do período alto imperial, e alguns fragmentos recolhidos apontaram para



Figura 7. Contextualização geográfica da cidade de Lagos (adaptado de Wikipédia, 2016).

³ *Mansione* - era um local de “passagem”, onde os viajantes podiam passar uma noite (Pedro Soutinho, 2004).

a existência de uma ocupação republicana e também pré-romana (Arruda *et al.*, 2008; Bicho *et al.*, 2001).

Em 2006, a colaboração entre a Câmara Municipal de Lagos e o Centro de Arqueologia da Universidade de Lisboa (UNIARQ), no âmbito do projeto de investigação “Monte Molião na Antiguidade”, permitiu a realização de cinco campanhas de trabalhos de campo até ao ano de 2011. As campanhas lideradas pela Doutora Ana Margarida Arruda permitiram conhecer a sequência ocupacional do sítio. A ocupação pré-romana está bastante bem documentada na arquitetura e, também, nos materiais exumados. Mas ainda que a construção da maioria das estruturas seja atribuída a esse período, parece ter sido durante o século seguinte que Monte Molião usufruiu de um maior poder aquisitivo, ou seja no período romano-republicano (Arruda *et al.*, 2008). Tendo em conta os vestígios arqueológicos encontrados, há a possibilidade de Monte Molião corresponder à antiga *Laccobriga*, núcleo urbano referido nas fontes clássicas (Arruda e Sousa, 2012). Após as duas primeiras décadas do século I a.C., o sítio perdeu parte importante do seu poder aquisitivo, facto que poderá estar relacionado com uma crise económica ou demográfica (Arruda e Sousa, 2012). Os dados recolhidos durante as intervenções permitiram concluir que a ocupação humana de Monte Molião terminou possivelmente no final da primeira metade do século II. Mas presume-se que a população que aí estava instalada se tenha deslocado para a margem oposta da ribeira de Bensafrim, uma vez que dados comprovaram a utilização da necrópole até ao século III (Arruda, Sousa e Lourenço, 2009).

Das intervenções realizadas em Monte Molião foram recolhidas 23 amostras para serem estudadas neste trabalho. Na parte experimental encontra-se descrita a informação arqueológica e características macroscópicas para cada uma das amostras.

1.3.2. Geologia do local

a) Santa Bárbara dos Padrões

A inserção da Zona Sul Portuguesa e proximidade à Faixa Piritosa Ibérica marcam as características geológicas da região. A povoação situa-se sobre a Formação de Mértola caracterizada pelas alternâncias de xistos e grauvaques. A sul e a norte as litologias da Faixa Piritosa Ibérica implicam a presença de rochas vulcânicas e sedimentares fortemente afetadas pelo metamorfismo hidrotermal regional.

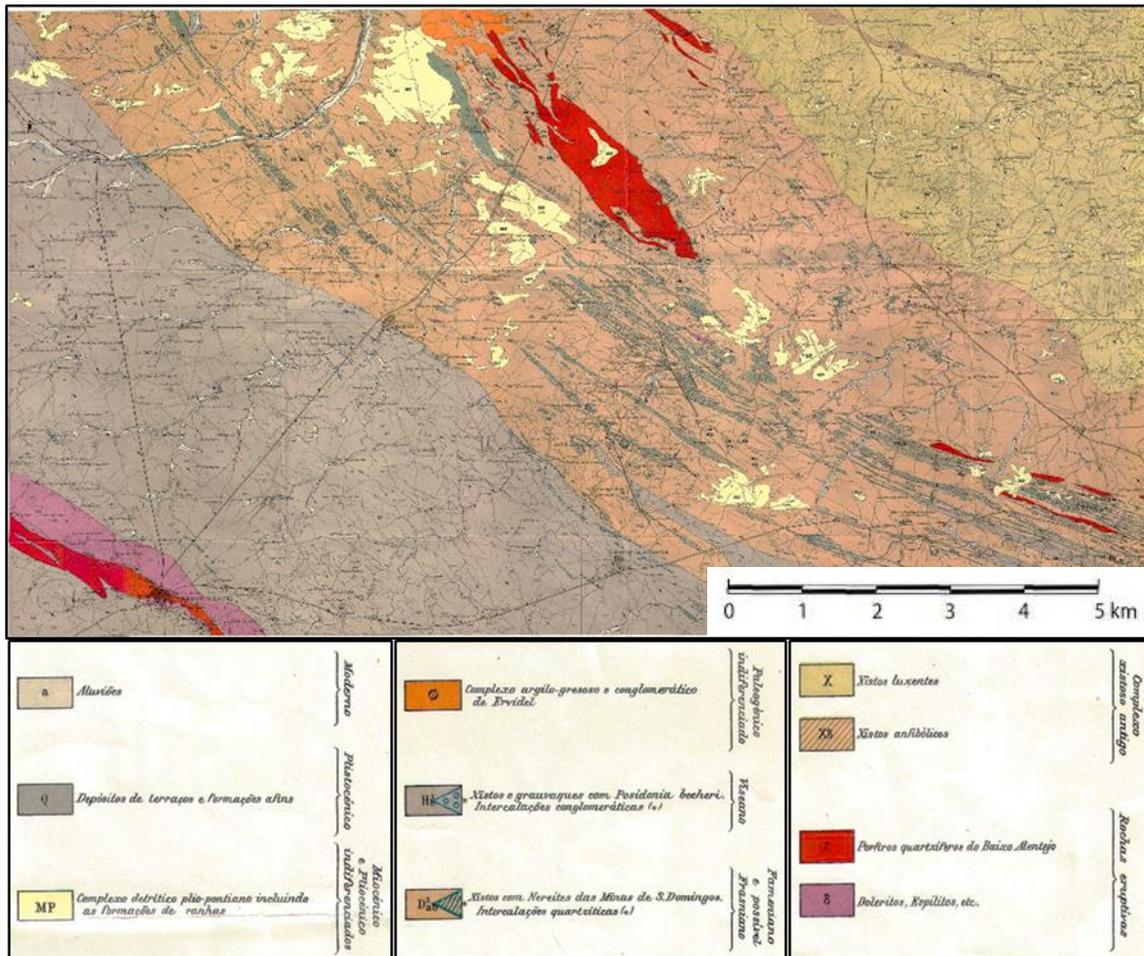


Figura 8. Enquadramento geológico de Santa Bárbara dos Padrões. Carta Geológica de Portugal, folha nº 46-A: Castro Verde.

b) Monte Molião

A Geologia de Monte Molião, como de todo o Algarve, é marcado pela forte presença de rochas sedimentares detríticas como os Grés de Silves, calcários do Jurássico e do Cretácico e diversas formações margosas.

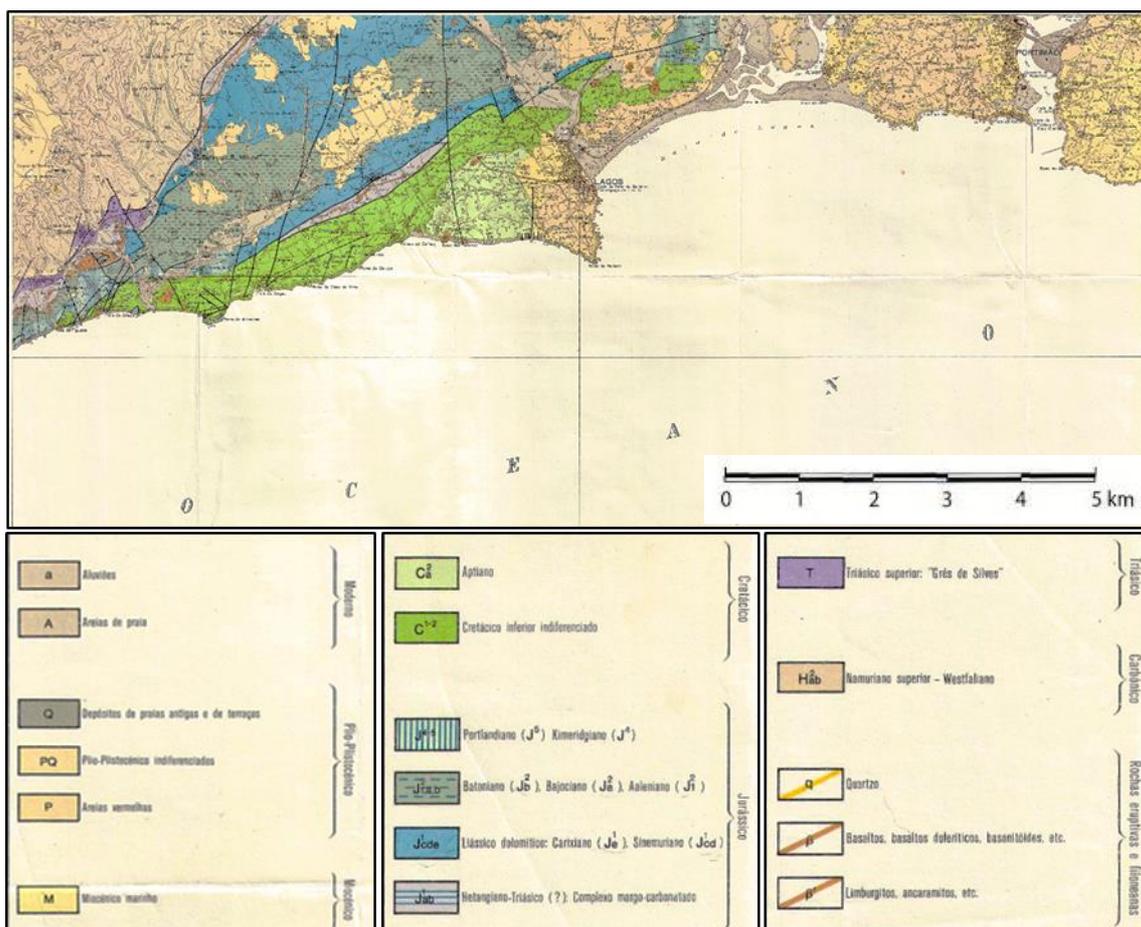


Figura 9. Enquadramento geológico de Monte Molião. Carta Geológica de Portugal, folha nº 52 – A: Portimão.

1.4. Técnicas analíticas em estudos de cerâmicas arqueológicas

O campo multidisciplinar da aplicação de métodos químicos e físicos na investigação de testemunhos arqueológicos e em estudos da história de arte é denominado por Arqueometria. Este termo surgiu em 1958, associado à criação da revista *Archaeometry*, pelo Research Laboratory for Archaeology and the History of Art (Universidade de Oxford) (Ramsey e Baker, 2016).

Estudos arqueométricos, aplicando várias técnicas analíticas no estudo de lucernas antigas, sugerem a possibilidade de estabelecer conclusões sobre a origem das matérias-primas, a tecnologia de fabrico (Eramo *et al.*, 2014; Giménez, De La Villa, Domínguez e Rucandio, 2006; Mangone, Giannossa, Laviano, Fioriell e Traini, 2009), e ainda identificar a origem do combustível utilizado para a iluminação (Colombini, Modugno e Ribechini, 2005; Copley *et al.*, 2005; Kimpe *et al.*, 2001).

1.4.1. Fluorescência de Raios-X (XRF) por dispersão em energias

É uma das técnicas analíticas instrumentais mais versáteis e amplamente usadas na análise química qualitativa e quantitativa de cerâmicas arqueológicas (Pollard, Batt, Stern e Young, 2006). Este facto deve-se à simplicidade, rapidez e precisão do método na determinação de elementos químicos presentes na pasta cerâmica (Pollard *et al.*, 2006). Acrescente-se que a amostra não é consumida e o custo operacional é baixo.

Na técnica de fluorescência de Raios-X, um feixe de radiação raios-X é incidido sobre a amostra a analisar. Baseia-se na produção e deteção de raios-X, característicos, produzidos pelo fenómeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com raios-X com energia apropriada (Pollard *et al.*, 2006). Os raios-X secundários são característicos de cada átomo (Pollard *et al.*, 2006). Na Figura 10 está representado o princípio da técnica de XRF.

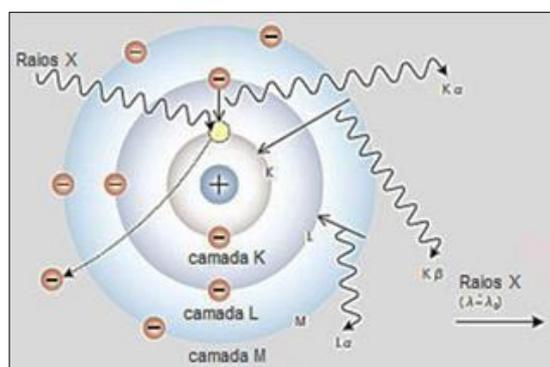


Figura 10. Esquema representativo do princípio da emissão de raios-X (adaptado de Shimadzu Corporation, 2013).

Existem dois tipos de espectrómetros de raios-X, que diferem na forma como caracterizam a radiação secundária – dispersão de comprimento de onda (WD), que determina o comprimento de onda, e por dispersão em energias (DE), que determina a energia do raio-X fluorescente (Pollard *et al.*, 2006).

A técnica XRF tem vindo a ser muito utilizada para estudos de proveniência e de tecnologia de fabrico de cerâmicas arqueológicas (Attaelmanan e Yousif, 2012; Grifa *et al.*, 2013; Hunt e Speakman, 2015; Ravisankar *et al.*, 2014; Shoval e Gilboa, 2015). As cerâmicas, de proveniência conhecida ou desconhecida, podem ser identificadas a partir composição química e divididas em grupos, considerando a sua composição. Quando os artefactos cerâmicos apresentam camadas cromáticas, a XRF permite também determinar a sua composição química.

1.4.2. Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

Dado o papel da utilização de elementos traço na determinação da proveniência de cerâmicas arqueológicas, a escolha do método analítico a utilizar é importante. A análise por ICP-MS é uma das técnicas analíticas preferidas para a análise de elementos traço em cerâmicas arqueológicas.

Em comparação com outras técnicas de análise de elementos traço, como por exemplo a análise por ativação neutrónica, a ICP-MS é uma técnica relativamente nova mas vantajosa na análise de elementos traço (Kennett, Sakai, Neff, Gossett e Larson, 2002; Pollard *et al.*, 2006): tem a capacidade para analisar simultânea e rapidamente, mais de 40 elementos com elevada precisão; a quantidade de amostra utilizada é pequena (entre 50 a 100 mg); apresenta baixos limites de deteção (na ordem dos ppb e ppt).

O princípio da análise por ICP-MS baseia-se na introdução da amostra sob a forma de um aerosol numa tocha de quartzo, onde o plasma é formado como consequência de uma descarga eléctrica sustentada por uma fonte de radiofrequência de 27,12 ou 40,68 MHz, num fluxo de argón (Pollard *et al.*, 2006). Cerca de 1% da solução de amostra absorvida é transferida para ionizar o analito, e a solução não utilizada é drenada. O plasma é mantido a temperaturas extremamente elevadas, entre 7000-10000 K, que são responsáveis pela vaporização, atomização e ionização das partículas da amostra. Os iões são extraídos do plasma, à pressão atmosférica, para o espectrómetro de massa a baixas pressões, através de cones refrigerados, de níquel ou platina, conhecidos como *sampling* e *skimmer cones* (Pollard *et al.*, 2006). Os iões são focados por um sistema de lentes, que são simplesmente eléctrodos submetidos a diferentes voltagens, e depois analisados no analisador de massa (Pollard *et al.*, 2006). No analisador de massa, os iões são separados em função da sua razão massa/carga (m/z), sendo depois transmitidos ao detetor (fotomultiplicador), onde o sinal é amplificado e convertido em impulsos eléctricos.

Entre os vários discriminadores de massa existentes nomeadamente, por tempo de voo (TOF), o de campo magnético e eléctrico (em conjunto ou não), de captura de iões (*ion trap*) e ressonância ciclónica de iões com transformada de *Fourier* (FT-MS), o quadrupolo é o instrumento mais adequado para a análise de elementos em materiais arqueológicos (Pollard *et al.*, 2006). O quadrupolo apenas usa forças eletrostáticas para separar os iões, permite que o espectro de massa seja digitalizado muito rapidamente e não requer que os iões sejam acelerados com energias tão elevadas como instrumentos do sector magnético (Kennett *et al.*, 2002; Pollard *et al.*, 2006).

Na Figura 11 está representada de uma forma genérica um ICP-MS e os seus principais componentes.

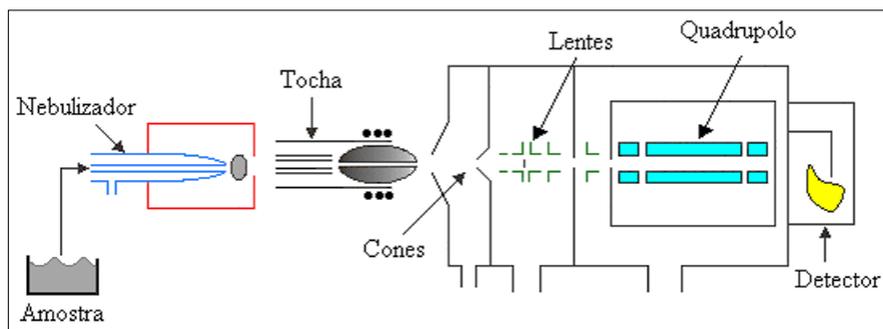


Figura 11. Diagrama esquemático do ICP-MS e os seus principais componentes (adaptado de Barbour, 2011).

Apesar da elevada precisão instrumental desta técnica, antes de analisadas, as amostras sólidas têm que ser digeridas com ácidos ou atomizadas com um sistema *laser ablation* (LA-ICP-MS), para permitir a determinação dos analitos de interesse (Tsolakidou, Garrigós e Kilikoglu, 2002).

São três, os métodos mais utilizados para a dissolução: dissolução em frascos de politetrafluoretileno (PTFE) abertos, dissolução por fusão alcalina e digestão por micro-ondas (Kennett *et al.*, 2002; Tsolakidou *et al.*, 2002).

No método de dissolução em frascos de PTFE abertos, a digestão é feita com vários ácidos, tendo em conta o tipo de material a estudar, mas de uma forma geral é utilizado ácido fluorídrico (HF), normalmente combinado com um segundo ácido, ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido clorídrico (HCl) (Tsolakidou *et al.*, 2002). Durante este procedimento com HF, o silício é perdido na forma dos seus hexafluoretos voláteis (H₂SiF₆) resultando numa solução que contém uma pequena quantidade de sólidos totais dissolvidos (< 0,2%) (Tsolakidou *et al.*, 2002). As soluções mais concentradas podem ser usadas para a determinação dos elementos traço. Com uma única preparação, é possível determinar os elementos maioritários, à exceção do silício, bem como a grande maioria dos elementos traço (Tsolakidou *et al.*, 2002).

A dissolução por fusão alcalina permite a análise dos elementos maioritários dos silicatos, incluindo a análise de silício, normalmente realizada após a digestão da amostra por fusão (Tsolakidou *et al.*, 2002).

A digestão por micro-ondas permite a dissolução de minerais resistentes ao ataque ácido em frascos abertos, uma vez que utiliza temperatura e pressão elevadas (Kennett *et al.*, 2002; Tsolakidou *et al.*, 2002).

A técnica ICP-MS tem vindo a ser muito aplicada em estudos arqueométricos (Golitzko e Terrell, 2012; Kennett *et al.*, 2002; Kibaroglu, Satir e Kastl, 2009) e está-se a tornar muito popular nos estudos de proveniência de materiais encontrados em contextos arqueológicos (Belfiore *et al.*, 2014; Resano, Pérez-Arategui, Garcia-Ruiz e Vanhaecke, 2005), e já foi inclusive, aplicada num estudo de lucernas (Eramo *et al.*, 2014; Mangone *et al.*, 2009). A composição dos elementos traço nas matérias-primas

é mais suscetível de variar do que a composição dos elementos maioritários, assim a determinação dos elementos traço por ICP-MS aumenta a probabilidade de encontrar assinaturas químicas distintas nos produtos de cozedura em fornos (Belfiore *et al.*, 2014; Resano *et al.*, 2005).

1.4.3. Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X (XRD) é uma técnica muito poderosa na identificação e caracterização de minerais, podendo-se obter diferentes sinais dependendo da sua estrutura e da sua composição química.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X vão depender da diferença do percurso percorrido pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” representa a ordem de difração, “d” corresponde à distância interplanar para o conjunto de planos *hkl* (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) (Pollard *et al.*, 2006). Desta forma, a técnica de XRD baseia-se na incidência de um feixe monocromático (com um único comprimento de onda) de raios-X. Parte da radiação incidente é “refletida” pelo primeiro plano de átomos, mas a restante radiação penetra na estrutura, sendo refletida pelos restantes planos (Pollard *et al.*, 2006). Os diferentes percursos interferem entre si, construtiva e destrutivamente, gerando padrões de difração no espaço que podem ser medidos num detetor (Figura 12).

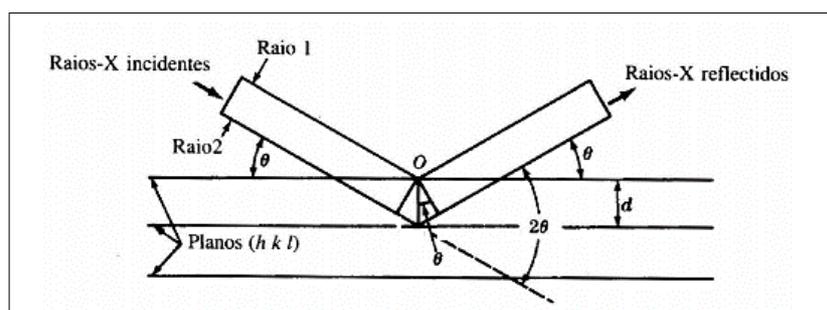


Figura 12. Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos (h k l) de um cristal com espaçamento interplanar d (adaptado de Mora, Lucas, & Maran, 2010).

Análise por difração de raios-X de pós é o método de XRD convencional. Utiliza uma pequena quantidade de amostra (em pó) em que os cristais estão finamente divididos e orientados ao acaso (Pollard *et al.*, 2006). É o método mais simples e o mais aplicado no estudo de artefactos cerâmicos. Quando os artefactos não podem ser consumidos é necessário recorrer-se a métodos não destrutivos. Análise por micro-difração de raios-X (μ -XRD) é uma técnica que permite a análise de amostras

pequenas ou de áreas muito pequenas de uma amostra grande e não requer a destruição da amostra. A μ -XRD utiliza um micro feixe de raios-X de modo a que as características de difração possam ser mapeada em função da posição da amostra (Rigaku, 2016). Um colimador de diâmetro pequeno (entre 100 e 1000 μm) recolhe os raios-X a partir da fonte de raios-X divergente e encaminha-os para um pequeno feixe focado num ponto da superfície da amostra (Figura 13) (Lucideon, 2016).

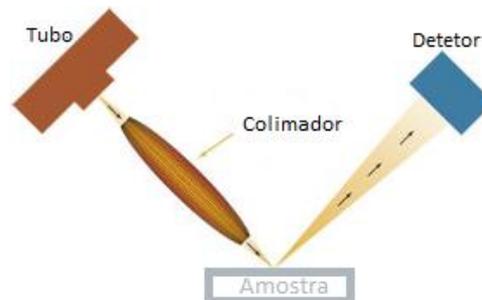


Figura 13. Esquema representativo de uma análise por micro-difração de raios-X (adaptado de XOS, 2007).

A técnica XRD tem sido utilizada em muitos estudos de cerâmicas arqueológicas (Belfiore, Di Bella, Triscari e Viccaro, 2010; Compana, Cabeza, Aranda e León-Reina, 2014; Grifa *et al.*, 2013), inclusive de lucernas (Eramo *et al.*, 2014; Giménez *et al.*, 2006; Mangone *et al.*, 2009). A análise química elementar das amostras não é suficiente para estudar a proveniência e a tecnologia de fabrico da cerâmica. O estudo das fases minerais por XRD é um elemento fundamental para a compreensão das transformações térmicas ocorridas na cozedura das cerâmicas. As fases mineralógicas também permitem identificar proveniência das matérias-primas utilizadas para a manufatura da cerâmica, bem como da camada cromática.

1.4.4. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada à espectroscopia dispersiva de raios-X (SEM-EDX)

O microscópio eletrónico de varrimento (SEM) permite obter imagens detalhadas, numa gama de ampliação até 300 000 vezes, com uma profundidade de campo de 30 μm , e utiliza um feixe de eletrões (Pollard *et al.*, 2006). Na Figura 14 está representada de uma forma genérica um SEM e os seus principais componentes.

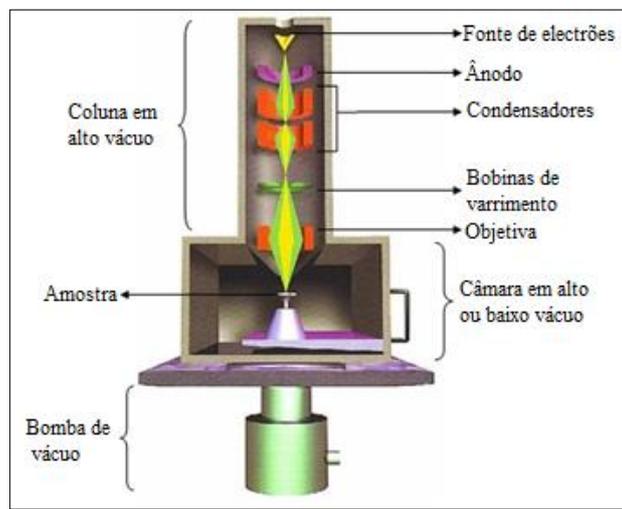


Figura 14. Diagrama esquemático do SEM e os seus principais componentes (adaptado de Mora *et al.*, 2010).

Ao SEM está geralmente associada a técnica de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície das amostras.

A análise em SEM baseia-se na incidência de um feixe de eletrões acelerados na superfície da amostra e na subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pela mesma. A superfície da amostra é percorrida sequencialmente (varrimento) pelo feixe de eletrões, obtendo-se a respetiva imagem da amostra num monitor, sendo o brilho em cada ponto determinado pela intensidade das radiações emitidas da superfície (Pollard *et al.*, 2006). Da interação do feixe eletrónico com a amostra resulta a emissão de diversos tipos de radiação e eletrões, entre os quais os eletrões secundários (ES) utilizados na formulação da imagem da amostra. Os eletrões secundários são eletrões da amostra que sofrem excitação e “escapam-se” da superfície. A observação de imagens obtidas através da deteção de ES tem forte contraste topográfico.

Os eletrões retrodifundidos (ER), cuja intensidade é crescente com o número atómico (composição química da amostra) (Pollard *et al.*, 2006), são eletrões que atingiram a superfície da amostra com energia elevada (Pollard *et al.*, 2006) e são dispersos. Estes eletrões também podem ser utilizados para a observação clara da rugosidade das amostras em estudo.

Da interação do feixe eletrônico com a amostra resulta também a emissão de raios-X, que são utilizados para a identificação dos elementos presentes num “ponto” ou numa “área” alargada da superfície da amostra. As riscas características são identificadas utilizando bases de dados e com o apoio do sistema informático associado ao espectrómetro (Pollard *et al.*, 2006).

As amostras para poderem ser caracterizadas por microscopia eletrónica têm de apresentar determinadas características: boa condutividade elétrica superficial; suportar o vácuo; e serem estáveis, física e quimicamente, nas condições de observação/interação com o feixe eletromagnético (Pollard *et al.*, 2006).

Quando as amostras não apresentarem condutividade elétrica, estas terão que ser metalizadas, através da aplicação de um revestimento ultrafino, de ouro ou carbono, ou então o SEM é realizado em modo de pressão variável. No modo de pressão variável a câmara é cheia, uma segunda vez, com gás de forma a possibilitar a imagiologia com pouca ou nenhuma carga da amostra (Pollard *et al.*, 2006).

A técnica SEM-EDX tem sido utilizada em muitos estudos de cerâmicas arqueológicas (Belfiore *et al.*, 2010; Bertolino e Fabra, 2003; Frahm, 2009; Grifa *et al.*, 2013), inclusive em lucernas (Giménez *et al.*, 2006; Mangone *et al.*, 2009) uma vez que permite a caracterização química e morfológica das matérias-primas, nomeadamente, da argila, dos elementos não-plásticos e das camadas cromáticas.

1.4.5. Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)

Arqueologia biomolecular é o estudo das biomoléculas que possam relacionadas com alguma atividade dos homens no passado (Evershed, 2008).

O material cerâmico é poroso e pode reter a assinatura química do material orgânico armazenado no seu interior. Entre as classes de compostos orgânicos recuperados de materiais arqueológicos, os lipídios estão em destaque. A presença dos lípidos, em particular dos compostos saturados, deve-se à sua resistência à degradação por processos químicos e microbianos, principalmente, devido às cadeias saturadas de carbonos que lhes conferem um caráter hidrofóbico (Evershed, 2008).

O estudo dos resíduos orgânicos arqueológicos é dificultado pela frequente complexidade dos extratos recuperados e a sua identificação requer uma técnica analítica com um elevado poder de separação e identificação. Nos últimos 30 anos, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), tem sido a técnica mais usada para a separação, identificação e quantificação de resíduos orgânicos preservados em fragmentos arqueológicos (Evershed, 2008).

A técnica GC-MS consiste, em primeiro lugar, na injeção da amostra no equipamento de GC, onde é vaporizada e arrastada numa coluna cromatográfica com o auxílio de um gás (Pollard *et al.*, 2006). O fluxo deste gás (fase móvel) passa pela coluna cromatográfica, que separa as substâncias

com base na sua menor ou maior afinidade com a fase estacionária escolhida, (Pollard *et al.*, 2006). Conforme eluem da coluna, os compostos são detetadas no espectrómetro de massa, que as ioniza e separa os iões formados de acordo com a razão massa/carga (m/z) (El-Aneed, Cohen e Banoub, 2009). O espectrómetro de massa é constituído por uma fonte de ionização, analisador e um detetor, num sistema em vácuo, ligados a um sistema de tratamento de dados (El-Aneed *et al.*, 2009).

Na Figura 15 está representada de uma forma genérica um GC-MS e os seus principais componentes.

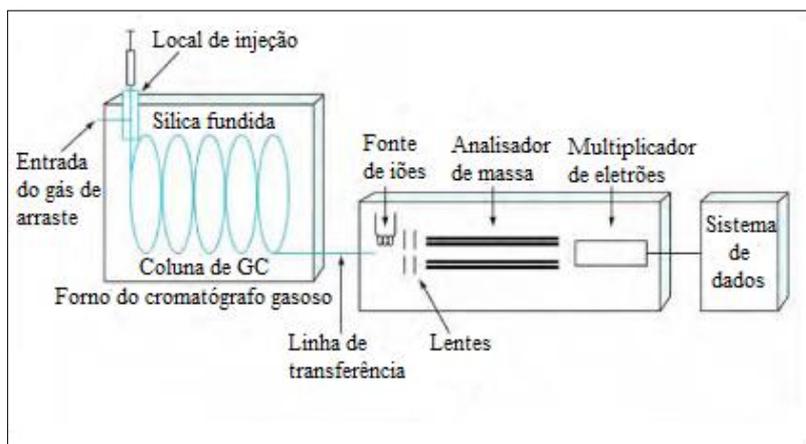


Figura 15. Diagrama esquemático do GC-MS e os seus principais componentes (adaptado de Barrows *et al.*, 2006).

O injetor mais usado é do tipo *split/splitless*. O modo *split* é usado quando a amostra é muito concentrada e serve para eliminar parte do solvente e da amostra, e no modo *splitless* é usada praticamente toda a amostra (Pollard *et al.*, 2006).

O gás de arraste tem que ser inerte, uma vez que não deve reagir com a amostra, fase estacionária ou superfícies do instrumento, e ser puro, para que não ocorra degradação da fase estacionária (Pollard *et al.*, 2006). Cada detetor necessita de um gás de arraste específico para um melhor funcionamento - o hélio é o gás de arraste utilizado para o detetor de massa (Pollard *et al.*, 2006).

Existem dois tipos de colunas, as empacotadas e as capilares. As colunas capilares com fase líquida são, atualmente, as mais usadas: são eficientes devido às suas características (diâmetro muito pequeno, 0,1-0,5 milímetros e comprimento bastante grande, 5 – 100 metros) e necessitam de uma menor quantidade de amostra (1-3 μL). Entre as fases líquidas, destaca-se o uso de polisiloxanos e misturas desses polímeros com grupos metil, fenil, e ciano (normalmente constituídas por dimetilpolisiloxano (apolar) ou uma mistura (menos apolar) de 95% de dimetilpolisiloxano com 5% de difenilpolisiloxano), sendo que a escolha depende do analito que se vai analisar (Agilent, 2000).

O controlo da temperatura do forno da coluna é um fator essencial na separação dos analitos, uma vez que o aumento da temperatura da coluna resulta na diminuição dos tempos de retenção mas o que pode resultar numa perda de resolução. Por isso é utilizada uma rampa de aquecimento,

o que pode diminuir o tempo de análise de amostras complexas e ajudar a separação cromatográfica (Pollard *et al.*, 2006).

Em relação ao analisador de massa, tal como referido no ponto anterior, entre os vários tipos existentes, nomeadamente *ion-trap*, TOF e FT-MS, o quadrupolo é o analisador de massa mais comum (El-Aneed *et al.*, 2009).

Em relação às fontes de ionização, a mais utilizada é a ionização por eletrões (EI). Na EI, as amostras em fase gasosa são bombardeadas com eletrões de alta-energia, levando à produção de um radical catião (representado por M^+), o ião molecular (El-Aneed *et al.*, 2009). Num espetro de massa observa-se o sinal resultante deste ião, m que nos permite identificar a massa molar do composto. Devido à grande quantidade de energia transmitida ao ião molecular, este geralmente fragmenta-se, produzindo-se iões mais pequenos e com abundâncias relativas características que proporcionam uma "impressão digital" para a estrutura do ião molecular. Esta informação pode ser então utilizada para identificar compostos de interesse e ajuda a elucidar a estrutura de componentes de misturas desconhecidas. A ionização por EI é apropriada para amostras voláteis, de baixa massa molar e termoestáveis, gerando iões de alta energia e resultando na fragmentação das moléculas da amostra ionizadas (El-Aneed *et al.*, 2009). Como a EI pode levar a fragmentação extensiva, não se observando por vezes o ião molecular, usam-se por vezes técnicas de ionização mais suaves como a ionização química (CI). A CI provoca menos fragmentação e conseqüentemente menos informações sobre a estrutura dos compostos (Barrows *et al.*, 2006; El-Aneed *et al.*, 2009).

As misturas geralmente são analisadas como soluções orgânicas, e desta forma, as amostras, antes de serem analisadas por GC-MS, devem ser submetidas a métodos de extração.

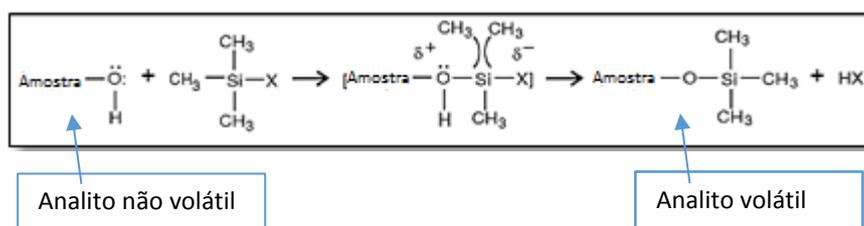
O método de extração convencional utiliza uma mistura de solventes ($CHCl_3/MeOH$, 2: 1 v/v) e ultra-sons (Evershed, 1993; Evershed *et al.*, 2002; Evershed, Heron e Goad, 1990). As classes de lípidos que normalmente são recuperados utilizando este método incluem, ácidos gordos, acil-gliceróis, cetonas de cadeia longa, ésteres de cera, n-alcanóis e n-alcanos, que derivam das gorduras de origem animal e/ou óleos vegetais e ceras (Evershed, 1993; Evershed *et al.*, 2002, 1990). No entanto, tem sido observado uma recuperação incompleta dos lípidos utilizando esta mistura de solventes (Evershed, 2008; Regert, Bland, Dudd, Bergen e Evershed, 1998; Stern, Heron, Serpico e Bourriau, 2000).

Têm sido aplicados e testados métodos de extração alternativos, nomeadamente, TMTFTH (trimetil(trifluoro-m-toluil)amónio) (Stern *et al.*, 2000), extração ácida (HCl/H_2O) seguida de metilação com diazometano (Stern *et al.*, 2000), reação com micro-ondas (Gregg e Slater, 2010), hidropirólise catalítica (Craig, Love, Isaksson, Taylor e Snape, 2004), extração com metanol acidificado ($H_2SO_4/MeOH$ a 2% v/v) (Correa-Ascencio e Evershed, 2014).

A extração $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$ a 2% v/v é o método mais recente e também o que se mostrou mais eficiente. Utilizando este método extrativo obtêm-se concentrações de resíduos lipídicos mais elevadas que aquelas recuperadas a partir do método de extração convencional ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$), e ainda se recuperam os ácidos gordos sob a forma de ésteres metílicos (FAME) (Correa-Ascencio e Evershed, 2014) o que permite de imediato a sua análise isotópica.

Para um composto ser analisado por GC, este deve ser suficientemente volátil e termicamente estável. Os compostos termolábeis só podem ser analisados e após a sua derivatização química. Em geral, as reações de derivatização têm como vantagem o aumento de volatilidade e estabilidade dos compostos. Uma das reações mais frequentes é a sililação. O mecanismo envolve a substituição de átomos de hidrogénio ativos (em $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$) por um grupo trimetilsilil (TMS), como mostra a equação 1.

Equação 1. Mecanismo geral da reação de sililação, $\text{X} = \text{Cl}$ (adaptado de Orata, 2012)



A escolha do reagente de derivatização deve ser feita tendo em conta o analito e o detetor que se pretende utilizar. O reagente derivatizante mais versátil e comum, é o N-O-Bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida com 1% de trimetilclorosilano (BSTFA-TMCS), o qual produz derivados de éter trimetilsilil, permitindo este reagente a derivatização de uma vasta gama de compostos orgânicos polares. Os produtos da reação são mais voláteis e termicamente mais estáveis que os compostos de partida (Orata, 2012).

São vários os estudos que têm aplicado a técnica GC-MS na análise de resíduos orgânicos lipídicos, recuperados de cerâmicas arqueológicas (Budja, 2014; Correa-Ascencio e Evershed, 2014; Evershed *et al.*, 2002; Romanus *et al.*, 2009; Gregg e Slater, 2010). Estudos em lucernas utilizando GC-MS permitiram determinar a origem dos óleos que foram utilizados nas mesmas (Colombini *et al.*, 2005; Copley *et al.*, 2005; Evershed *et al.*, 1997; Kimpe *et al.*, 2001).

2. Problemática em torno do estudo de lucernas romanas

Se qualquer documento arqueológico é importante para o conhecimento da antiguidade, as lucernas romanas ocupam uma posição elevada: são encontradas em quase todas as estações romanas, estiveram sujeitas a uma grande circulação e mutação morfológica num curto espaço temporal e os seus processos de fabrico foram variados.

As lucernas romanas surgem em contextos arqueológicos, na sua maioria de forma bastante fragmentada, o que normalmente conduz a estudos incompletos ou até mesmo equivocados que, consequentemente prejudicam a compreensão de um arqueossítio e dificultam a perceção das rotas comerciais e a difusão destas cerâmicas. A falta de identificação de grande parte dos locais de produção deste tipo de cerâmica dificulta igualmente a análise da estrutura comercial a elas associada. Um estudo químico e mineralógico especializado destes artefactos cerâmicos (quer de grandes ou de pequenas dimensões) pode contribuir para saber com o quê, como, para quê, onde e quando se produziram estas cerâmicas, e ainda identificar a origem de produtos que estiveram armazenados no seu interior.

Análises químicas e mineralógicas têm sido bastante aplicadas no estudo de outras tipologias cerâmicas, mas o estudo de lucernas ainda é um estudo pioneiro, a nível nacional e internacional. Assim, seleccionou-se um conjunto de lucernas romanas exumadas em dois sítios arqueológicos do sul da Lusitânia, com o objetivo de as classificar em grupos de composição, que suportem ou não hipóteses arqueológicas previamente estabelecidas, identificar possíveis diferenças entre elas que possam ajudar na distinção e identificação dos locais de produção, identificar o tipo de tecnologias de fabrico aplicadas e qual o combustível utilizado para a iluminação.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Este estudo centrou-se principalmente na identificação da proveniência e tecnologia de fabrico aplicadas de um conjunto de lucernas romanas do sul da Lusitânia e na identificação do combustível utilizado nas mesmas.

3.2. Objetivos Específicos

Mais especificamente, através de diferentes técnicas analíticas, pretendeu-se:

- Concluir se as lucernas são de proveniência regional ou oriunda de comércio de longa distância;
- Contribuir para o conhecimento da tecnologia de fabrico das lucernas;
- Identificar o combustível utilizado para a iluminação e relacioná-lo com o contexto de utilização e forma;
- Identificar se a proveniência e o combustível estão relacionados com a cronologia.

4. Metodologia

4.1. Amostras arqueológicas – informação arqueológica e características macroscópicas

Todas as amostras foram fotografadas (com uma câmara fotográfica de marca Nixon) de modo a ficar documentado qualquer fragmento que possa vir a ser consumido na totalidade, ou em parte, devido à quantidade de amostra requerida por algum tipo de análise. As fotografias encontram-se no ANEXO A.

Com o apoio das equipas de arqueologia, foi recolhida a informação arqueológica, que inclui a unidade estratigráfica e área de intervenção (no ANEXO B) e a cronologia, forma, série, e a possível proveniência, apresentadas no ponto 5.1. Também se efetuou a observação das amostras, à vista desarmada e com o auxílio de lupa binocular, de modo a identificar algumas características macroscópicas das mesmas, nomeadamente, tonalidade das pastas, frequência de elementos não-plásticos, camada cromática e decoração, apresentadas no ponto 5.1.

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1. Análise elementar por Fluorescência de Raios-X (XRF) dispersiva em energias

a) Seleção das amostras

A XRF foi utilizada com o objetivo de analisar a composição química elementar da pasta cerâmica do conjunto de amostras de Santa Bárbara dos Padrões e do conjunto de amostras de Monte Molião e da camada cromática das amostras MM_1, MM_2, MM_5, MM_8 e MM_20 de Monte Molião.

b) Condições de análise

As análises foram efetuadas num espectrómetro de XRF Bruker Tracer III-SD, equipado com um detetor SDD X-Flash® de 10 mm², refrigerado por efeito *peltier* com uma resolução típica de 145 eV a 100,000 cps e radiação Mn K α , e um tubo de raios-X com alvo de ródio. Todas as análises foram efetuadas com um potencial de 40 kV, intensidade de corrente de 35 μ A, e tempo de aquisição de 120s.

4.2.2. Análise elementar por Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

a) Seleção das amostras

Para a realização das análises por ICP-MS selecionaram-se as amostras SBP_7, SBP_8 e SBP_19 do tipo “Pequenas-Laranja”, SBP_13, SBP_22, SBP_27 e SBP_31 do tipo Rio Tinto-Aljustrel, do conjunto de Santa Bárbara dos Padrões e as amostras MM_3 e MM_9 do tipo Dressel-Lamboglia 11/14 e MM_17, MM_27 e MM_29 de Forma Indeterminada, do conjunto de Monte Molião.

b) Preparação das amostras

A preparação das amostras envolveu dois passos. O primeiro baseou-se na fragmentação das amostras em pedaços pequenos e posteriormente a pulverização, num almofariz de ágata, até se obter um pó fino. O segundo passo consistiu na digestão ácida das amostras, efetuada a quente, cujo procedimento se descreve de seguida.

- Processo de digestão

1º ciclo: pesaram-se aproximadamente 100 mg de cerâmica em pó fino, em frascos de PTFE (politetrafluoretileno) de 30 mL e de seguida efetuou-se uma adição sequencial de ácidos de qualidade *suprapur*: ácido fluorídrico (HF 47-51%, 2 mL) e ácido nítrico (HNO₃ 65%, 0,5 mL) e colocaram-se as amostras a digerir a uma temperatura de 150 °C durante 48 horas, com os frascos devidamente fechados. Procedeu-se posteriormente à concentração do digerido em frascos abertos, a 150 °C até evaporar praticamente todo o ácido presente.

2º ciclo: adicionaram-se 2 mL de água-régia [HCl/HNO₃ (3:1v/v)] e colocaram-se as amostras a digerir a uma temperatura de 140-150 °C durante 24h e com os frascos fechados. Repetiu-se então o processo de “secagem”, deixando evaporar a mistura acídica a 150 °C.

3º Ciclo: adicionaram-se 2 mL de HNO₃ (65%) e colocaram-se as amostras a digerir a uma temperatura de 140-150 °C durante 24h. Depois procedeu-se à evaporação do ácido, na qual se retirou a tampa dos frascos e deixou-se 150 °C até evaporar todo o solvente.

4º ciclo: por fim, adicionaram-se 1,6 mL de HNO₃ (65%) e 3mL de água Milli-Q® para homogeneizar as amostras e garantir a dissolução completa antes da análise via ICP-MS.

Juntamente com as amostras, foram digeridos dois materiais de referência certificados (AGV2 e W2a) com o objetivo de validar as análises e verificar possíveis *drifts* ocorridos durante as mesmas. Também foi realizado um branco de digestão.

Cada solução obtida no 4º ciclo foi transferida para balões volumétricos de PTFE de 50 mL, nos quais se fez o volume com água Milli-Q®. Desses 50 mL foram efetuadas duas diluições diferentes para cada amostra: diluiu-se 100 vezes para a análise de elementos maiores e diluiu-se 5 vezes para a análise de elementos menores e traço.

Para se proceder à quantificação dos elementos prepararam-se 12 soluções padrão (0; 0,5; 1; 5; 20; 50; 100; 200; 400; 800; 1600; 3200 ppb) a partir do padrão ICP-MS-68B-A da High-Purity Standards, para a construção de curvas de calibração.

c) Condições de análise

A análise multielementar, das cerâmicas e dos materiais de referência, foi realizada num ICP-MS 8800 com Triplo Quadrupolo da Agilent Technologies. As condições operacionais utilizadas encontram-se indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais utilizadas para análise por ICP-MS.

Tipo de nebulizador	micromist
Modo de análise	MS/MS
Plasma	
Radiofrequência	1550 W
<i>Sample Depth</i>	10 mm
Fluxo do gás de arraste (árgon)	1,1 mL/min
Isótopos utilizados para a quantificação	
NO GAS	³⁹ K, ⁴⁷ Ti, ¹³³ Cs, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁷⁸ Hf, ¹⁸² W, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th e ²³⁸ U
He (4 mL/min)	²³ Na, ²⁴ Mg, ²⁷ Al, ⁴⁵ Sc, ⁵¹ V, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷¹ Ga, ⁷² Ge, ⁸⁵ Rb, ⁸⁸ Sr, ⁸⁹ Y, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb, ¹¹⁸ Sn e ¹²¹ Sb
O₂ (0,5 mL/min)	³¹ P
NH₃ (1,5 mL/min)	⁴² Ca
Padrões internos utilizados	Ru, Rh e Ir

Efetuarão-se 3 réplicas para cada amostra e 11 réplicas das soluções 0 ppb e 200 ppb para calcular o limite de deteção (LD) e o limite de quantificação (LQ).

4.2.3. Análise mineralógica semi-quantitativa por Difração de Raios-X (XRD)

a) Seleção das amostras

A difração de raios-X de pós foi utilizada com o objetivo de analisar as fases mineralógicas das pastas cerâmicas das amostras de Santa Bárbara dos Padrões e da MM_3, MM_4, MM_6, MM_7, MM_9 de Monte Molião.

A micro-difração de raios-X (μ -XRD) foi utilizada com o objetivo de analisar as fases mineralógicas das pastas cerâmicas das amostras MM_1-2, MM_5, MM_8-MM_32 de Monte Molião e da camada cromática das amostras analisadas por XRF (MM_1, MM_2, MM_5, MM_8 e MM_20).

b) Preparação das amostras

A preparação das amostras para a realização da difração de raios-X de pós consistiu na fragmentação das amostras, em pedaços mais pequenos e posteriormente pulverização, num almofariz de ágata até se obter o pó fino. Para a análise, o pó é colocado num porta-amostras próprio para um difratómetro de raios-X. Tanto o almofariz e pilão, como o porta-amostras foram limpos e descontaminados com acetona e ácido clorídrico, respetivamente, sempre que se mudou de amostra.

Para a realização da μ -XRD não foi necessária a preparação de amostra.

c) Condições de análise

As análises por XRD de pós e μ -XRD foram ambas realizadas num difratómetro de raios-X Bruker AXS D8 DISCOVER com *design* DAVINCI, equipado com um conjunto de espelhos Göbel e um detetor LynxEye 1D. Para os estudos foi utilizada a radiação Cu K α ($\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$ e $\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$). Para a análise por micro-XRD foi utilizado um colimador de 0,3 mm de diâmetro. Os difratogramas foram recolhidos de 3° a $75^\circ 2\theta$, com incremento de $0,05^\circ 2\theta$, com um tempo em cada ponto de 1 s e com uma voltagem de 40 kV e intensidade de corrente de 40 mA.

4.2.4. Análise morfológica, química e mineralógica por Microscopia eletrónica de varrimento acoplada à espectroscopia dispersiva de raios-X (SEM-EDX)

a) Seleção das amostras

A SEM-EDX foi utilizada com o objetivo de analisar a pasta cerâmica das amostras SBP_2, SBP_12, SBP_18, SBP_19 e SBP_31 de Santa Bárbara dos Padrões e das amostras MM_1, MM_2, MM_10, MM_13 e MM_31 do conjunto de Monte Molião.

b) Condições de análise

A análise foi efetuada sobre uma fratura recente, pois é uma zona da pasta que, à partida, não se encontra com adulterações ocorridas enquanto os fragmentos se encontravam enterrados.

As análises foram realizadas num microscópio eletrónico de varrimento HITACHI S-3700N com um espectrómetro de raios-X por dispersão em energia Brüker XFlash 5010 *Silicon Drift Detector* (SDD) acoplado. Foi utilizado o modo de pressão variável com uma pressão de 40 Pa na câmara. A microanálise quantitativa é *standerless* (sem padrões). As imagens foram obtidas em modo de eletrões retrodifundidos e realizadas com aceleração de 20 kV e nas análises de EDX foi usada uma aceleração de 20 kV.

4.2.5. Identificação de compostos orgânicos por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS)

a) Seleção das amostras

Para a realização de análises por GC-MS foram selecionadas as amostras SBP_2, SBP_5, SBP_7, SBP_8, SBP_16 e SBP_19 do tipo “Pequenas-Laranja” e as amostras SBP_12, SBP_13 e SBP_20 do tipo Rio Tinto-Aljustrel do conjunto de Santa Bárbara dos Padrões. Do conjunto de Monte Molião selecionaram-se as amostras MM_3, MM_15, MM_19, MM_25 do tipo Dressel-Lamboglia 11/14 e as amostras MM_17, MM_23, MM_27, MM_28 e MM_29 de Forma Indeterminada.

b) Descontaminação do material

O material de vidro foi, em primeiro lugar, mergulhado numa solução de *Decon* 90 (1:9 v/v) e deixado a repousar *overnight*. Posteriormente foi escovado e enxaguado com água da torneira, com água Milli-Q® e por fim lavado com acetona. Embrulhou-se o material em papel de alumínio novo e colocado na mufla durante 6h a 600 °C, a calcinar. Por fim, lavou-se

o material com uma solução de HNO₃ (1M), água Milli-Q®, CHCl₃ e MeOH, e levado à estufada para secar.

O material de plástico e as folhas de alumínio foram descontaminados com uma solução de CHCl₃/MeOH (2:1 v/v).

c) Preparação da amostra

Em primeiro lugar efetuou-se a limpeza dos 20 fragmentos de cerâmicas, com uma ferramenta multifunções, de modo a remover restos de solo ou contaminação de lípidos devido a manuseamento ou a deposições durante o enterramento. Em seguida partiu-se cada um dos fragmentos em pedaços mais pequenos que foram posteriormente pulverizados, num almofariz de ágata, até se obter um pó fino. Tanto a ferramenta como o almofariz e o pilão foram descontaminados com uma solução de CHCl₃/MeOH (2:1 v/v), sempre que se mudou de amostra. De cada amostra foram transferidos aproximadamente 4 g do pó para dois tubos de centrífuga (2g em cada tubo).

d) Extração dos resíduos orgânicos e derivatização

A extração dos compostos orgânicos foi efetuada através de dois métodos:

Método 1: Aos tubos de centrífuga com o pó de cerâmica, adicionou-se 20 µL de *n*-tetratriacontano (1mg/mL). Em seguida, adicionaram-se 10 mL de uma solução de CHCl₃/MeOH (2:1, v/v) previamente preparada, taparam-se os tubos com papel de alumínio descontaminado e foram colocados no banho de ultrassons durante 15 minutos. Após a ultrassonificação, centrifugou-se durante 15 minutos a 2500 rpm. Posteriormente foi retirado o sobrenadante, com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur*, para um frasco vazio. Repetiu-se de novo todo o procedimento anterior (à exceção da adição do *n*-tetratriacontano) com o sólido remanescente no tubo de centrífuga. Por fim o extrato foi seco sob corrente de nitrogénio (N₂), utilizando como manta, areia quente. Para a obtenção do extrato lipídico total, começou-se por redissolver o extrato com 250 µL de CHCl₃/MeOH (2:1, v/v) (colocou-se no banho de ultrassons durante alguns segundos, de forma a facilitar a redissolução), e posteriormente recolheram-se 100 µL para um vial de GC e secou-se sob corrente de N₂. A amostra foi redissolvida com 50 µL de hexano e de seguida derivatizada com 50 µL de N-O-Bis-(trimetilsilil)- trifluoroacetamida com 1% de trimetilclorosilano (BSTFA-TMCS), no micro-ondas, durante 30 segundos na potência de 700 W. De forma a evaporar o excesso de BSTFA-TMCS, o extrato foi seco sob corrente de N₂. Para análise por GC-MS foi necessário dissolver o extrato com 50 µL de hexano.

Método 2: Aos tubos de centrífuga com o pó de cerâmica, adicionaram-se 20 µL de *n*-tetratriacontano (1mg/mL) e 5 mL de uma solução de H₂SO₄/MeOH (2%, v/v) previamente preparada, e posteriormente colocados em banho de parafina a 70 °C durante 2h, sob agitação magnética. O pH foi verificado para confirmar a acidez da solução (pH <3). O extrato foi centrifugado durante 10 minutos a 2500 rpm. O sobrenadante foi retirado para um novo frasco de vidro (frasco II) e adicionaram-se 2 mL de água Ultrapura Milli-Q®. Aos tubos contendo o resíduo de cerâmica, adicionaram-se 3 mL de hexano e posteriormente colocados na centrífuga durante 5 minutos a 2500 rpm. Retirou-se o sobrenadante para os frascos II e levou-se a um agitador tipo *Vortex*. Este procedimento foi repetido três vezes. A fração de hexano, que se encontrava separada da fração aquosa, foi removida para outro frasco de vidro (frasco III). À solução remanescente H₂SO₄/MeOH/H₂O (frasco II) adicionaram-se 2 mL de hexano e posteriormente agitada no agitador tipo *Vortex*. Este procedimento foi repetido duas vezes. O sobrenadante no frasco III foi evaporado sob corrente de N₂. Redissolveu-se o extrato seco com 250 µL de hexano, recolheram-se 100 µL para um vial de GC e secou-se sob corrente de N₂. A derivatização foi realizada da mesma forma que no método 1.

e) Condições de análise

As análises por cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa foram realizadas num cromatógrafo gasoso Shimadzu GC2010 com um espectrômetro de massa GCMSQP2010Plus acoplado.

Utilizou-se uma coluna capilar Phenomenex Zebron ZB-5HT (com 15m de comprimento, 0,25mm de diâmetro e 0,10 µm de espessura de filme). Injetou-se 1 µL de amostra no GC, no modo *splitless* a uma temperatura de 250 °C. O hélio foi usado como gás de arraste com um fluxo de 1,5 mL/min.

A ionização por impacto eletrônico foi operada com a energia de ionização 70 ev e a uma temperatura de 240 °C. A temperatura de interface foi de 280 °C.

Para a análise das amostras extraídas pelo método 1, estabeleceu-se que a temperatura inicial do forno da coluna seria definida e mantida a 50 °C durante 2 minutos, ao qual se segue uma rampa de aquecimento de 10 °C /minuto até aos 300 °C. Esta temperatura foi mantida constante durante 5 minutos e, em seguida, aumentou até aos 400 °C a 10 °C /minuto e mantida durante 5 minutos. O tempo total de análise foi de 47 minutos.

Para a análise das amostras extraídas pelo método 2, estabeleceu-se que a temperatura inicial do forno da coluna seria definida e mantida a 50 °C durante 2 minutos, ao qual se segue uma rampa de aquecimento de 5 °C /minuto até aos 300 °C. Esta temperatura foi mantida constante durante 10 minutos. O tempo total de análise foi de 62 minutos.

Nas tabelas seguintes estão indicadas as técnicas que foram utilizadas no estudo das amostras.

- Resumo das análises realizadas à pasta cerâmica

Tabela 2. Tabela resumo com a indicação das técnicas utilizadas para o estudo da pasta cerâmica das amostras de Santa Bárbara dos Padrões. conv. — difração de raios-X de pós

	XRF	ICP-MS	XRD	SEM-EDX	GC-MS
SBP_2	x	-	conv.	x	x
SBP_3	x	-	conv.	-	-
SBP_4	x	-	conv.	-	-
SBP_5	x	-	conv.	-	x
SBP_6	x	-	conv.	-	-
SBP_7	x	x	conv.	-	x
SBP_8	x	x	conv.	-	x
SBP_9	x	-	conv.	-	-
SBP_10	x	-	conv.	-	-
SBP_12	x	-	conv.	x	x
SBP_13	x	x	conv.	-	x
SBP_16	x	-	conv.	-	x
SBP_17	x	-	conv.	-	-
SBP_18	x	-	conv.	x	-
SBP_19	x	x	conv.	x	x
SBP_20	x	-	conv.	-	x
SBP_21	x	-	conv.	-	-
SBP_22	x	x	conv.	-	-
SBP_26	x	-	conv.	-	-
SBP_27	x	x	conv.	-	-
SBP_28	x	-	conv.	-	-
SBP_29	x	-	conv.	x	-
SBP_31	x	x	conv.	-	-

Tabela 3. Tabela resumo com a indicação das técnicas utilizadas para o estudo da pasta cerâmicas das amostras de Monte Molião. conv. -- difração de raios-X de pós; μ -XRD - micro-difração de raios-X

	XRF	ICP-MS	XRD	SEM-EDX	GC-MS
MM_1	x	-	μ -XRD	x	-
MM_2	x	-	μ -XRD	x	-
MM_3	x	x	conv.	-	x
MM_4	x	-	conv.	-	-
MM_5	x	-	μ -XRD	-	-
MM_6	x	-	conv.	-	-
MM_7	x	-	conv.	-	x
MM_8	x	-	μ -XRD	-	-

Tabela 4. Continuação da Tabela 3.

	XRF	ICP-MS	XRD	SEM-EDX	GC-MS
MM_9	x	x	conv.	-	-
MM_10	x	-	μ -XRD	x	-
MM_11	x	-	μ -XRD	-	-
MM_12	x	-	μ -XRD	-	-
MM_13	x	-	μ -XRD	-	-
MM_14	x	-	μ -XRD	-	-
MM_15	x	-	μ -XRD	-	x
MM_16	x	-	μ -XRD	-	-
MM_17	x	x	μ -XRD	-	x
MM_18	x	-	μ -XRD	-	-
MM_19	x	-	μ -XRD	-	x
MM_20	x	-	μ -XRD	-	-
MM_21	x	-	μ -XRD	-	-
MM_22	x	-	μ -XRD	-	-
MM_23	x	-	μ -XRD	-	x
MM_24	x	-	μ -XRD	-	-
MM_25	x	-	μ -XRD	-	x
MM_26	x	-	μ -XRD	-	-
MM_27	x	x	μ -XRD	-	x
MM_28	x	-	μ -XRD	-	x
MM_29	x	x	μ -XRD	-	x
MM_30	x	-	μ -XRD	-	-
MM_31	x	-	μ -XRD	-	-
MM_32	x	-	μ -XRD	-	-

- Resumo das análises às camadas cromáticas

Tabela 5. Tabela resumo com a indicação das técnicas utilizadas para o estudo das camadas cromáticas das amostras de Monte Molião. μ -XRD - micro-difração de raios-X

	XRF	XRD
MM_1	x	μ -XRD
MM_2	x	μ -XRD
MM_5	x	μ -XRD
MM_8	x	μ -XRD
MM_20	x	μ -XRD

5. Apresentação e discussão dos resultados

5.1. Amostras arqueológicas – informação arqueológica e características macroscópicas

A informação arqueológica (cronologia, forma, série, e ainda a possível proveniência) das amostras de Santa Bárbara dos Padrões e de Monte Molião encontram-se nas tabelas 6 e 8, respetivamente. As características macroscópicas (tonalidade, frequência de elementos não-plástico, camada cromática e decoração) das amostras de Santa Bárbara dos Padrões encontram-se na tabela 7 e as características macroscópicas das amostras de Monte Molião encontram-se nas tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 6. Informação arqueológica dos fragmentos de lucernas de Santa Bárbara dos Padrões.

Amostras	Cronologia	Forma	Série	Possível proveniência
SBP_2; SBP_3; SBP_4; SBP_5; SBP_6; SBP_7; SBP_8; SBP_9; SBP_10	1ª metade do séc. II d.C.	“ Pequenas-Laranja ”	Disco	Lusitânia
SBP_12; SBP_13	Séc. II – III d.C.	Rio Tinto-Aljustrel	Volutas	Bética
SBP_16; SBP_17; SBP_18; SBP_19	1ª metade do séc. II d.C.	“ Pequenas-Laranja ”	Disco	Lusitânia
SBP_20; SBP_21; SBP_22; SBP_26; SBP_27; SBP_28; SBP_29; SBP_31	Séc. II – III d.C.	Rio Tinto-Aljustrel	Volutas	Bética

Tabela 7. Características macroscópicas das amostras de Santa Bárbara dos Padrões, nomeadamente, tonalidade das pastas, frequência de elementos não-plásticos, camada cromática (C.C.) e decoração.

“Pequenas-Laranja”			
Amostras	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C./decoração
SBP_2	Laranja, homogénea	Não observados	Não
SBP_3; SBP_4; SBP_5; SBP_6; SBP_7; SBP_8; SBP_9; SBP_10; SBP_16; SBP_17; SBP_18; SBP_19	Laranja, homogénea	Poucos e pequenos, distinguindo-se uns nódulos brancos	Não
Rio Tinto-Aljustrel			
Amostras	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C./decoração
SBP_12; SBP_13	Bege alaranjada, homogénea	Vestígios de nódulos brancos	Não
SBP_20	Branca, homogénea	Poucos e pequenos	Não
SBP_21	Bege no exterior e rosada no interior	Poucos e pequenos	Não
SBP_22	Bege e rosada na asa	Poucos e pequenos	Não
SBP_26	Bege, homogénea	Poucos e pequenos	Não
SBP_27	Bege no exterior e rosada no interior	Poucos e pequenos	Não
SBP_28	Branca no exterior e rosada no interior	Poucos e pequenos	Não
SBP_29	Branca, homogénea	Poucos e pequenos	Não
SBP_31	Branca no exterior e rosada no interior	Poucos e pequenos	Não

Tabela 8. Informação arqueológica dos fragmentos de lucernas de Monte Molião.

Amostras	Cronologia	Forma	Série	Possível proveniência
MM_1	2ª metade do séc. I d.C.	D-L 11	Volutas	Bética Costeira
MM_2	2ª metade do séc. I d.C.	T-A	Volutas	Mérida ou Sul da P.I
MM_3	2ª metade do séc. I d.C.	D-L 11/14	Volutas	Bética Costeira
MM_4	Ind.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_5	Séc. 20 a.C. – 25 d.C.	D-L 9a	Volutas	Bética Costeira
MM_6	Ind.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_7	Séc. II -III d.C.	R-A	Volutas	Bética
MM_8	2ª metade do séc. I d.C.	D-L 11	Volutas	Bética Costeira
MM_9	2ª metade do séc. I d.C.	D-L 11/14	Volutas	Bética Costeira
MM_10	Final do séc. I a.C.	D-L 3a	Tardo-republicana	Bética Costeira
MM_11	2ª metade do séc. I d.C.	D-L 11/14	Volutas	Bética Costeira
MM_12	2ª metade do séc. I d.C.	T-A	Volutas	Bética, Andújar
MM_13	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Ind.
MM_14	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_15	2ª metade do séc. I d.C.	D-L 11/14	Volutas	Bética Costeira
MM_16	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_17	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_18	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_19	2ª metade do séc. I d.C.	D-L 11/14	Volutas	Bética Costeira
MM_20	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_21	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_22	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_23	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_24	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_25	2ª metade do séc. I d.C.	D-L 11/14	Volutas	Bética Costeira
MM_26	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_27	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_28	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_29	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_30	Séc. I-II d.C.	Ind.	Ind.	Bética Costeira
MM_31	Séc. I d.C.	D-L 5	Canal	Indeterminada
MM_32	Séc. I d.C.	D-L 5	Canal	Itálica

Legenda: D-L Dressel-Lamboglia; T-A – Tipo Andújar; R-A – Rio Tinto-Aljustrel; Ind. – Indeterminada

Tabela 9. Características macroscópicas das amostras de Monte Molião, nomeadamente, tonalidade das pastas, frequência de elementos não-plásticos, camada cromática (C.C.) e decoração.

Dressel-Lamboglia 3a				
Amostra	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C.	Decoração
MM_10	Acastanhada clara	Poucos e pequenos	Vermelha alaranjada	Não
Dressel-Lamboglia 5				
Amostra	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C.	Decoração
MM_31	Bege, homogénea	Poucos e pequenos	Fina laranja	Não
MM_32	Cor tijolo, homogénea	Poucos	Fina negra acinzentada	Não

Tabela 10. Continuação da Tabela 9.

Dressel-Lamboglia 9a				
Amostra	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C.	Decoração
MM_5	Bege, homogénea	Poucos e pequenos	Vermelha alaranjada	Não
Dressel-Lamboglia 11				
Amostra	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C.	Decoração
MM_1	Bege acastanhada clara, homogénea	Poucos	Fina laranja avermelhada	Sim
MM_8	Bege, homogénea	Poucos e pequenos	Fina castanha escura	Sim
Dressel-Lamboglia 11/14				
Amostra	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C.	Decoração
MM_3	Bege acastanhada, homogénea	Poucos e pequenos	Laranja acastanhada	Não
MM_9	Bege alaranjada, homogénea	Poucos e pequenos	Não	Não
MM_11	Bege, homogénea	Poucos	Laranja avermelhada	Não
MM_15	Bege, homogénea	Poucos	Negra	Não
MM_19	Bege acastanhada clara, homogénea	Poucos	Não	Não
MM_25	Bege, homogénea	Poucos e pequenos	Laranja	Não
Tipo Andújar				
Amostra	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C.	Decoração
MM_2	Laranja vermelhada, homogénea	Abundantes, pequenos e médios	Fina esbranquiçada	Não
MM_12	Acastanhada clara, homogénea	Poucos e pequenos	Espessa negra	Sim
Rio Tinto-Aljustrel				
Amostra	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C.	Decoração
MM_7	Bege acastanhada, homogénea	Poucos e pequenos	Não	Não
Forma indeterminada				
Amostra	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C.	Decoração
MM_4	Bege, homogénea	Poucos e pequenos	Espessa castanha escura	Não
MM_6	Bege acastanhada, homogénea	Não observados	Laranja	Não
MM_13	Acastanhada, homogénea	Alguns mas pequenos	Laranja avermelhada	Não
MM_14	Bege acastanhada, homogénea	Poucos e pequenos	Negra	Não
MM_16	Bege acastanhada clara, homogénea	Poucos e pequenos	Laranja	Não
MM_17	Bege escura, homogénea	Poucos e pequenos	Não	Não
MM_18	Bege amarelada, homogénea	Poucos e pequenos	Laranja	Não

Tabela 1. Continuação da Tabela 10.

Forma indeterminada				
Amostra	Tonalidade da pasta	Elementos não-plásticos	C.C.	Decoração
MM_20	Bege alaranjada, homogénea	Poucos e pequenos	Varia entre laranja avermelhada e negra	Não
MM_21	Bege, homogénea	Poucos e pequenos	Alaranjada	Não
MM_22	Bege, homogénea	Poucos e pequenos	Não	Não
MM_23	Bege, homogénea	Poucos e pequenos	Negra	Não
MM_24	Bege acastanhada clara, homogénea	Poucos e pequenos	Alaranjada	Não
MM_26	Alaranjada, homogénea	Poucos e pequenos	Laranja avermelhada	Não
MM_27	Bege acastanhada clara, homogénea	Poucos e pequenos	Não	Não
MM_28	Bege, homogénea	Não observados	Laranja avermelhada	Não
MM_29	Bege alaranjada	Não observados	Não	Não
MM_30	Bege castanha clara, homogénea	Poucos e pequenos	Castanha escura	Não

5.2. Tecnologia de fabrico e possível proveniência das lucernas romanas

5.2.1. Análises realizadas à pasta

5.2.1.1. Análise elementar por Fluorescência de Raios-X (XRF) por dispersão em energia

Por XRF, realizou-se a análise química qualitativa da pasta de todas as lucernas. Identificaram-se os seguintes elementos: silício (Si), cálcio (Ca), alumínio (Al), ferro (Fe), potássio (K), titânio (Ti), manganês (Mn), estrôncio (Sr), zircónio (Zr), zinco (Zn), níquel (Ni), gálio (Ga), germânio (Ge), arsénio (As), nióbio (Nb), chumbo (Pb), cobre (Cu), fósforo (P) e rubídio (Rb), fósforo (P), tório (Th). A área de cada pico foi normalizada pela área dos picos do ródio de forma a minimizar os efeitos de matriz. Os resultados estão apresentados nas Tabela C.1, Tabela C.2 e Tabela C.3 do ANEXO C.

Com o objetivo de se identificar e construir grupos de cerâmicas com composição química semelhante, os resultados foram expressos em gráficos de dispersão. Foram selecionados os elementos maioritários que apresentam maior discriminação entre as amostras.

O gráfico Si vs Ca (Figura 16) mostra a relação entre as amostras dos dois sítios arqueológicos. Em relação ao teor de cálcio, as SBP_12, SBP_13 separa-se das restantes lucernas do tipo Rio Tinto-Aljustrel, e a MM_32 separa-se de todas as lucernas de Monte Molião. Juntamente, com as lucernas do tipo “Pequenas-Laranja”, as SBP_12, SBP_13 e a MM_32, contêm menor quantidade de cálcio. Por sua vez, as lucernas MM_5, MM_11, MM_12 e a MM_24 destacam-se por apresentar maior

quantidade de cálcio. A presença de elevada quantidade de cálcio indica a presença de uma fase mineral rica em cálcio na matéria-prima, como a calcite. Em relação à quantidade de silício, o conjunto não difere muito entre si.

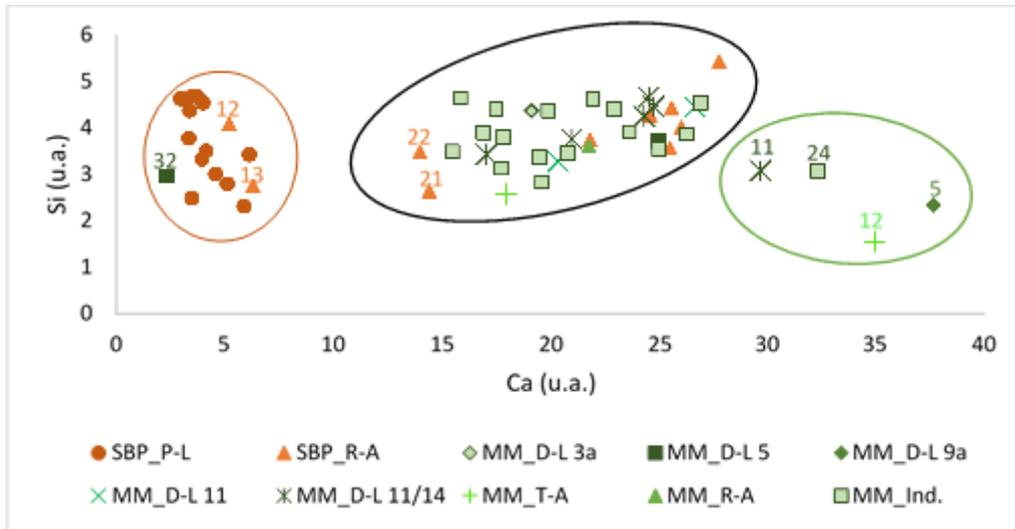


Figura 16. Gráfico de dispersão Si vs Ca. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. Legenda: SBP: Santa Bárbara dos Padrões; P-L: Pequenas-Laranja; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; MM: Monte Molião; D_L: Dressel-Lamboglia; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; T-A: Tipo Andújar; Ind.: Forma indeterminada.

Assim, é possível definir três grupos composicionais:

- o grupo nº 1 é constituído pelas lucernas do tipo “Pequenas-Laranja”, SBP_12 e SBP_13 e a MM_32;
- o grupo nº 2 é constituído pela MM_5, MM_11, MM_12 e MM_24;
- o grupo nº 3 é constituído pela SBP_20-22, SBP_26-29, SBP_31, MM_1-4, MM_6-10, MM_13-31.

Devido ao alto teor em cálcio, pode-se afirmar que as lucernas dos grupos nº 2 e nº 3 foram manufaturadas com matérias-primas ricas em componentes carbonatadas (i.e. margas).

O gráfico Al vs Fe (Figura 17) indica que as lucernas MM_2, MM_3, MM_5, MM_11, MM_12 e MM_24 apresentam menor quantidade de ferro e a MM_32 é a lucerna que apresenta maior quantidade de ferro. A razão para que a MM_32 conter um maior teor de ferro, em relação às restantes lucernas pode estar na presença de um aglomerado de óxidos de ferro, que poderá ser verificado através de análise de difração de raios-X.

Em relação à quantidade de alumínio, o gráfico da Figura 17 mostra que o conjunto não difere muito entre si. Quantidades de silício e alumínio semelhantes entre as amostras indicam quantidades semelhantes de minerais das argilas.

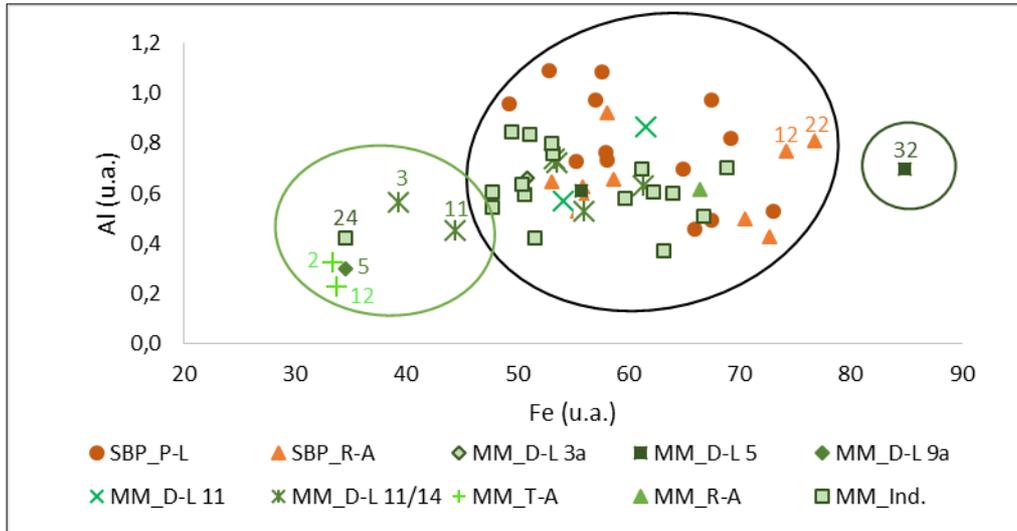


Figura 17. Gráfico de dispersão Al vs Fe. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. Legenda: SBP: Santa Bárbara dos Padrões; P-L: Pequenas-Laranja; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; MM: Monte Molião; D_L: Dressel-Lamboglia; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; T-A: Tipo Andújar; Ind.: Forma indeterminada.

Depois de identificados os grupos, de acordo com a sua composição em Si-Al-Ca-Fe, aplicaram-se, também em gráficos de dispersão, outros elementos que podem mais eficazmente revelar as diferenças entre, e dentro, dos grupos definidos.

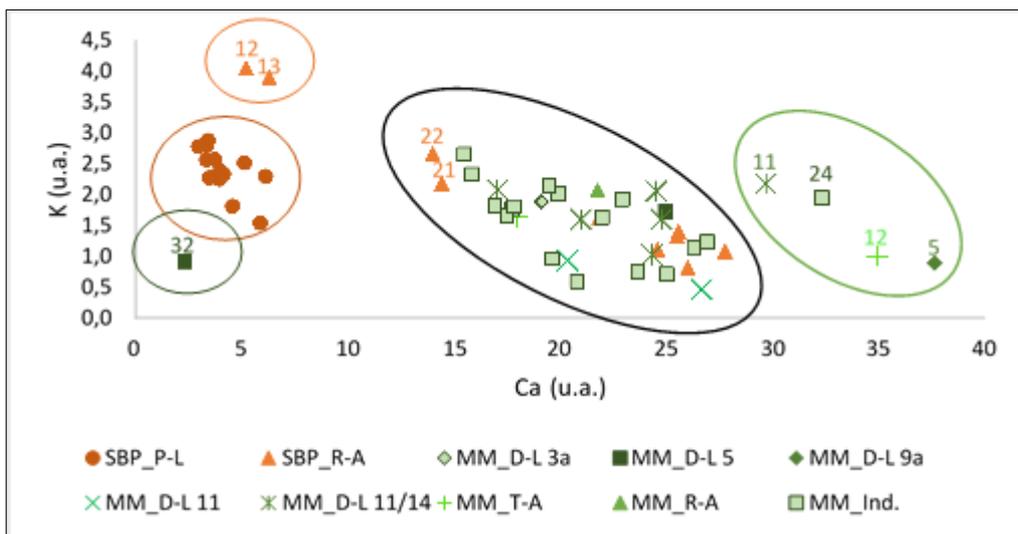


Figura 18. Gráfico de dispersão K vs Ca. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. Legenda: SBP: Santa Bárbara dos Padrões; P-L: Pequenas-Laranja; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; MM: Monte Molião; D_L: Dressel-Lamboglia; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; T-A: Tipo Andújar; Ind.: Forma indeterminada.

O gráfico K vs Ca (Figura 18) mostra que, em termos de teor em potássio, as lucernas SBP_12 e SBP_13 apresentam maior quantidade e a MM_32 apresenta menor quantidade. Assim, o grupo nº 1, o grupo de lucernas com menor teor em cálcio (MM_32, SBP_12, SBP_13 e SBP_Pequenas-Laranja), subdivide-se em três. A diferença no teor em potássio pode estar relacionada com a natureza das argilas ou com a adição de materiais não-plásticos (e.g feldspatos).

O gráfico Sr vs Ca (Figura 19) mostra que, em termos de teor em estrôncio, as lucernas SBP_12, SBP_21 e SBP_22 apresentam maior quantidade e a MM_32, menor quantidade.

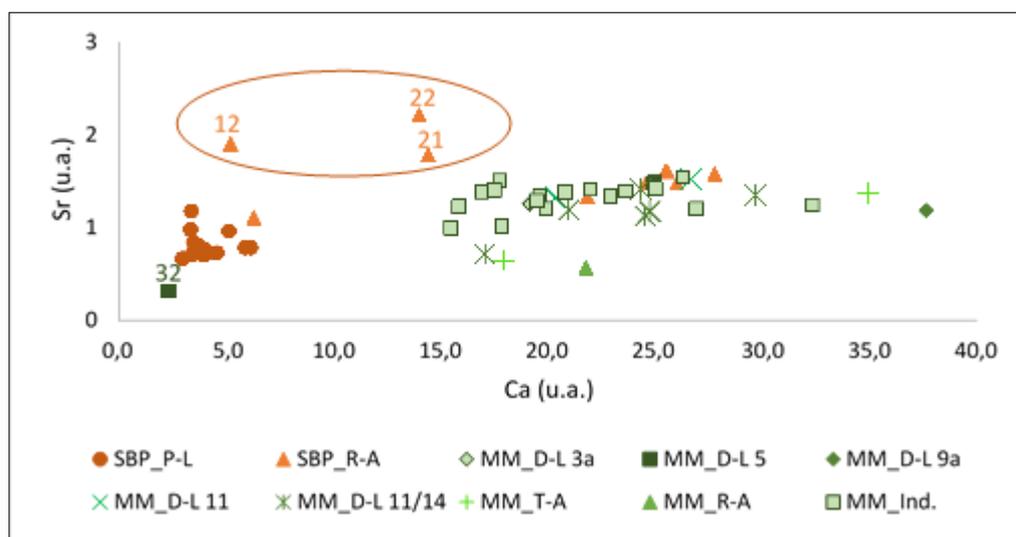


Figura 19. Gráfico de dispersão Sr vs Ca. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. Legenda: SBP: Santa Bárbara dos Padrões; P-L: Pequenas-Laranja; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; MM: Monte Molião; D_L: Dressel-Lamboglia; R-A: Rio Tinto-Aljustrel; T-A: Tipo Andújar; Ind.: Forma indeterminada.

5.2.1.2. Análise elementar por Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

A caracterização da proveniência com base exclusiva nos elementos maiores é difícil porque estes são significativamente redistribuídos durante os processos sedimentares e porque as fontes podem ser semelhantes na sua composição ou resultar de misturas que estes elementos não permitem decompor. Torna-se, então, necessário recorrer a certos elementos traço com características particulares que podem dar informação pertinente.

Para a realização de análises por ICP-MS foram escolhidas as amostras com base na composição química por XRF. Procurou-se escolher pelo menos três amostras que representassem cada grupo de cerâmicas com composição química semelhante. Essas diferenças traduzem-se essencialmente na presença ou ausência de carbonatos e feldspato potássico. O número de amostras selecionadas teve que ser relativamente limitado face à grande quantidade de amostras estudadas e tendo

em conta as condicionantes (tempo, disponibilidade de equipamento, amostras que podiam ser destruídas). Assim, do conjunto de Santa Bárbara dos Padrões foram selecionadas as amostras SBP_7, SBP_8 e SBP_19 do tipo “Pequenas-Laranja”, SBP_13, SBP_22, SBP_27 e SBP_31 do tipo Rio Tinto-Aljustrel, e do conjunto de Monte Molião foram selecionadas as amostras MM_3 e MM_9 do tipo Dressel-Lamboglia 11/14 e MM_17, MM_27 e MM_29 de Forma Indeterminada.

O ICP-MS permitiu a obtenção do teor de 45 elementos nomeadamente, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Pb, Bi, Th, U, Na, Sc, V, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Sb, Ni, Cu, Zn, K, Ti, Mg, Al, Mn, Fe, P e Ca. As concentrações dos elementos Al, Ca, Fe, K, P, Mg, Na, Ti e Mn são apresentadas em % de massa de óxido (m/m). E as percentagens dos elementos menores e traço são apresentadas em ppm. Os dados estão apresentados nas tabelas D.1 e D.2 do ANEXO D.

Os limites de deteção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados segundo as equações (1) e (2), respetivamente. O LD e o LQ, calculados para cada elemento, encontram-se identificados na tabela D.3 do ANEXO D.

$$(1) LD = 3\sigma \left(\frac{C_1 - C_0}{I_1 - I_0} \right) \quad (2) LQ = 10 \times LD$$

Na equação (1), “3” é o fator de confiança, “ σ ” representa o desvio padrão de 11 leituras do branco da curva de calibração, C_1 é a concentração solução padrão mais elevada (200), C_0 é a concentração do branco da curva de calibração (0), “ I_1 ” é a média da intensidade da solução padrão mais elevada da curva de calibração (em cps) e “ I_0 ” é a média da intensidade do branco da curva de calibração (em cps).

Tendo em conta o elevado número de elementos que foram quantificados neste estudo, para a escolha dos elementos apresentam maior discriminação entre as amostras, elaboraram-se gráficos de barras 3D. Como os valores das concentrações elementares têm ordem de grandeza diferente, os elementos foram divididos em três gráficos para uma melhor visualização.

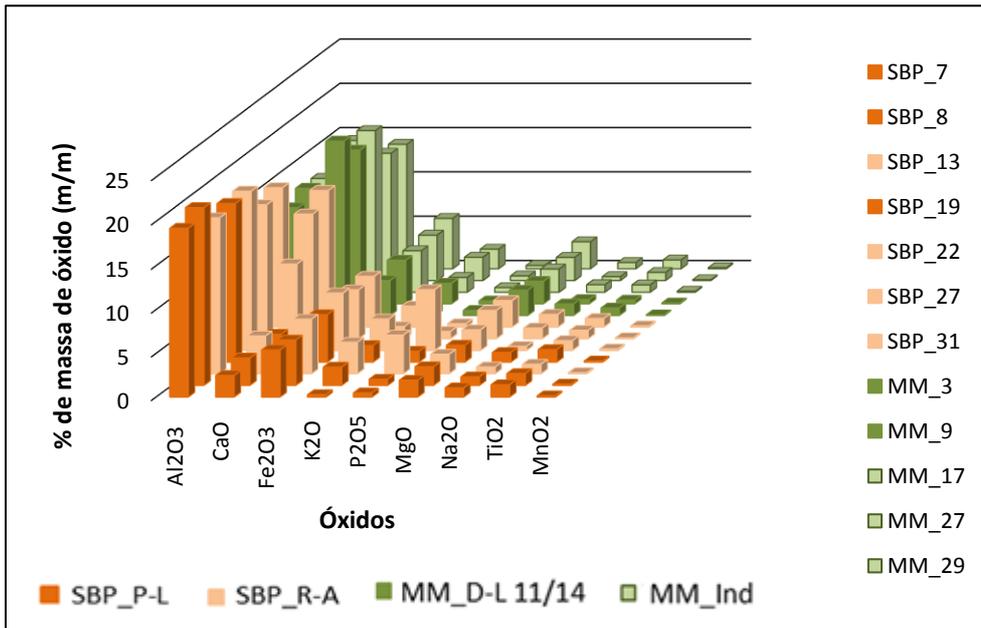


Figura 20. Gráficos de barras 3D mostrando a variação composicional de elementos maiores e menores nas amostras estudadas. Legenda: SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.

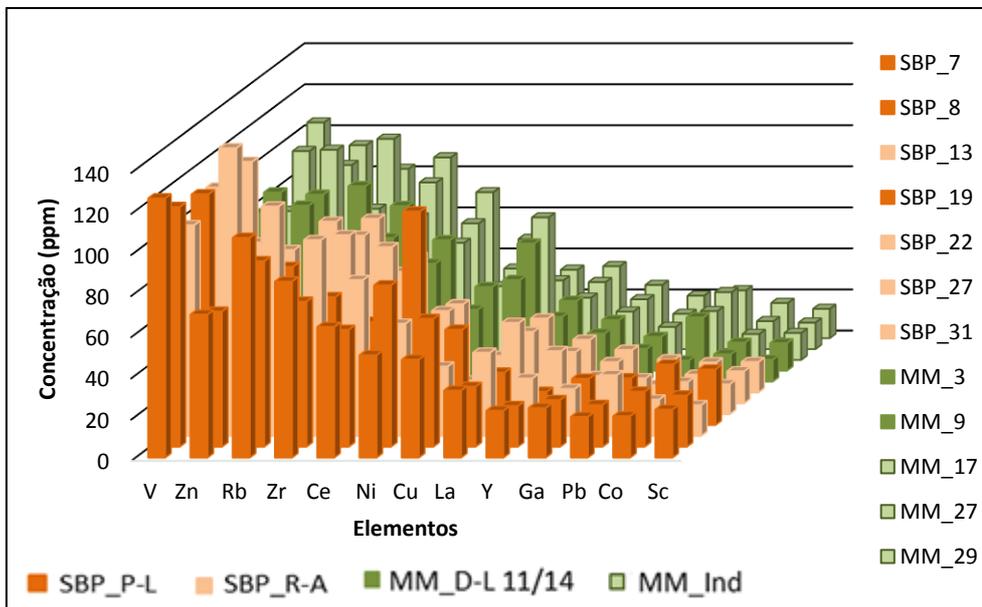


Figura 21. Gráficos de barras 3D mostrando a variação composicional de alguns elementos traço nas amostras estudadas. Legenda: SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.

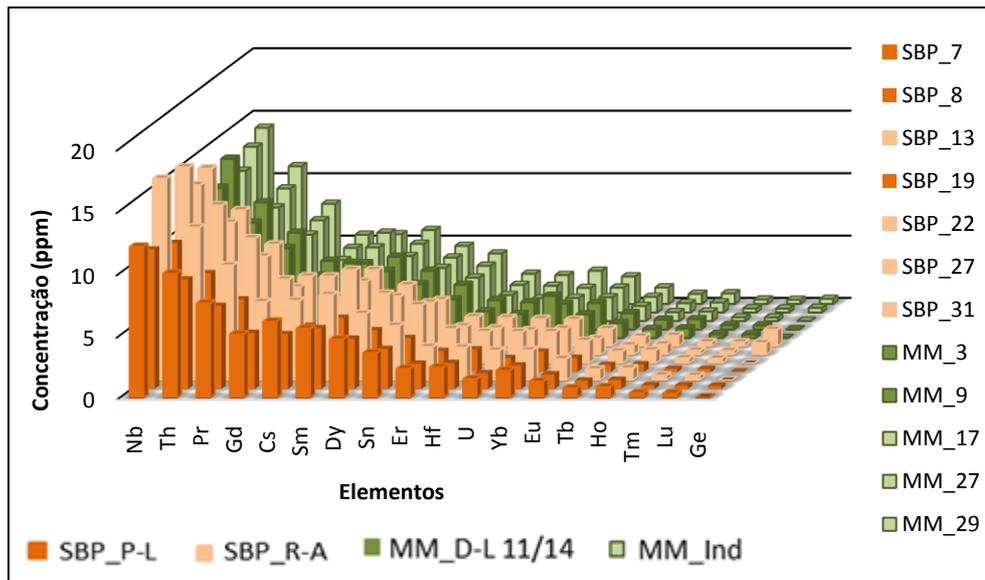


Figura 22. Gráficos de barras 3D mostrando a variação composicional de alguns elementos traço (em ppm), nas amostras estudadas. Legenda: SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.

De forma a facilitar a discussão e para a identificação e construção de grupos de cerâmica com composição química semelhante, foram elaborados gráficos de dispersão com elementos que apresentam maior discriminação entre as amostras. Os gráficos de dispersão encontram-se na Figura 24. Foi usada a mesma simbologia e cores correspondentes às tipologias e aos sítios arqueológicos, respetivamente, já estabelecidas na análise por XRF.

As lucernas SBP_7, SBP_8, SBP_19 do tipo “Pequenas-Laranja” caracterizam-se por apresentar menor concentração de Ca e maior teor de Ti, Al e V, que são elementos associados a argilas e ao mineral ilmenite (FeTiO_3). A ilmenite é um óxido natural encontrado em rochas sedimentares e ígneas, especialmente gabros. Outros possíveis minerais hospedeiros do Ti e V são as piroxenas, anfíbolos e micas. Estas lucernas também são mais enriquecidas em Sc e Co que são elementos traço normalmente presentes em minerais ferromagnesianos.

As lucernas SBP_13 e SBP_22 do tipo Rio Tinto-Aljustrel são mais enriquecidas em Zr, Th e Hf e La que são elementos que se encontram ligados à estrutura do mineral zircão (ZrSiO_4). Este silicato encontra-se presente em muitas rochas ígneas (como produto primário da cristalização), rochas metamórficas e nas rochas sedimentares (como grãos detríticos). As lucernas SBP_13 e SBP_22 também apresentam maior teor em Ba e K, que se inserem normalmente nos minerais feldspato potássico e micas. Em geral, as rochas graníticas (félsicas) e as argilas apresentam teores mais elevados de Ba e K.

As lucernas SBP_22, SBP_27, SBP_31, MM_3, MM_9, MM_17, MM_27, MM_29, apresentam maior Sr, CaO, MgO, elementos que têm incorporação preferencial nos calcários (na calcite e na dolomite) e nas fases formadas no forno (e.g. dióxido) por destruição dos minerais anteriores.

As lucernas SBP_7, SBP_13, MM_17 e MM_27 são enriquecidas em Rb e Cs e as lucernas MM_3 e SBP_27 também são enriquecidas em Cs, mas pobres em Rb. Os elementos Rb e Cs são facilmente fixados pelas argilas, substituindo o K.

A concentração das terras raras são geralmente normalizadas para os valores médios de uma argila, mas também se podem usar os valores condríticos. Neste trabalho a concentração das terras raras foi normalizada com os valores calculados pela *Post Archean Australian Shale* (PAAS) (Piper e Bau, 2013). Os dados estão apresentados na tabela D.4 do ANEXO D.

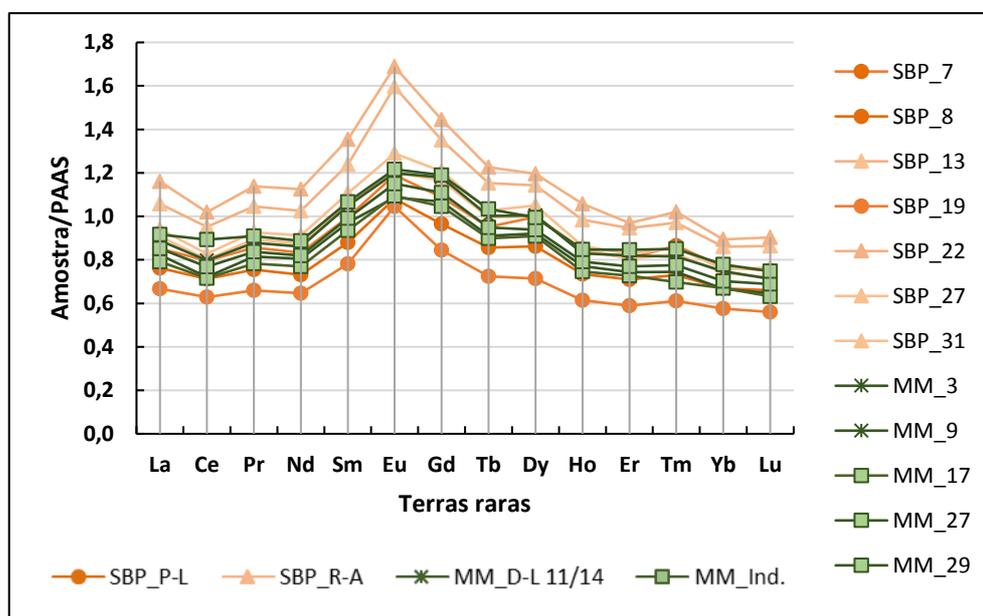


Figura 23. Concentração das terras raras normalizada por PAAS (Piper & Bau, 2013).

Legenda: SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.

Os diagramas de terras raras, na Figura 23, mostram um padrão muito semelhante ao PAAS, com assinalável enriquecimento em Eu e em terras raras de massa intermédia.

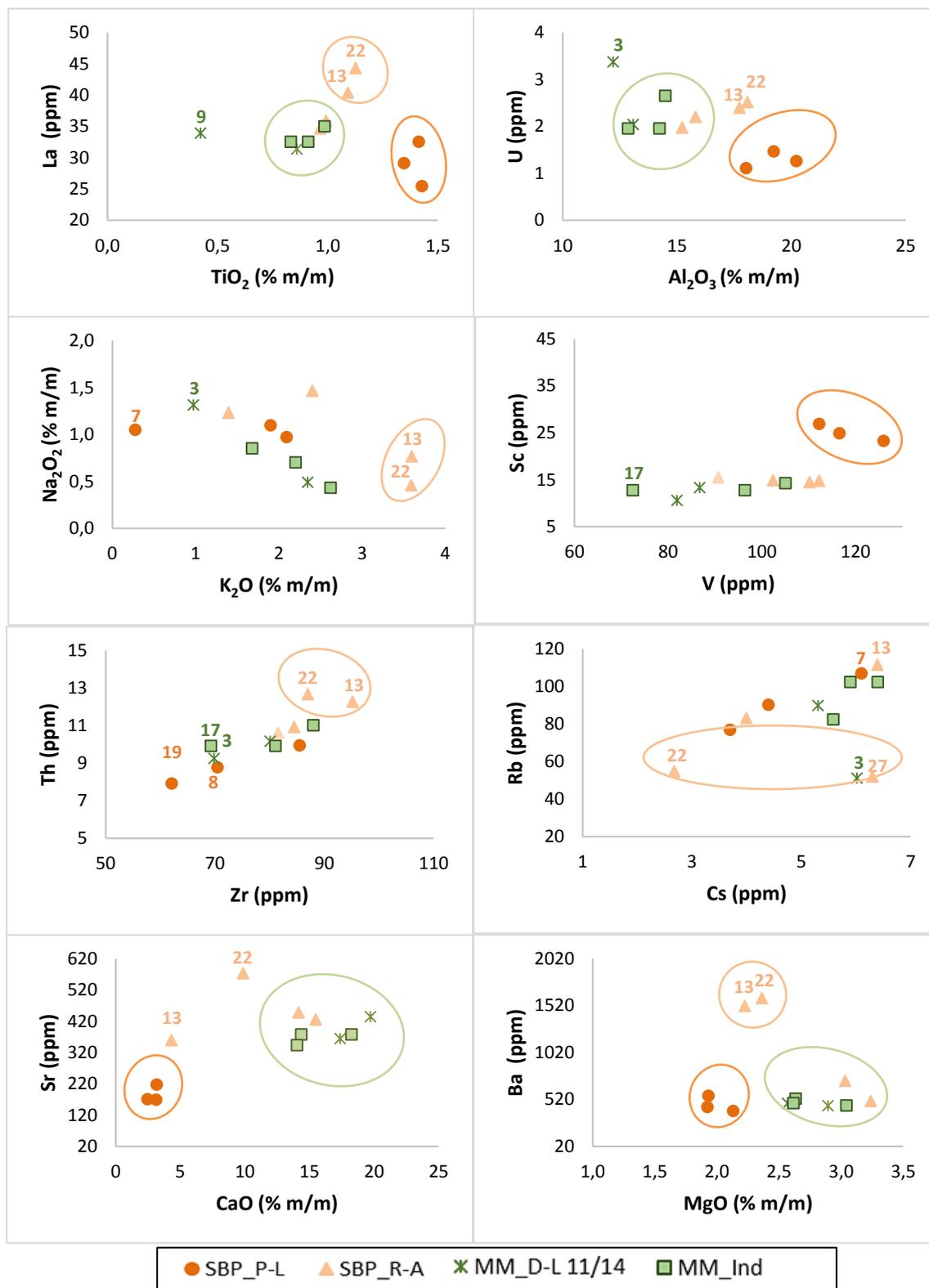


Figura 24. Gráfico de dispersão. Os grupos de amostras que se separaram de acordo com as suas diferenças composicionais estão isolados graficamente. **Legenda:** SBP_P-L: lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões; SBP_R-A: lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões; MM_D-L 11/14: lucernas Dressel-Lamboglia 11/14 de Monte Molião; MM_Ind.: lucernas de forma indeterminada de Monte Molião.

5.2.1.3. Análise mineralógica semi-quantitativa por Difração de Raios-X (XRD)

O principal objetivo desta técnica é a identificação e semi-quantificação das fases mineralógicas.

A análise dos difratogramas, ou seja, a interpretação e identificação das fases cristalinas, foi feita no Software EVA da Bruker, recorrendo à base de dados PDF da *International Centre for Diffraction Data*.

A semi-quantificação das espécies minerais presentes numa amostra baseia-se na relação direta entre as intensidades dos máximos de difração específicos de cada mineral e os seus teores (Trindade, 2007). A semi-quantificação foi realizada sobre os difratogramas depois de se ter identificado as fases mineralógicas presentes, empregando o método da Razão das Intensidades de Referência (RIR), pela utilização das intensidades relativas de uma determinada fase mineralógica em relação a uma outra fase padrão comum (Jenkins e Snyder, 1996).

As fichas PDF das fases mineralógicas identificadas, para semi-quantificação, nas lucernas estudadas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Fases mineralógicas identificadas nas lucernas estudadas; designação das fichas escolhidas; acrónimos utilizados ao longo do texto, alguns correspondem aos grupos minerais e não à fase.

Fases mineralógicas	Designação das fichas PDF	Acrónimos
Albite	PDF 41-1480	Pl
Analcite	PDF 74-2218	Anl
Anortite	PDF 41-1481	Pl
Calcite	PDF 72-1652	Cal
Diópsido	PDF 75-1092	Px
Dolomite	PDF 71-1662	Dol
Espinel	PDF 77-0435	Sp
Gehlenite	PDF 72-2128	Ghl
Goethite	PDF 29-0713	Gt
Hematite	PDF 87-1166	Hem
Horneblenda magnésiana	PDF 20-0481	Anf
Moscovite	PDF 70-1869	M
Mulite	PDF 83-1881	Mu
Ortoclase	PDF 86-0437	F-K
Quartzo	PDF 85-0504	Qtz

a) Lucernas de Santa Bárbara dos Padrões (SBP)

O grupo de lucernas de Santa Bárbara dos padrões, “Pequenas-Laranja” e Rio Tinto-Aljustrel, foi analisado por difração de raios-X de pós convencional.

Na Tabela 13 encontra-se um resumo das fases mineralógicas identificadas para cada amostra analisada das lucernas “Pequenas-Laranja”. A generalidade dos minerais está integrada nos seus respetivos grupos (i.e. anfíbolos, micas, piroxenas, plagióclases, feldspatos potássicos).

Tabela 13. Resultados semi-quantitativos das fases mineralógicas, das lucernas “Pequenas-Laranja” de Santa Bárbara dos Padrões. Os resultados estão expressos em percentagem. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Mu – Mulite; Sp – Espinela; F-K – Feldspato potássico; Pl - Plagióclase; Anf – Anfíbola; M - Mica; Anl – Analcite; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; - = ausente

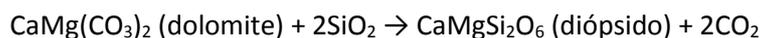
“Pequenas-Laranja”												
Amostra	Qtz	Px	Hem	Mu	Sp	F-K	Pl	Anf	M	Anl	Dol	Cal
SBP_2	27,3	7,5	1,3	8,5	5,8	-	49,7	-	-	-	-	-
SBP_3	25,0	-	1,4	-	-	7,2	23,8	19,2	29,7	1,9	-	-
SBP_4	33,1	-	1,5	-	-	-	44,0	12,6	7,8	1,0	-	-
SBP_5	37,3	-	0,6	-	-	-	20,9	13,8	26,4	-	-	1,1
SBP_6	57,5	-	1,1	-	-	-	37,6	-	5,9	2,3	1,5	-
SBP_7	51,6	-	2,3	-	2,2	-	41,4	-	2,5	-	-	-
SBP_8	45,1	-	1,3	-	-	-	28,4	10,3	13,6	1,2	-	-
SBP_9	29,6	-	0,8	-	-	-	47,1	6,0	11,8	2,8	1,9	-
SBP_10	25,2	-	0,3	-	-	7,9	40,6	8,4	17,2	-	-	0,5
SBP_16	31,7	-	0,9	-	-	6,8	23,1	8,2	26,9	0,8	0,8	-
SBP_17	17,2	11,5	0,8	-	2,0	-	64,2	3,5	-	0,9	-	-
SBP_18	40,3	6,4	1,4	-	2,5	-	50,3	5,5	-	-	-	-
SBP_19	34,3	-	0,6	-	-	7,4	20,4	9,7	27,6	-	-	-

O quartzo e a plagióclase são os minerais mais abundantes e presentes em todas lucernas, em percentagem variável. A plagióclase é uma importante tectossilicatos da família dos feldspatos (Klein e Hurlbut Jr., 1993). O nome plagióclase não se refere a um mineral com uma composição química específica, mas a uma solução sólida. Esta série tem como extremos a albite e a anortite, com composição química $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, respetivamente, (Klein e Hurlbut Jr., 1993). A identificação da fase mineralógica plagióclase parece ser mais compatível com uma plagióclase mais cálcica, na qual foi identificada como anortite (Tabela). A plagióclase nas cerâmicas pode ser proveniente da matéria-prima, como desengordurante ou, caso se trate da anortite, também pode resultar da decomposição da calcite (Trindade, Dias, Coroado e Rocha, 2009).

A hematite (Fe_2O_3) também faz parte da composição de todas as amostras, mas em percentagem vestigial. Este mineral pode transformar-se noutras fases mineralógicas com uma grande variedade de cores, durante a queima. Sob uma atmosfera oxidante e temperaturas a rondarem os 700 °C os grãos de hematite aumentam um pouco de tamanho concedendo a cor vermelho-alaranjada às cerâmicas (Rice, 1987).

A analcite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi identificada nas lucernas SBP_3, SBP_4, SBP_6, SBP_8, SBP_9, SBP_16 e SBP_17. Este mineral pode ser classificado como um membro do grupo dos zeólitos, no entanto, a sua estrutura, química, e ocorrência são muito semelhantes aos dos tectossilicatos feldspatóides (Klein e Hurlbut Jr., 1993). A presença deste mineral tem sido explicada por processos de alteração e contaminação na composição da matriz da cerâmica (Buxeda i Garrigós, Mommsen e Tsolakidou, 2002; Schwedt, Mommsen, Zacharias e Buxeda i Garrigós, 2006). Dependendo da temperatura de cozedura, uma certa quantidade de fase vítrea, contendo uma grande parte do potássio presente na cerâmica, é formada. Esta fase é instável em determinadas condições, e uma parte do potássio é lixiviado da cerâmica, durante o seu tempo de enterramento. A partir do silicato remanescente, e da fixação do sódio proveniente do solo onde se encontra enterrada a cerâmica, a analcite cristaliza.

As lucernas SBP_2, SBP_7, SBP_17 e SBP_18 distinguem-se pela presença de piroxena, espinela. O grupo das piroxenas pertence à classe de inossilicatos (Klein e Hurlbut Jr., 1993). As piroxenas têm como característica comum serem constituídas por cadeias simples de tetraedros de sílica e podem ser representadas pela seguinte fórmula geral: $\text{XY}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, onde X representa cálcio, sódio, ferro²⁺, magnésio, ou, mais raramente, zinco, manganês e lítio; e Y representa crómio, alumínio, ferro³⁺, magnésio, manganês, escândio, titânio, vanádio ou, raramente, ferro⁺² (Klein e Hurlbut Jr., 1993). São encontradas em rochas ígneas e metamórficas, em muitas das quais constituem o grupo mineral dominante (Klein e Hurlbut Jr., 1993). Como observado na Tabela, a piroxena presente nestas cerâmicas, parece tratar-se do mineral diópsido. O diópsido forma-se quando as pastas dolomíticas são sujeitas a ciclos de cozedura prolongados ou temperaturas elevadas, e desta forma parece tratar-se de um mineral criado no processo de cozimento. A reação mais provável para a formação de diópsido é a seguinte:



Os minerais do grupo da espinela podem ser uma consequência da decomposição dos minerais da argila quando submetidos a temperaturas perto entre os 900-1000 °C (Trindade, 2007).

As micas, filossilicatos presentes nas argilas, quando aquecidos a uma temperatura superior a 700°C, decompõem-se (Trindade, 2007). Razão que pode explicar a ausência de micas nas lucernas SBP_2, SBP_17 e SBP_18. Como observado na Tabela, a mica identificada nas cerâmicas, parece tratar-se da moscovite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$.

O feldspato potássico (Klein e Hurlbut Jr., 1993) foi identificado nas lucernas SBP_3, SBP_10, SBP_16 e SBP_19. Tendo em conta a constituição mineralógica identificada nas cerâmicas, a presença do feldspato alcalino parece estar relacionada com a adição de elementos não plásticos no fabrico das mesmas. Como observado na Tabela, o feldspato potássico presente nestas cerâmicas, parece tratar-se da ortoclase (KAlSi_3O_8).

A lucerna SBP_2, ao contrário das restantes, apresenta a mulite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Este mineral é uma consequência da decomposição dos minerais da argila quando submetidos a temperaturas entre 1100 e 1200 °C (Trindade *et al.*, 2009).

As lucernas SBP_5, SBP_6, SBP_9, SBP_10 e SBP_16 apresentam na sua composição carbonatos: a SBP_5 contém dolomite e calcite, a SBP_6, SBP_9 e SBP_16 contém apenas dolomite e a SBP_10 contém apenas calcite. Tanto a calcite (CaCO_3) como a dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ podem ocorrer sob a forma de grânulos grosseiros ou partículas finas na cerâmica arqueológica e a sua origem pode ser primária ou secundária. Os carbonatos primários provêm da matéria-prima, que se encontra presente na cerâmica cozida a baixas temperaturas. Os carbonatos secundários encontram-se, normalmente, na cerâmica cozida a elevadas temperaturas, superiores as 800 °C, e geralmente aparecem associados a alumino-silicatos de cálcio neoformados, como a gehlenite, anortite e dióxido (Fabbri, Gualtieri e Shoal, 2014) por carbonatação de CaO. Mas a possibilidade de contaminações dos solos, durante o enterramento é também uma hipótese muito provável.

A anfíbola foi identificada nas lucernas SBP_3, SBP_4 e SBP_5, SBP_8, SBP_9, SBP_10, SBP_16, SBP_16 SBP_17, SBP_18 e SBP_19. O grupo das anfíbolas pertence à classe de inossilicatos, ou silicatos de cadeia dupla (Klein e Hurlbut Jr., 1993). A sua estrutura apresenta cadeias duplas interligadas de tetraedros de silicato com Si_4O_{11} , contendo o ião hidroxilo e catiões metálicos variados (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , entre outros) (Klein e Hurlbut Jr., 1993). Como observado na Tabela, a anfíbola presente nestas cerâmicas, parece tratar-se de uma hornblendita magnésiana, com estrutura geral $(\text{Ca},\text{Na})_{2-3}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_5(\text{Al},\text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$. Nas lucernas SBP_2, SBP_6 e SBP_7 a anfíbola não foi identificada, mas não significa que esta não esteja nas mesmas em pequenas quantidades.

Em suma, as lucernas do tipo “Pequenas-Laranja” parecem apresentar um corpo de amostras relativamente homogéneo, com uma matéria-prima marcada pela presença de plagioclases, anfíbolas e quartzo (este último dominante na maioria das cerâmicas arqueológicas), com algum feldspato potássico. Do processo de cozimento resultam minerais como o dióxido e a mulite. O dióxido é característico de uma matéria-prima com carbonatos e ambos os minerais dão indicações sobre a temperatura de cozimento.

Na Figura 25 e Figura 26 encontram-se os difratogramas obtidos para a amostra SBP_2 e SBP_19, respetivamente, uma vez que são as amostras mais representativas do grupo de cerâmicas do tipo Pequenas-laranja de Santa Bárbara dos Padrões.

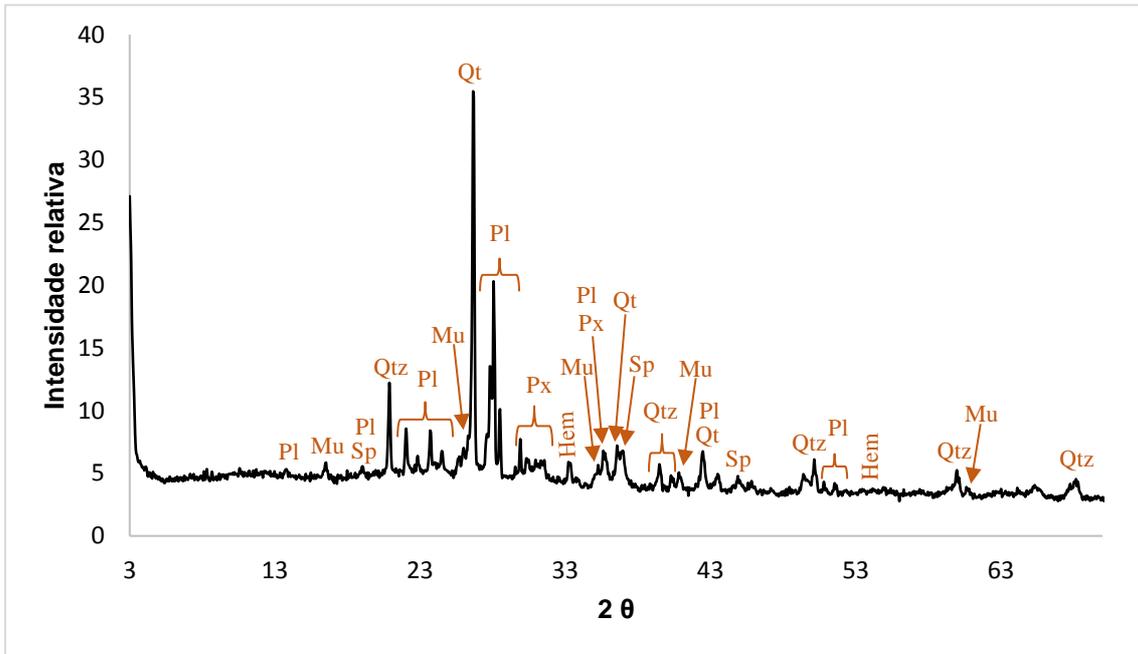


Figura 25. Difratograma da amostra SBP_2, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Mu – Mulite; Sp – Espinela; Pl – Plagioclase.

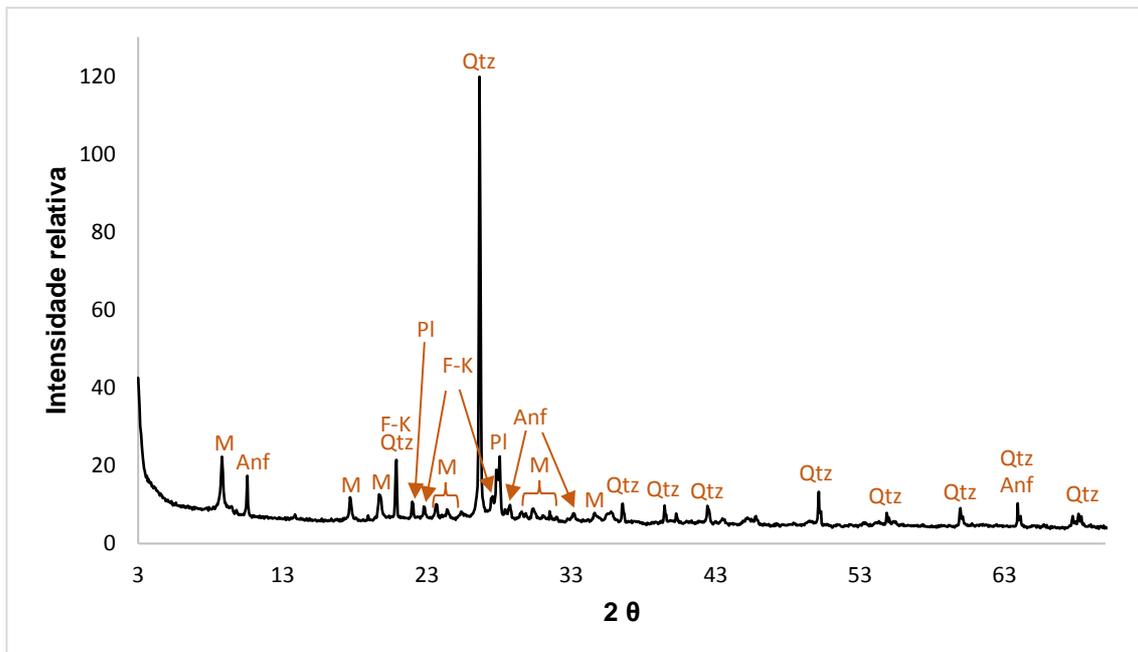


Figura 26. Difratograma da amostra SBP_19, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; F-K – Feldspato potássico; Pl - Plagioclase; Anf – Anfíbola; M – Mica.

Na Tabela 14 encontra-se um resumo das fases mineralógicas identificadas para cada amostra analisada das lucernas Rio Tinto-Aljustrel. A generalidade dos minerais está integrada nos seus respetivos grupos (i.e. micas, piroxenas, plagióclases, feldspatos potássicos).

Tabela 14. Resultados semi-quantitativos das fases mineralógicas, das lucernas Rio Tinto-Aljustrel de Santa Bárbara dos Padrões. Os resultados estão expressos em percentagem. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Mu – Mulite; F-K – Feldspato potássico; Pl - Plagióclase; M - Mica; Anl – Analcite; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; Ghl – Gehlenite; - = ausente

Rio Tinto-Aljustrel											
Amostra	Qtz	Px	Hem	Mu	F-K	Pl	M	Anl	Dol	Cal	Ghl
SBP_12	24,8	-	-	-	9,8	4,9	47,3	0,8	0,9	9,0	-
SBP_13	39,0	7,4	-	-	9,2	12,8	25,9	-	-	-	-
SBP_20	21,2	36,6	0,4	4,7	-	22,5	5,5	2,8	3,7	-	2,7
SBP_21	20,9	26,0	0,3	-	-	16,8	29,6	-	3,0	-	3,4
SBP_22	35,8	19,8	0,6	-	-	11,3	26,3	1,0	2,3	-	3,0
SBP_26	18,9	40,5	0,3	-	-	17,1	-	11,4	3,8	-	8,1
SBP_27	23,6	39,9	0,8	-	-	22,1	4	3,2	4,4	-	2,6
SBP_28	24,6	30,0	0,7	-	-	26,5	5,0	3,9	-	-	3,9
SBP_29	14,2	43,9	0,5	-	-	23,6	-	11,3	-	-	1,8
SBP_31	35,0	25,8	0,3	-	-	12,9	8,6	0,9	3,1	-	13,3

A análise por XRD relevou diferenças entre as amostras do tipo Rio Tinto-Aljustrel, como já verificado anteriormente a partir das análises de XRF.

Mineralogicamente as lucernas SBP_12 e SBP_13 são diferentes das restantes Rio Tinto-Aljustrel e também apresentam diferenças entre elas. A SBP_12 e SBP_13 caracterizam-se por conter o feldspato potássico (ortóclase, $KAlSi_3O_8$) (Tabela), que corrobora com o enriquecimento em K verificado por XRF (Figura 18) e relativa baixa percentagem de plagióclase (na forma de albite). A SBP_12 apresenta também analcite, dolomite e calcite, e a SBP_13 apresenta quartzo, piroxena e mica. Como observado na Tabela, a piroxena presente nas cerâmicas parece tratar-se do mineral diópsido, e por isso é possível que seja um mineral criado durante o cozimento, com uso de argila dolomítica como matéria-prima. Por outro lado, a mineralogia identificada na lucerna SBP_13 indica uma matéria-prima enriquecida em calcite. O difratograma da amostra SBP_12 está representado na Figura 27.

As lucernas SBP_20, SBP_21, SBP_22, SBP_26, SBP_27, SBP_28, SBP_29 e SBP_31, apresentam todas, o quartzo, plagióclase, gehlenite, piroxena e hematite. A analcite e a mica apenas não foram encontradas na SBP_21, e nas SBP_26 e SBP_29 não foi identificada a mica. O teor de ambos os minerais difere bastante entre as amostras. A fase mineralógica plagióclase parece tratar-se de uma plagióclase sódica, identificada como albite (Tabela).

A piroxena presente nestas cerâmicas formou-se provavelmente no forno e por isso, a dolomite presente nas cerâmicas SBP_21, SBP_22, SBP_23, SBP_26, SBP_27 e SBP_31, pode trata-se de um mineral secundário. A sua presença pode ser derivada de um dos dois fatores seguintes: a dolomite presente na matéria-prima pode não ter sido totalmente consumida para a formação de dióxido, resultando na recarbonatação do CaO e MgO livre formando-se novamente dolomite; os solos onde as lucernas estiveram enterradas podem-nas ter contaminado. Desta forma, é possível que a matéria-prima utilizada seja dolomítica.

A gehlenite ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$) forma-se a partir da reação entre o óxido de cálcio (CaO) livre, proveniente da decomposição da calcite (CaCO_3) e as substâncias amorfas resultantes da desidroxilação dos minerais argilosos (Trindade *et al.*, 2009). Dependendo da forma em que se apresenta a calcite (grânulos grosseiros ou partículas finas) e das condições de queima, a descarbonatação da calcite inicia-se entre os 600 e os 800 °C e desaparece totalmente a temperaturas superiores a 800 °C (Fabbri *et al.*, 2014). Desta forma a presença de gehlenite é indicativo da utilização de matéria-prima calcária.

A mulite foi identificada apenas na lucerna SBP_20. Este mineral pode ter sido formado a partir dos produtos de decomposição dos minerais de argila que não foram combinados com o excesso de CaO, na formação de gehlenite, quando submetidos a temperaturas entre 1100 e 1200 °C (Trindade *et al.*, 2009).

Na Figura 28 encontra-se representado o difratograma da SBP_31, uma amostra representativas do grupo de cerâmicas do tipo Rio Tinto-Aljustrel.

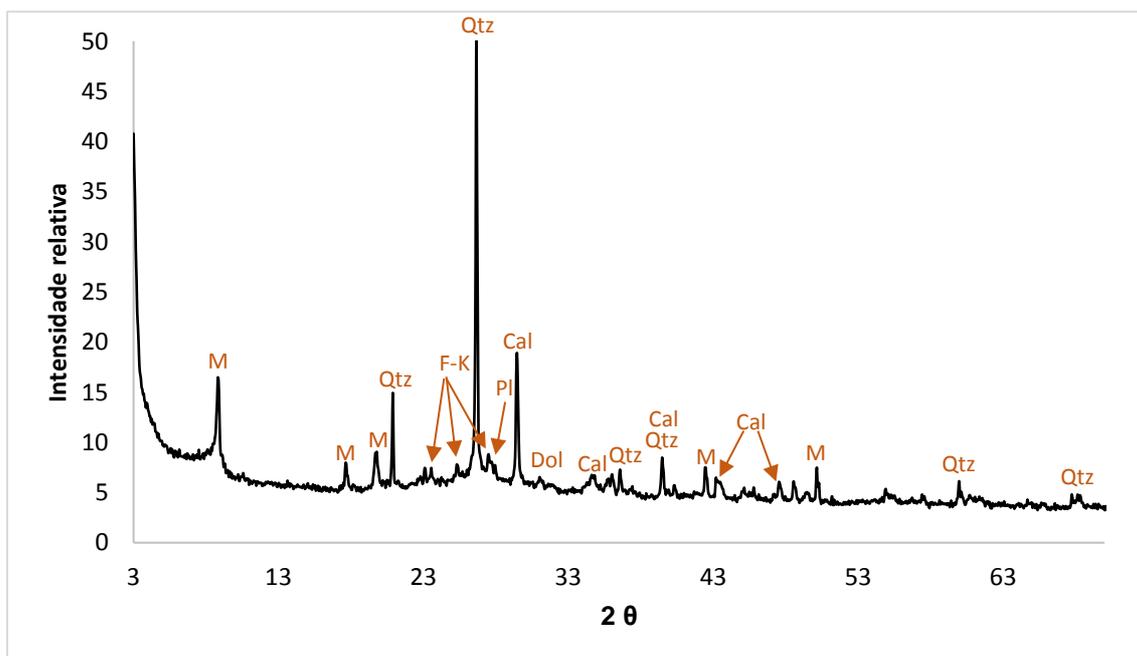


Figura 27. Difratograma da amostra SBP_12, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; PI - Plagioclase; M - Mica; Dol – Dolomite.

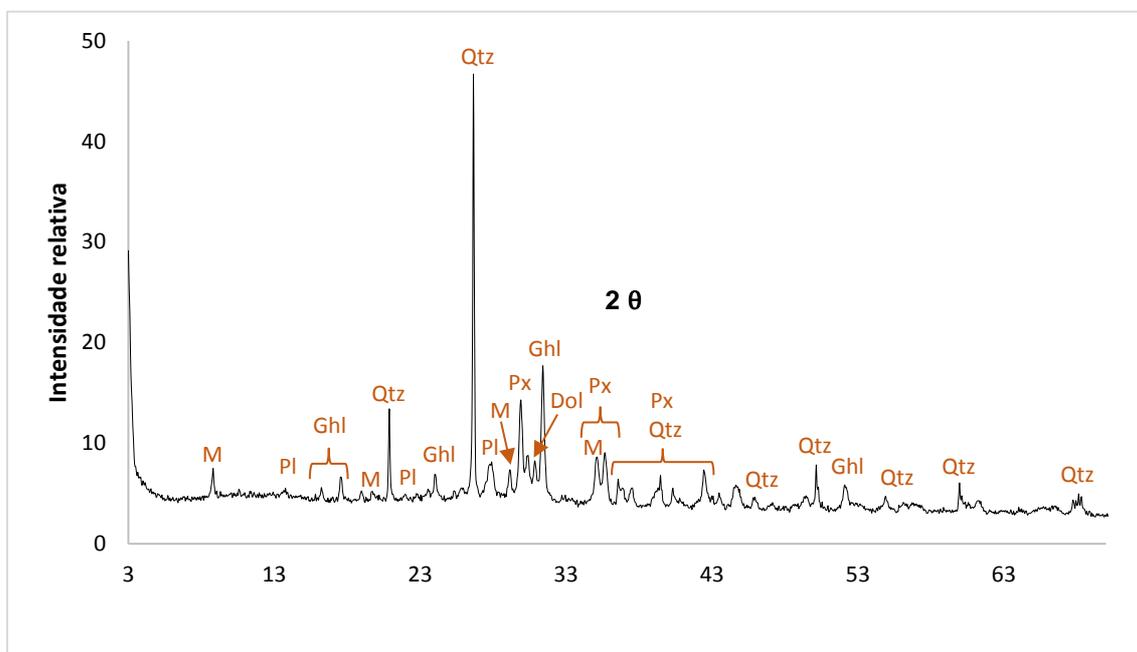


Figura 28. Difratoograma da amostra SBP_31, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; F-K – Feldspato potássico; Pl - Plagioclase; M - Mica; Anl – Analcite; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; Ghl – Gehlenite.

Em suma, as lucernas SBP_12 e SBP_13 do tipo Rio Tinto- Aljustrel são bastante semelhantes com algumas lucernas Pequenas-Laranja. As restantes diferenciam-se bastante das lucernas Pequenas-Laranja, caracterizando-se pela abundância de minerais, como o diópsido e a gehlenite, indicadores de matérias-primas carbonatadas e resultantes do processo de cozimento. A mulite foi outro mineral identificado que também dá indicação sobre a temperatura de cozimento. A temperatura de cozedura parece ter variado entre as cerâmicas.

b) Lucernas de Monte Molião (MM)

Do grupo de lucernas de Monte Molião, as lucernas amostras MM_3, MM_4, MM_6, MM_7, MM_9 foram analisadas por difração de raios-X de pós convencional e as restantes lucernas foram analisadas por micro-difração de raios-X. A razão para a escolha de metodologias diferentes na análise por XRD, foi a devido à impossibilidade de algumas cerâmicas serem destruídas, a pedido dos arqueólogos.

Na Tabela 15 encontra-se um resumo das fases mineralógicas identificadas para cada amostra analisada por difração de raios-X de pós e na Tabela 16 e Tabela 17 encontra-se um resumo das fases

mineralógicas identificadas para cada amostra analisada por μ -XRD. A generalidade dos minerais está integrada nos seus grupos (i.e. micas, piroxenas, plagióclases, feldspatos potássicos).

Tabela 15. Resultados semi-quantitativos das fases mineralógicas, das lucernas de Monte Molião, analisadas por difração de raios X em pós. Os resultados estão expressos em percentagem. Qtz – Quartzo; Px - Piroxena; Hem – Hematite; F-K – Feldspato potássico; Pl – Plagióclase; M - Mica; Anl – Analcite; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; Ghl – Gehlenite; - = ausente

Dressel-Lamboglia 11/14									
Amostra	Qtz	Px	F-K	Pl	M	Anl	Dol	Cal	Ghl
MM_3	22,89	22,04	7,81	12,3	-	9,65	2,09	4,2	19,02
MM_9	20,49	14,55	12,96	16,13	21,2	-	1,74	-	5,23
Rio Tinto-Aljustrel									
Amostra	Qtz	Px	Hem	F-K	Pl	M	Dol	Cal	Ghl
MM_7	18,43	28,26	0,63	7,37	13,85	15,57	8,14	6,45	1,28
Indeterminada									
Amostra	Qtz	Px	F-K	Pl	Anl	Dol	Cal		
MM_4	15,63	24,83	17,87	17,53	16,81	2,19	5,15		
MM_6	7,52	24,53	24,05	37,79	1,98	-	4,13		

Tabela 16. Resultados semi-quantitativos das fases mineralógicas, das lucernas de Monte Molião, analisadas por micro-difração de raios X. Os resultados estão apresentados de forma qualitativa, na qual o critério utilizado foi o seguinte: +++ = quantidade grande (>30 %); ++ = quantidade moderada (10-30 %); + = quantidade pequena (2-10%); vg. = quantidade vestigial (<2 %); - = ausente. Qtz – Quartzo; Px - Piroxena; F-K – Feldspato potássico; Pl – Plagióclase; Dol – Dolomite; Cal – Calcite; Ghl – Gehlenite; Hem – Hematite; M - Mica; Anl – Analcite.

Dressel-Lamboglia 3a										
Amostra	Qtz	Px	F-K	Pl	Dol	Cal	Ghl			
MM_10	++	+++	++	++	+	+	+			
Dressel-Lamboglia 5										
Amostra	Qtz	Px	Hem	F-K	Pl	Gt				
MM_31	+	+++	-	-	+++	-				
MM_32	+++	-	+	++	+++	++				
Dressel-Lamboglia 9a										
Amostra	Qtz	Px	Pl	Anl	Ghl					
MM_5	+++	++	++	++	+					
Dressel-Lamboglia 11										
Amostra	Qtz	Px	Pl	Anl	Dol					
MM_1	++	+++	++	-	+					
MM_8	+	+++	++	++	-					
Dressel-Lamboglia 11/14										
Amostra	Qtz	Px	Hem	F-K	Pl	M	Anl	Dol	Cal	Ghl
MM_11	++	++	-	-	++	-	-	-	+	+
MM_15	++	+++	vg.	-	++	+	-	+	+	
MM_19	+++	++	-	++	+	++	+	-	++	
MM_25	++	+++	-	-	++	++	-	+	+	

Tabela 17. Continuação da Tabela 16.

Tipo Andújar											
Amostra	Qtz	Px	Hem	F-K	Pl	Anl	Dol	Cal	Ghl		
MM_2	+++	++	vg.	++	++	-	vg.	+	-		
MM_12	++	++	-	++	++	+	-	++	+		
Indeterminada											
Amostra	Qtz	Px	Hem	Mu	F-K	Pl	M	Anl	Dol	Cal	Ghl
MM_13	+++	-	vg.	-	++	++	++	-	-	-	-
MM_14	++	++	vg.	-	-	+++	-	+	+	+	-
MM_16	++	+++	vg.	-	++	++	+	-	+	-	-
MM_17	++	++	vg.	++	-	++	-	+	+	vg.	vg.
MM_18	++	+++	+	-	-	+++	-	+	-	-	-
MM_20	++	++	vg.	-	-	+++	++	-	+	vg.	-
MM_21	++	+++	vg.	++	-	++	-	vg.	+	-	-
MM_22	++	+++	vg.	-	-	++	-	++	-	-	-
MM_23	++	++	vg.	-	++	++	-	++	+	+	-
MM_24	++	++	vg.	-	+	+++	+	-	-	-	-
MM_26	+++	++	vg.	-	-	+++	-	vg.	-	-	-
MM_27	++	+++	-	-	-	++	-	-	+	-	-
MM_28	++	+++	-	-	-	+++	-	-	-	-	-
MM_29	++	+++	-	-	-	+++	-	-	+	-	-
MM_30	++	++	vg.	-	++	++	++	-	+	-	-

À exceção da MM_32, todas as lucernas apresentam quartzo, piroxena e plagióclase, cuja quantidade varia entre amostras. As lucernas diferem principalmente com a presença/ausência de calcite, gehlenite e mulite.

Nas lucernas MM_3, MM_5, MM_7, MM_9, MM_10, MM_11, MM_12 e MM_17 foi identificada a gehlenite, indicando uma matéria-prima calcária e a utilização de uma temperatura de cozimento entre os 800 e os 950 °C (Fabbri *et al.*, 2014). A calcite presente em algumas destas cerâmicas pode tratar-se de um mineral secundário, cuja sua presença pode estar relacionada com um dos três fatores:

- a calcite presente na matéria-prima pode não ter sido totalmente consumida para a formação de gehlenite, resultando na recarbonatação do CaO livre formando-se novamente calcite;
- aos 600 °C a dolomite presente na matéria-prima pode ter descarbonatado e formado a calcite;
- os solos onde as lucernas estiveram enterradas podem-nas ter contaminado.

A MM_17 também contém mulite, que é um mineral de neoformação formado a partir dos produtos de decomposição dos minerais de argila quando submetidos a temperaturas entre 1100 e

1200 °C (Trindade *et al.*, 2009). A presença da piroxena (diópsido) associada à dolomite, presente na maioria, pode significar também uma matéria-prima dolomítica. Por outro lado, a ausência da gehlenite ou mulite nas cerâmicas não significa que estas não estejam nas mesmas. Nas amostras que foram analisadas pelo método dos pós, estes minerais de neoformação podem não ter estado presentes no fragmento da amostra utilizado para pulverizar e analisar e nas amostras que foram analisadas por μ -XRD, o micro feixe de raios-X pode ter analisado num local onde a gehlenite não estava presente.

As lucernas MM_2, MM_4, MM_6, MM_14, MM_15, MM_19, MM_20, MM_23 e MM_25 apresentam a calcite e não apresentam gehlenite e as lucernas MM_1, MM_8, MM_18, MM_21, MM_22, MM_24, MM_26, MM_27, MM_28, MM_29, MM_30 e MM_31 não apresentam gehlenite ou calcite. No entanto, apresentam os minerais piroxena e plagióclase em quantidade moderada/elevada. Segundo Trindade 2009, a gehlenite é considerada um mineral intermediário, que se torna instável na presença de SiO₂ e reage para dar anortite. O mecanismo de formação da anortite não é claro, mas os dados apontam para que, pelo menos em parte, a reação seja feita à custa da gehlenite (Trindade, 2007). Assim, a anortite pode ser um mineral de neoformação, considerando a evidência destas lucernas terem sido fabricadas com uma matéria-prima calcária a temperaturas de cozimento acima dos 950 °C. A MM_21 também contém mulite, indicando uma temperatura de cozimento entre 1100 e 1200 °C (Trindade *et al.*, 2009). A presença da piroxena (diópsido), associada à dolomite, pode significar também uma matéria-prima dolomítica.

A dolomite presente nas lucernas é secundária e a sua presença pode resultar dos fatores já descritos anteriormente.

A lucerna MM_32 distingue-se bastante de todas as outras, como já verificado anteriormente a partir das análises de XRF. Caracteriza-se pela presença de hematite (α -Fe₂O₃) e goethite (α -FeOOH) que corrobora com o teor elevado de Fe verificado por XRF (Figura 17). Esta lucerna apresenta também quartzo, hematite, feldspato potássico e plagióclase (Figura 29). A goethite (α -FeOOH), sob uma atmosfera oxidante constante e quando cozida sob temperaturas acima dos 275 °C, decompõem-se e forma hematite (α -Fe₂O₃). Com o aumento da temperatura, a matéria-prima de cor amarelada, devido à presença da goethite, vai escurecendo, devido ao aumento do tamanho dos minerais de hematite: aos 700 °C torna-se vermelha, aos 900 °C torna-se vermelha escura e aos 1100 °C torna-se violeta/roxa (Mastrotheodoros, Beltsios e Zacharias, 2010; Trindade, 2007).

Em suma, as lucernas do tipo Dressel-Lamboglia 3a, Dressel-Lamboglia 9a, Dressel-Lamboglia 11, Dressel-Lamboglia 11/14, Rio Tinto-Aljustrel Tipo Andújar e forma Indeterminada parecem terem sido todas manufaturadas com uma matéria-prima com carbonatos. Do processo de cozimento resultam minerais como o diópsido, a gehlenite e a mulite que forneceram informação da utilização temperaturas de cozimento diferentes nas lucernas. Por outro lado, as duas lucernas do

tipo Dressel-Lamboglia 5 foram manufaturadas com matérias-primas distintas: uma foi manufaturada com matéria-prima com carbonatos, outra foi manufaturada com uma matéria-prima rica em ferro.

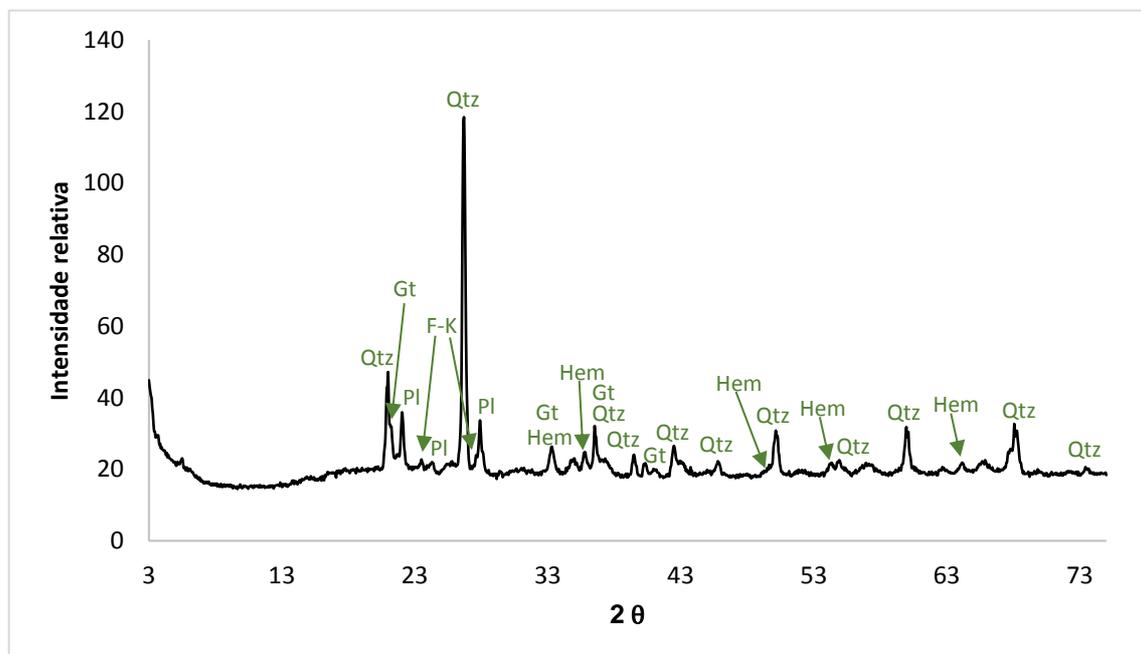


Figura 29. Difratograma da amostra MM_32, com a identificação dos minerais detetados. Qtz – Quartzo; F-K – Feldspato potássico; Pl – Plagioclase; Hem – Hematite; Gt – Goethite.

5.2.1.4. Análise morfológica e química por Microscopia eletrônica de Varri- mento Acoplada à Espectroscopia dispersiva de raios-X (SEM-EDX)

A textura da pasta cerâmica depende do procedimento de produção a que foi sujeita e o seu estudo pode dar grande informação acerca dos tipos de mistura de argila com elementos não-plásticos e das técnicas de manufatura usadas pelo oleiro. O estudo dos minerais silicatados não plásticos é importante uma vez que são pouco afetados pelo aquecimento, mantendo a sua identidade, o que permite fazer inferências acerca das rochas de onde provêm. Pelo contrário, as argilas tendem a ser completamente transformadas durante o processo de aquecimento, perdendo a sua identidade e formando uma espécie de vidro ou material cristalino. Desta forma, recorreu-se à Microscopia eletrônica de varrimento acoplada à espectroscopia dispersiva de raios-X, na qual a SEM fornece imagens da microestrutura do material e a EDX fornece a composição química da pasta bem como dos desengordurantes (elementos não-plásticos).

A seleção das amostras para análises por SEM-EDX foi feita com base no estudo da composição mineralógica por XRD. Foram escolhidas as amostras que representassem diferenças mineralógicas

dentro do grupo cerâmico. Essas diferenças traduzem-se essencialmente na presença ou ausência de minerais de neoformação e na sua abundância entre amostras. Procurou-se escolher pelo menos uma amostra que representasse as características fundamentais de cada tendência. O número de amostras selecionadas teve que ser limitado face à grande quantidade de amostras estudadas e tendo em conta as condicionantes (tempo e disponibilidade de equipamento). Assim, do conjunto de Santa Bárbara dos Padrões foram selecionadas as amostras SBP_2, SBP_12, SBP_18, SBP_19 e SBP_31, e do conjunto de Monte Molião foram selecionadas as amostras MM_1, MM_2, MM_10, MM_13 e MM_31.

a) Lucernas de Santa Bárbara dos Padrões (SBP)

- **Análise morfológica**

Na Figura 30 estão presentes um conjunto de imagens de SEM representativa de cada lucerna de SBP, analisada.

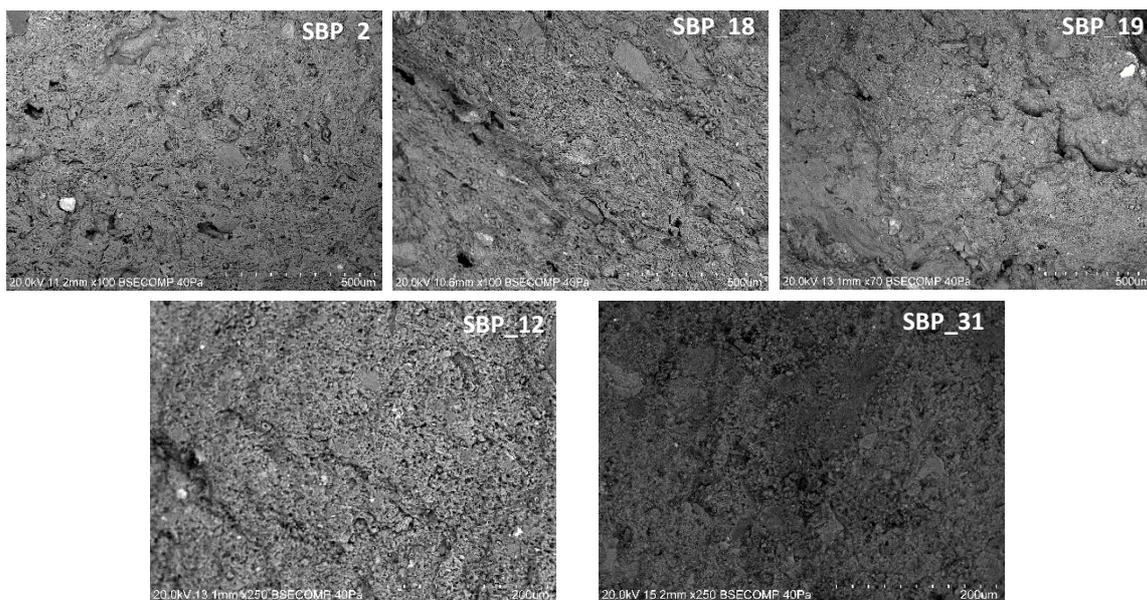


Figura 30. Imagens de SEM das amostras de Santa Bárbara dos Padrões: SBP_2, SBP_18 e SBP_19 do tipo “Pequenas-Laranja”; SBP_12 e SBP_31 do tipo Rio Tinto – Aljustrel.

As lucernas SBP_2, SBP_18 e SBP_19 (Figura 30) do tipo “Pequenas-Laranja”, apresentam uma matriz de argila heterogênea, com a ocorrência de alguns poros longos lineares (bem visíveis nas lucernas SBP_2 e SBP_18). Estes podem ser primários, originados por insuficiente compactação devido a modelação incompleta indicando má técnica ou rápida execução ou então proveniente da contração das argilas durante a secagem e aquecimento (Trindade, 2007). Parecem estar em abundância indicando má qualidade do processo de produção cerâmica (Trindade, 2007). Apresentam alguns elementos não-plásticos pequenos e é visível, em torno de alguns, a ocorrência de fendas,

que são normalmente formadas a partir da contração das argilas durante a secagem e aquecimento (Trindade, 2007). Os elementos não-plásticos conferem ao corpo cerâmico maior capacidade de resistência ao calor ou pelo menos uma distribuição mais homogênea. O calor é conduzido muito mais rapidamente, aumentando a condutividade térmica da cerâmica e assim, os corpos cerâmicos densos, pouco porosos e com fabrico não orientado, conseguido pela adição de têmpera, são bons condutores de calor (Trindade, 2007). Por outro lado, as lucernas SBP_12 e SBP_31 (Figura 30) exibem uma matriz de argila relativamente homogênea e compacta e apresentam poros com alguma orientação mas com forma irregular, pelo que parece tratar-se de uma porosidade secundária, formada pela ação do calor, devido a processos de descarbonatação seguidos de eliminação de CO₂ (Trindade, 2007). No entanto, a SBP_12 parece apresentar mais poros. Em relação aos elementos não-plásticos parecem estar muito pouco presentes e de dimensão mais pequena que os elementos não-plásticos presentes lucernas do tipo “Pequenas-Laranja”. A ocorrência de poros isolados é benéfica uma vez que, desta forma, os poros funcionam como isoladores de calor impedindo a sua transmissão através das paredes da peça cerâmica (Trindade, 2007). Por outro lado, os poros conectados criam permeabilidade e permitem que os fluidos se movimentem, reduzindo a resistência térmica porque a transferência de calor é maior (Trindade, 2007). Assim, partir da análise das imagens de SEM, verifica-se que o tipo de fabrico utilizado para se obter as lucernas “Pequenas-Laranja” foi diferente do fabrico utilizado para se obterem as lucernas do tipo Rio Tinto – Aljustrel.

- **Análise química**

De seguida irá ser apresentada e discutida a análise química para a matriz de cada uma das lucernas do tipo “Pequenas-Laranja” analisada.

A partir dos espectros da Figura 31 verifica-se que a matriz argilosa das cerâmicas do tipo “Pequenas-Laranja” apresentam uma composição química semelhante, são ricas em Al e Si, contendo uma quantidade significativa de Fe, K, Ca e Mg. O Fe está relacionado com a presença de hematite, identificada pela XRD, e o Ti pode ser proveniente dos minerais ilmenite, titanite ou rutilo, que não foram identificados pela XRD, mas podem estar presentes na matriz argilosa. Nos mapeamentos químicos por EDX (Figura 31) observam-se elementos não-plásticos ricos em K e Na e inclusões ricas em Ca.

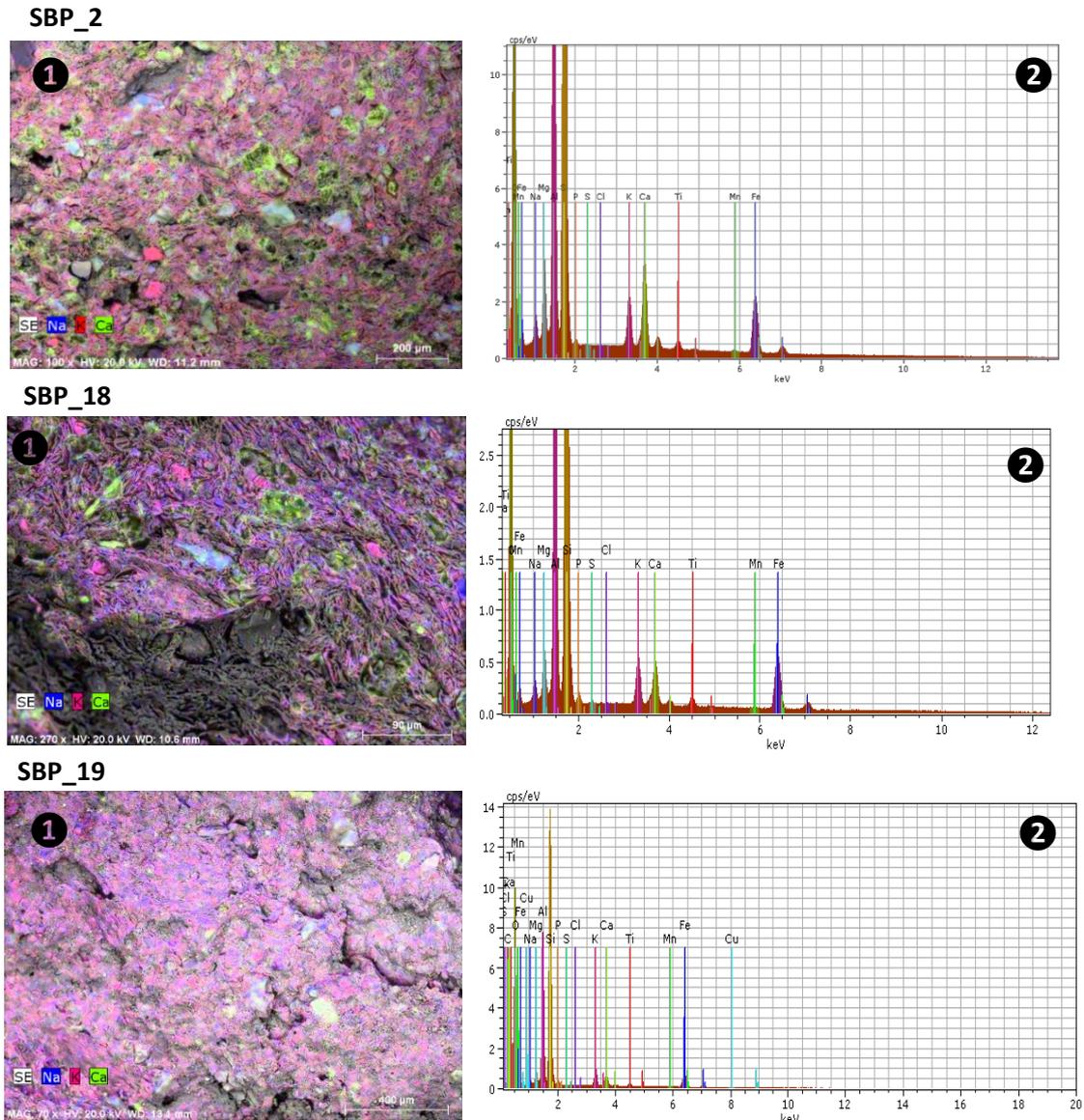


Figura 31. 1 mapas de EDX das lucernas “Pequenas-Laranja”, com combinação dos elementos Na, K, Ca; 2 análise composicional (EDX) da zona da imagem 1.

Neste estudo realizou-se microanálise dos elementos não-plásticos e para a apresentação dos resultados selecionou-se a lucerna SBP_2, uma vez que é a mais representativa em termos de elementos não-plásticos, dentro do grupo das lucernas “Pequenas-Laranja”.

Os fragmentos cerâmicos não foram previamente polidos e por isso a dispersão de elétrons resulta num sinal de raios-X nas zonas vizinhas ao grão do elemento não-plástico. Desta forma, para a identificação dos elementos não-plásticos apenas se realizou a interpretação dos espectros obtidos pela microanálise pontual.

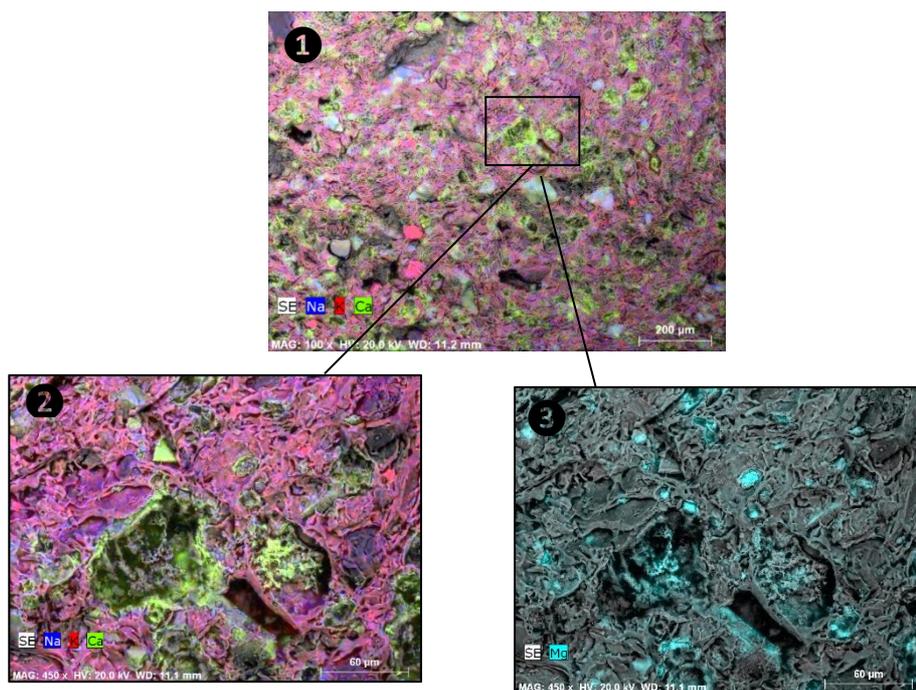


Figura 32. Análise SEM-EDX da lucerna SBP_2. ① mapa de EDX com combinação dos elementos Na, K, Ca; ② ampliação do mapa de EDX ①, com combinação dos elementos Na, K, Ca; ③ ampliação do mapa de EDX ①, com combinação o elemento Mg.

Nas imagens ② e ③, da Figura 32 observam-se poros preenchidos maioritariamente pelos elementos Ca e Mg, e poros que parecem estar vazios. O Ca e o Mg podem integrar a calcite e dolomite, identificadas por XRD em algumas lucernas do tipo “Pequenas Laranja”, confirmando tratarem-se de minerais secundários, ou seja, provenientes de deposição durante o enterramento das cerâmicas (Trindade, 2007).

Dos elementos não-plásticos ricos em K e Na (Figura 32), selecionaram-se três e foi realizada microanálise, cujos espectros estão apresentados na Figura 33. A microanálise P₁ mostra um enriquecimento em Al, Si, e Ca e ainda a presença de Na, que permite constatar a presença de uma plagioclase mais cálcica. A microanálise P₂ mostra um enriquecimento em Al, Si, algum Ca, Fe e Mg que parece tratar-se de uma anfíbola. A microanálise P₃ mostra um enriquecimento em alumínio, Si e K pelo que parece tratar-se de um feldspato potássico.

A partir da análise por XRD, o feldspato potássico não foi identificado nas amostras SBP_2 e SBP_18, mas foi na SBP_19 e mais outras três do tipo “Pequenas-Laranja”. A anfíbola também não foi identificada na lucerna SBP_2, mas foi em outras 10 deste tipo. A plagioclase foi identificada pela análise de XRD nas três lucernas aqui estudadas e em todas as outras. Desta forma, a microanálise pontual por EDX vem confirmar a presença dos minerais anfíbola, feldspato potássico e plagioclase

nas lucernas do tipo “Pequenas-Laranja” e completar a análise mineralógica efetuada por XRD às mesmas.

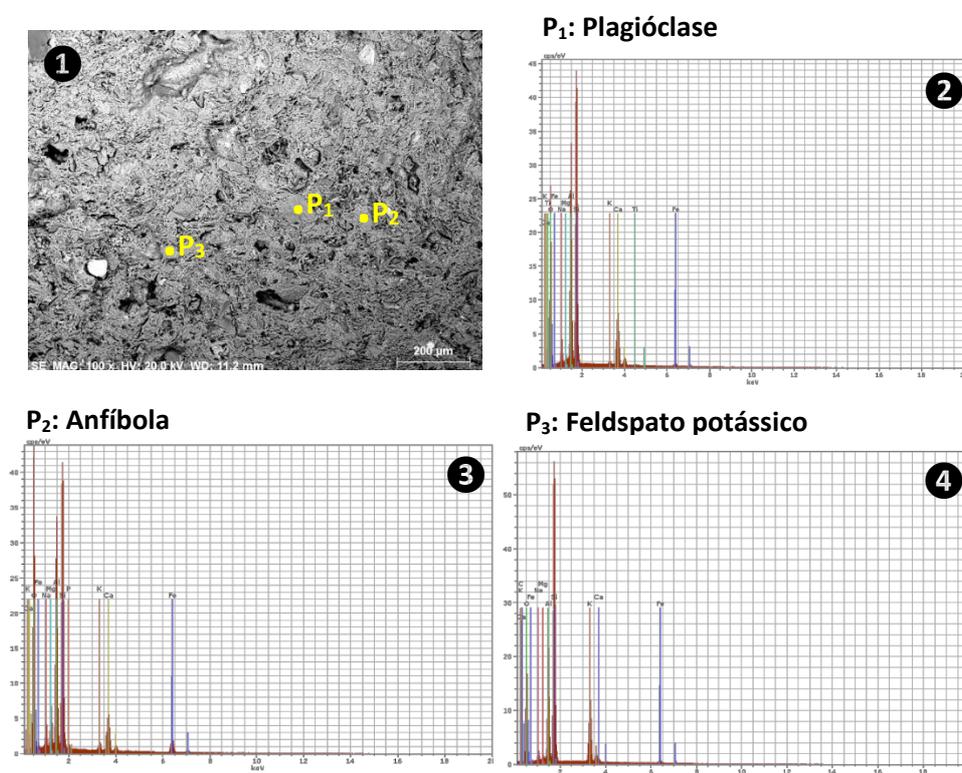


Figura 33. Análise SEM-EDS da lucerna SBP_2. ① imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDS; ②, ③ e ④ análise composicional (EDS) dos desengordurantes indicados na imagem SEM ①.

De seguida irá ser apresentada e discutida a análise química das lucernas do tipo Rio Tinto – Aljustrel analisada. Neste caso, dada a diferença química entre elas, tanto a composição química da matriz bem como a dos elementos não-plásticos, será apresentada e discutida em separado.

No espectro ② da Figura 34 verifica-se que a matriz argilosa da lucerna SBP_12 é rica em Al e Si, contendo uma quantidade significativa de Fe, K, Ca, Mg e Na. No mapa ① observa-se que a matriz é muito rica em Na e K e em poros pequenos e vazios. Apresenta elementos não-plásticos ricos em K, que a partir da microanálise P₁ (Figura 34) parece tratar-se de um feldspato potássico, que foi identificado pela XRD. Também se observam umas zonas ricas em Ca, cuja microanálise não foi realizada mas é possível tratar-se da calcite, uma vez que os mapas de Al e Si mostram que tais zonas não apresentam esses elementos. A calcite também foi identificada por XRD.

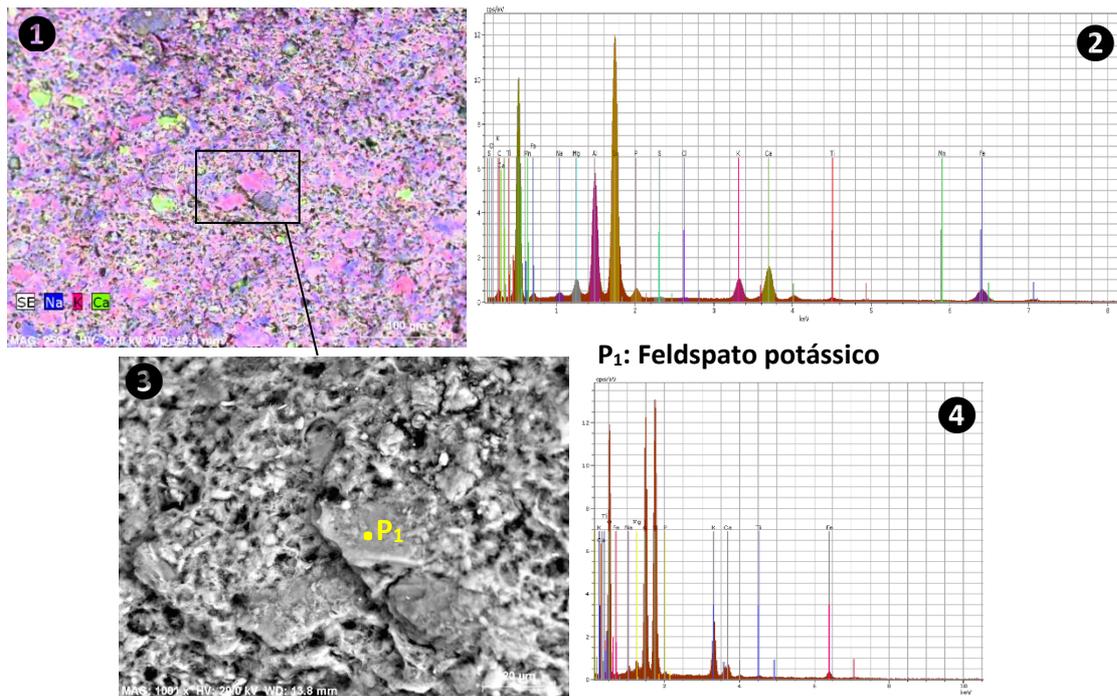


Figura 34. Análise SEM-EDX da lucerna SBP_12. ① mapa de EDX com combinação dos elementos Na, K e Ca; ② análise composicional (EDX) da zona da imagem ①; ③ imagem de SEM, ampliação do mapa de EDX ①; ④ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ③.

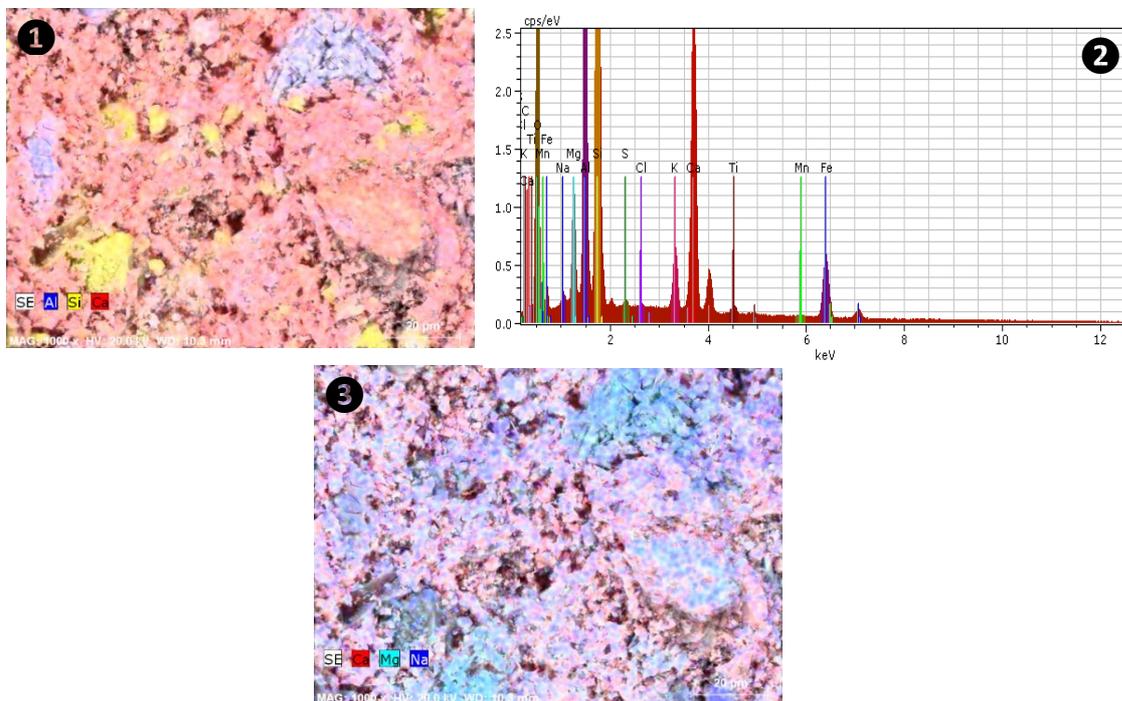


Figura 35. Análise SEM-EDX da lucerna SBP_31. ① mapa de EDX, com combinação dos elementos Al, Si e Ca; ② análise composicional (EDX) da zona da imagem ①; ③ mapa de EDX da zona da imagem, com combinação dos elementos Na, K, Ca.

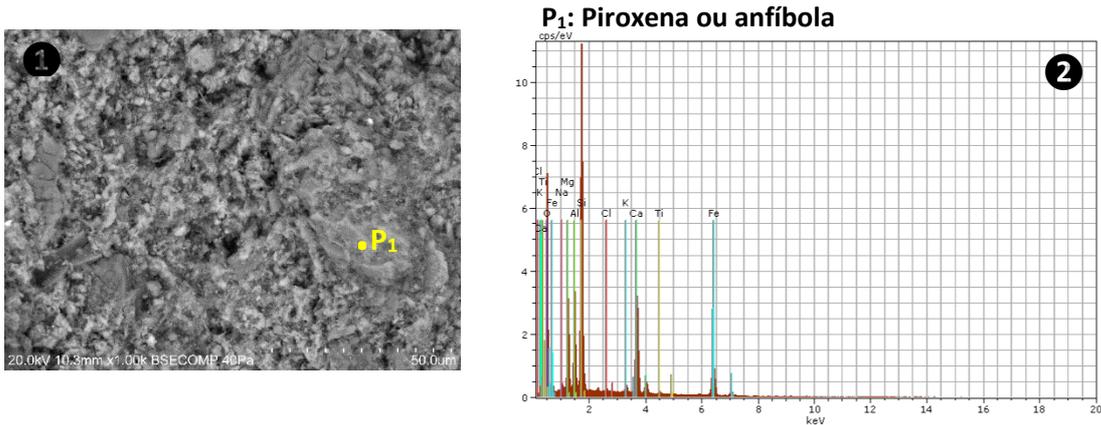


Figura 36. Análise SEM-EDX da lucerna SBP_31. ❶ Imagem de SEM assinalada com o ponto de microanálise por EDX, ❷ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ❶.

No espectro ❷ da Figura 35 verifica-se que a matriz argilosa da lucerna SBP_31 é rica em Al, Si e Ca, e contém altos teores em Mg, Fe e K e uma quantidade significativa de Na. Nos mapas ❶ e ❸ observa-se que a matriz é muito rica em Ca e também se encontra algum Na. Contém poros pequenos e vazios e dois tipos de elementos não-plásticos ricos em Mg e Ca e elementos não-plásticos ricos em Si. A microanálise P₁ (Figura 36) indica um enriquecimento em Al, Si, Mg, Ca e Fe. Este mineral pode ser uma piroxena ou uma anfíbola, mas devido à contaminação, as percentagens de elementos estão muito elevadas, pelo que não é possível determinar qual é o mineral. Nas lucernas do tipo Rio Tinto – Aljustrel foi identificada a piroxena, mas, em nenhuma, se identificou a anfíbola. Não se realizou microanálise pontual a nenhum dos desengordurantes ricos em Si, mas é possível que se tratem de minerais quartzo, também identificado pela XRD em todas as lucernas do tipo Rio Tinto – Aljustrel. A plagioclase, determinada por XRD em todas as lucernas do tipo Rio Tinto – Aljustrel, não foi identificada nesta lucerna, pelo que poderá tratar-se de um mineral secundário, disperso na matriz e não identificável.

A gehlenite e mullite, determinados pela XRD, com são minerais de neoformação e encontram-se nas lucernas em pouca quantidade e na pasta, não é possível serem identificados por SEM-EDX.

b) Lucernas de Monte Molião (MM)

- **Análise morfológica**

Na Figura 37 está presente uma imagem de SEM representativa de cada lucerna de MM analisada.

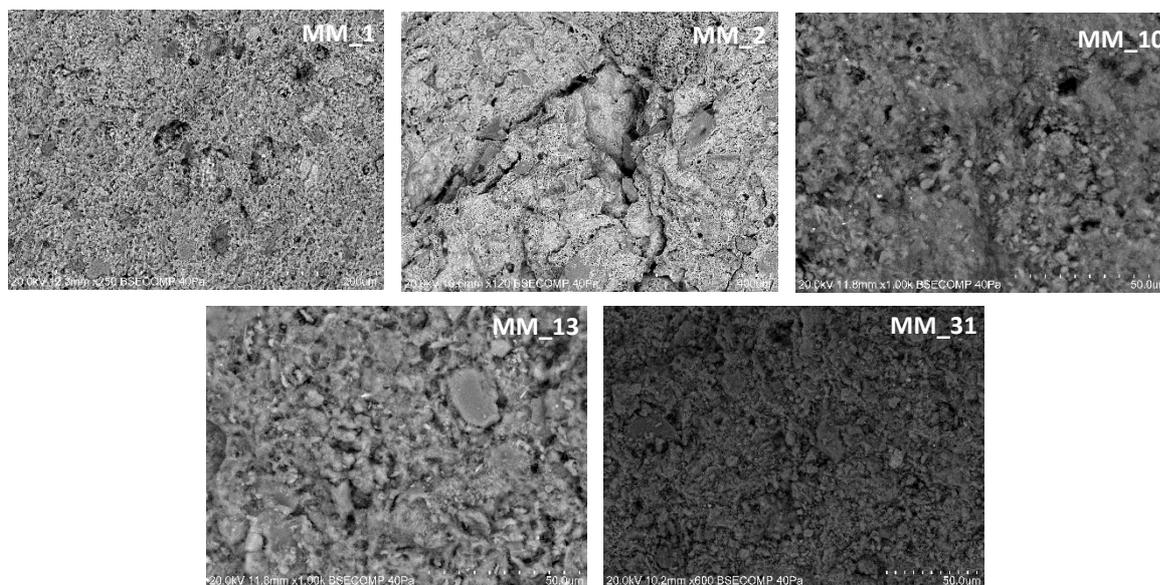


Figura 37. Imagens de SEM das amostras de Monte Molião.

Morfológicamente, as lucernas apresentam diferenças entre si. A MM_1 e MM_2 parecem apresentar uma matriz argilosa mais heterogênea, com a ocorrência de poros primários e secundários e muitos elementos não-plásticos. A MM_1 possui também poros alongados e fundos, e a MM_2 possui elementos não-plásticos grosseiros muito próximos e algumas fendas. A MM_10, MM_13 e MM_31 exibem uma matriz de argila relativamente homogênea e compacta e apresentam poros com alguma orientação mas com forma irregular, pelo que parece tratar-se de uma porosidade secundária, formada pela ação do calor. Em relação aos elementos não-plásticos, a MM_10 não parece apresentar nenhum, enquanto a MM_13 e MM_31, apresentam elementos não-plásticos, mas em pouca quantidade e muitos distantes uns dos outros.

Assim, partir da análise das imagens de SEM, verifica-se a utilização de três tipos de fabricos diferentes. Para a obtenção das lucernas MM_10, MM_13, MM_31 parece ter sido utilizado o mesmo tipo de fabrico, diferente do tipo de fabrico utilizados pelas lucernas MM_1 e MM_2, mas muito idêntico ao utilizado para a obtenção das lucernas do tipo Rio Tinto – Aljustrel. As lucernas MM_1 e MM_2 foram manufacturadas a partir de tipos de fabrico distintos.

- **Análise química**

De seguida irá ser apresentada e discutida a análise química das lucernas de Monte Molião. Tendo em conta as diferenças entre elas, cada uma será apresentada e discutida em separado. Para as lucernas de MM também se realizou microanálise aos elementos não-plásticos, mas uma vez que os fragmentos destas lucernas também não foram previamente polidos, apenas foram analisados os espectros obtidos pela microanálise pontual.

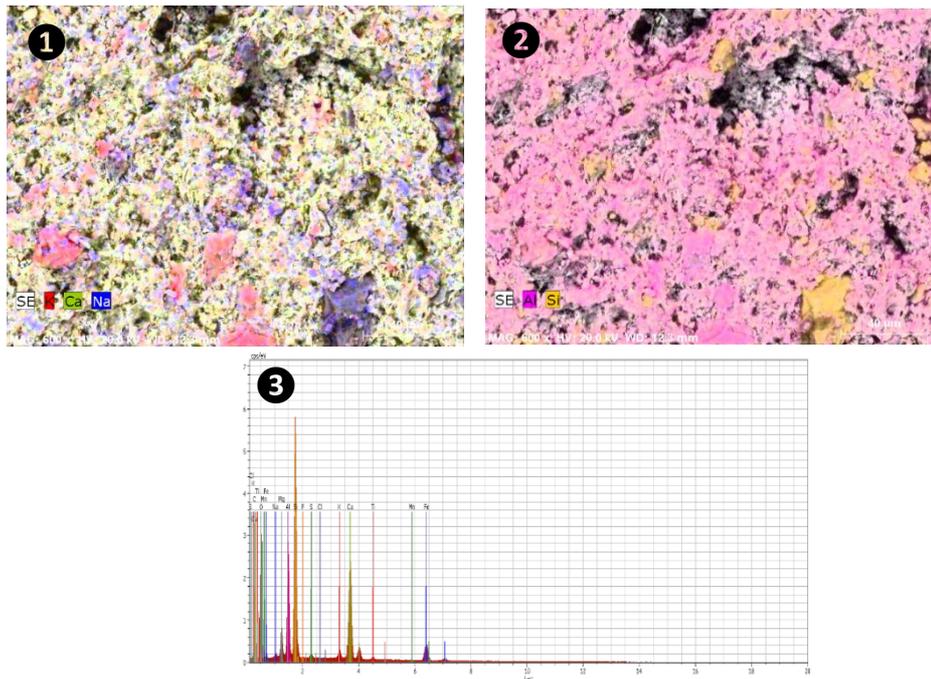


Figura 38. Análise SEM-EDX da lucerna MM_1. ① mapa de EDX, com combinação dos elementos K, Ca e Na; ② mapa de EDX, com combinação dos elementos Al e Si; ③ análise composicional (EDX) da zona da imagem ①.

No espectro ③ da Figura 38 verifica-se que a matriz argilosa da cerâmica MM_1 é rica em Al, Si e Ca, e contém também uma quantidade significativa de Mg e Fe. Nos ① e ② mapas observam-se poros pequenos vazios e umas fraturas que parecem estar preenchidas maioritariamente por Ca. O Ca e Al estão dispersos por toda a matriz, e ao longo da mesma também se encontra algum Na e K. Observam-se elementos não-plásticos ricos em K, cuja microanálise P₁ (Figura 39) indicou um teor elevado de K e Ca, admitindo-se tratar-se de um feldspato potássico contaminado pelo cálcio da pasta. Também estão presentes elementos não-plásticos ricos em Si, cuja microanálise P₂ (Figura 39) indicou serem constituídos quase unicamente por Si, demonstrando a presença de quartzo (identificado por XRD).

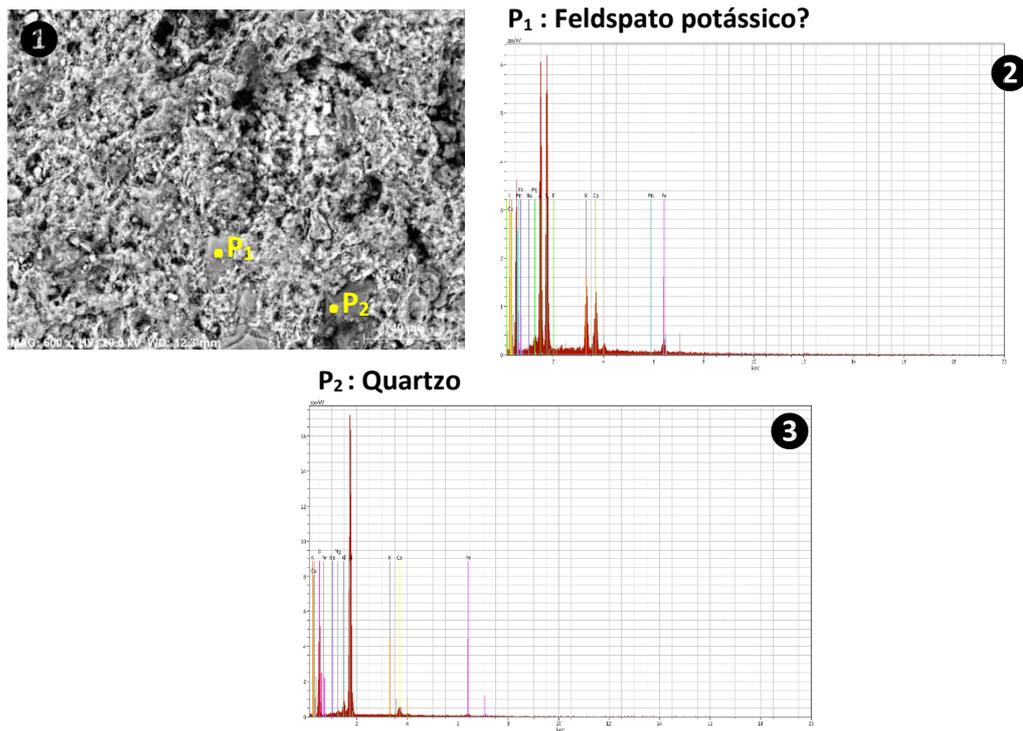


Figura 39. Análise SEM-EDX da lucerna MM_1. ① imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX, ② e ③ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ①.

No espectro da Figura 40 verifica-se que a matriz da cerâmica MM_2 é rica em Al, Si e Ca, e com uma quantidade significativa de Mg e Fe. A partir dos mapas, correspondente a duas zonas diferente da lucerna, confirma-se a heterogeneidade da mesma. Observam-se poros grandes, uns vazios e outros preenchidos maioritariamente por Ca, mas também por Na e Mg, e ocorrência de elevada porosidade secundária rica em Ca, cuja microanálise P₁ (Figura 41) é compatível com calcite. Observa-se que o Ca, Al e Fe estão dispersos por toda a matriz, e ao longo da mesma também se encontra algum Na e K. Foram identificados desengordurantes ricos em Si, cuja microanálise P₂ (Figura 41) é compatível com quartzo e elementos não-plásticos ricos em Na, que a partir da microanálise P₃ (Figura 41) parece tratar-se de uma plagioclase, não sendo possível determinar de que tipo de plagioclase se trata. A calcite, o quartzo e a plagioclase foram identificados na XRD.

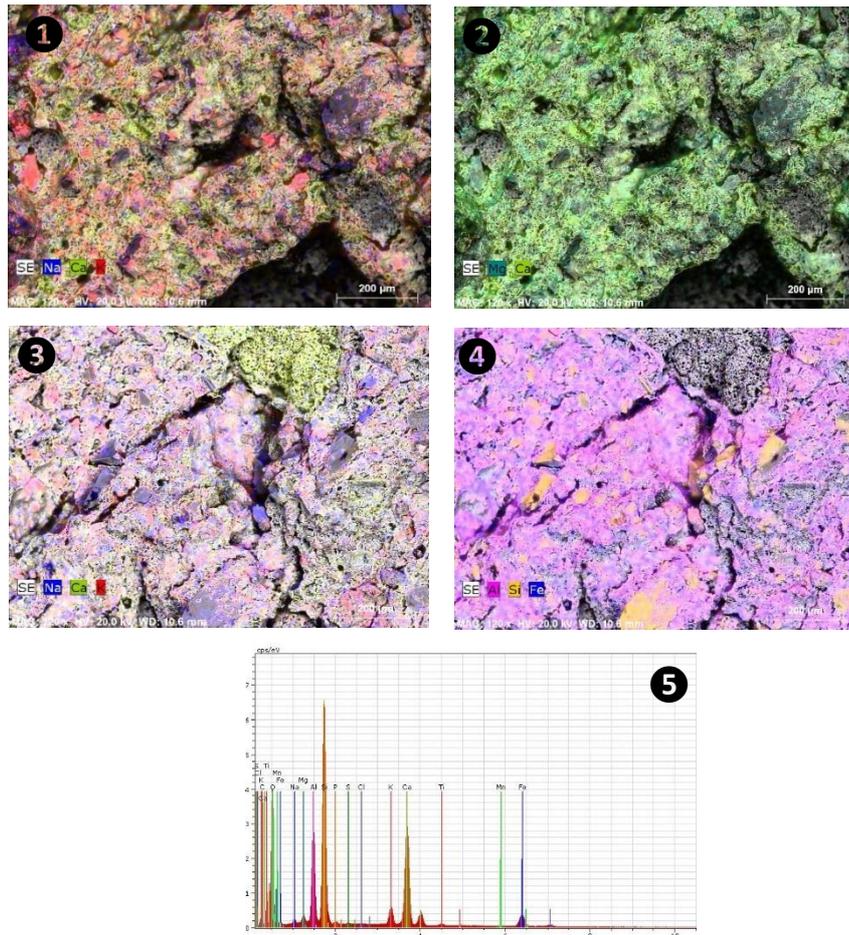


Figura 40. Análise SEM-EDX da lucerna MM_2. **1** e **3** mapas de EDX com combinação dos elementos Na, K e Ca; **2** mapa de EDX com combinação dos elementos Mg e Ca; **4** mapa de EDX com combinação dos elementos Al, Si, e Fe; **5** análise composicional (EDX) da zona das imagens **3** e **4**.

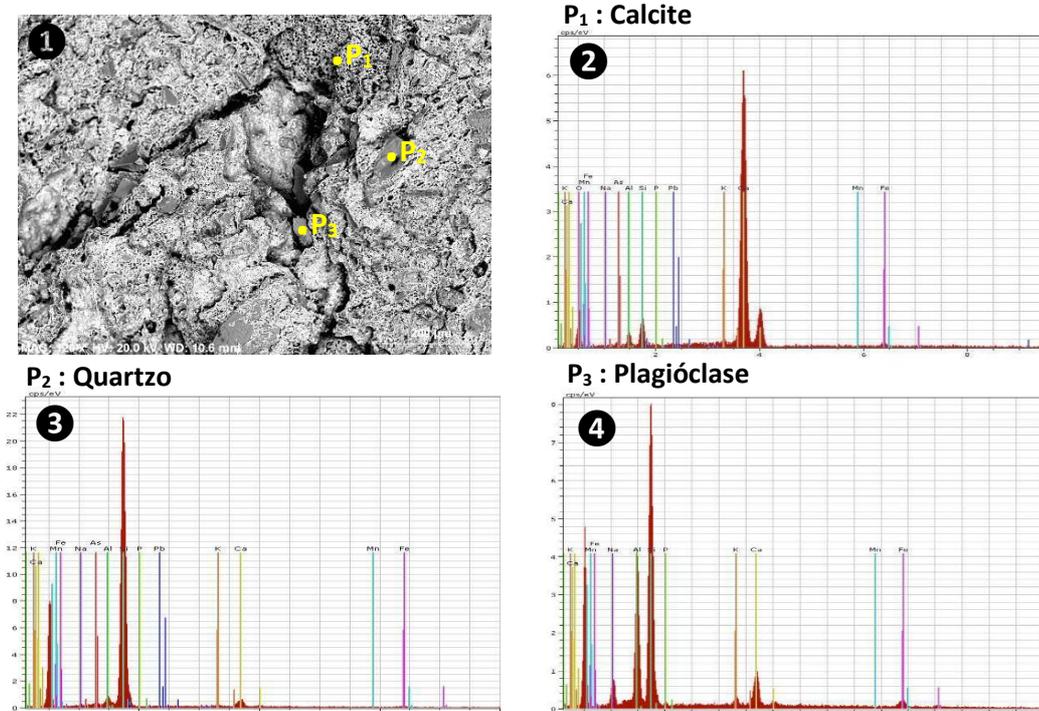


Figura 41. Análise SEM-EDX da lucerna MM_2. **1** imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX, **2**, **3** e **4** análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM **1**.

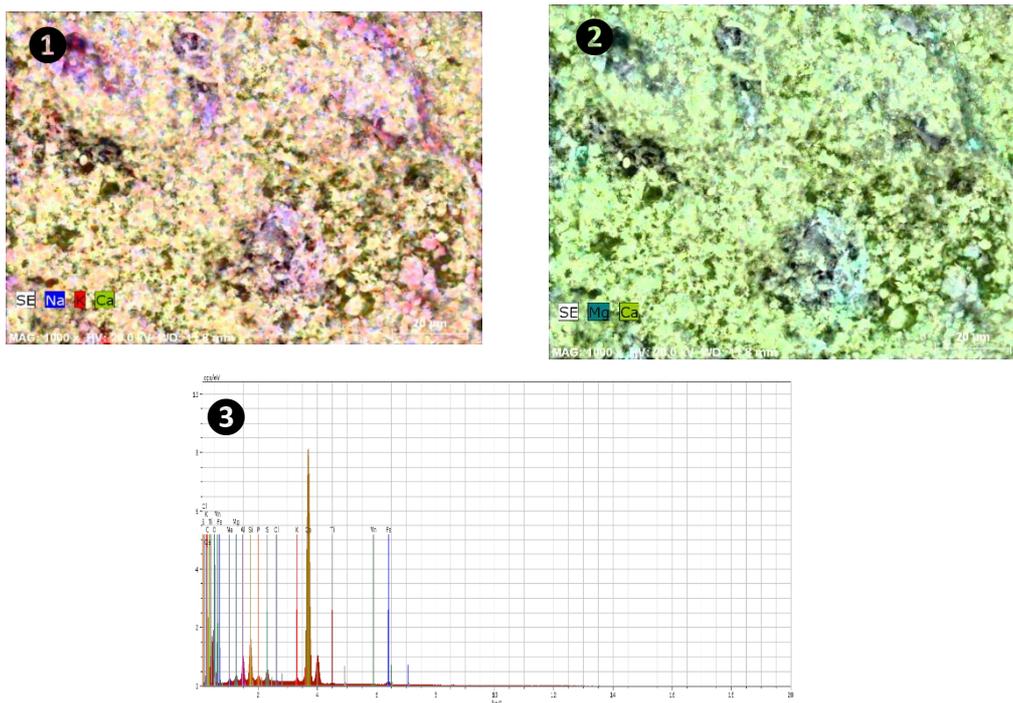


Figura 42. Análise SEM-EDX da lucerna MM_10. ① mapa de EDX com combinação dos elementos Na, K e Ca; ② mapa de EDX com combinação dos elementos Mg e Ca; ③ análise composicional (EDX) da zona das imagens ① e ②.

No espectro ③ da Figura 42 verifica-se que a matriz da cerâmica MM_10 é enriquecida em Ca e contém uma quantidade significativa de Si e Al e pouco teor de Fe, Ti, Na, Mg e K. Nesta lucerna não se identificou a presença de nenhum elemento não-plástico. Desta forma, a calcite e dolomite, identificadas pela XRD, são minerais secundários.

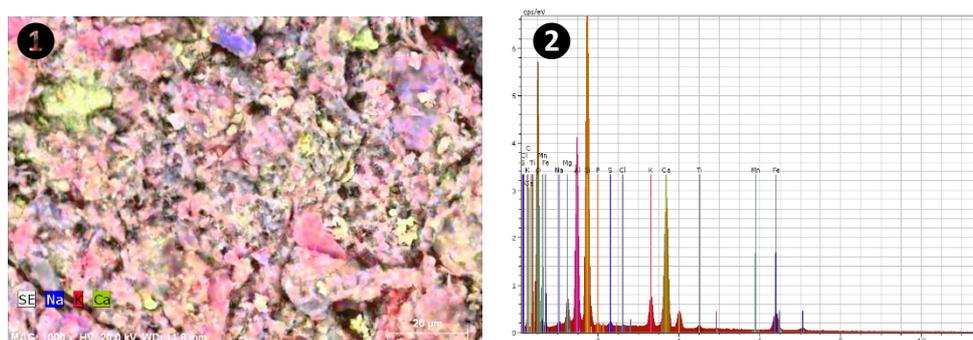


Figura 43. Análise SEM-EDX da lucerna MM_13. ① mapa de EDX com combinação dos elementos Na, K e Ca; ② análise composicional (EDX) da zona das imagens ①.

No espectro ② da Figura 43 verifica-se que a matriz argilosa da MM_13 é rica em Al e Si e Ca, contendo uma quantidade significativa de Fe, K e Mg, e pouco Na e Ti.

No mapa de EDX ① da Figura 43 verifica-se a existência de poros vazios. Observa-se que o K e o Na estão dispersos por toda a matriz. Observam-se elementos não-plásticos ricos em Na e K, cuja

microanálise P₁ (Figura 44) indicou a presença de plagióclase, elementos não-plásticos ricos em K, cuja microanálise P₂ (Figura 44) indicou a presença de feldspato potássico.

O quartzo e o feldspato potássico foram determinados por XRD. Por outro lado, a calcite não foi identificada por XRD, pelo que a SEM-EDX veio adicionar informação mineralógica acerca da lucerna MM_13.

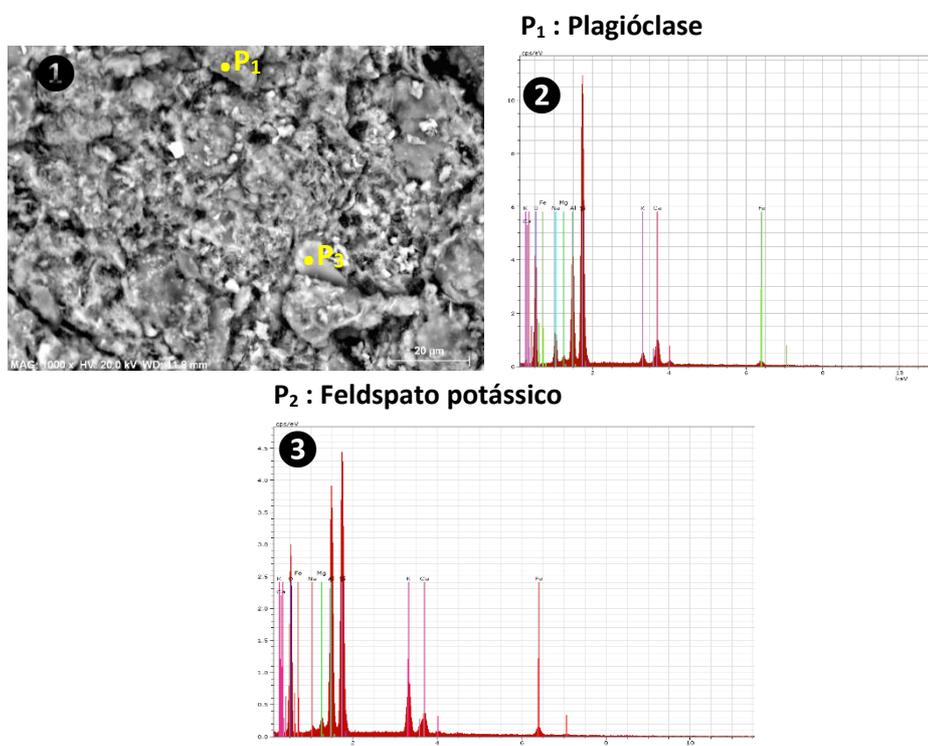


Figura 44. Análise SEM-EDX da lucerna MM_13. ① imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX, ② e ③, ④ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ①.

No espetro ③ da Figura 45 verifica-se que a matriz da cerâmica MM_31 é rica em Al e Si e Ca, contendo uma quantidade significativa de Fe, K e Mg, e pouco Na e Ti. Nos mapas de EDX ① e ② da Figura 45 verifica-se a existência de poros grandes preenchidos maioritariamente por Ca. Observa-se que o Ca e o Na estão dispersos por toda a matriz. Observam-se elementos não-plásticos ricos em Si, cuja microanálise P₂ (Figura 46) indicou a presença de quartzo e elementos não-plásticos ricos em K, que a microanálise P₃ (Figura 46) indica a presença de feldspato potássico. No mapa de EDX ② da Figura 45 observa-se também a presença de uma mancha rica em Fe, cuja microanálise P₁ (Figura 46) indicou a presença de óxido de Fe, acompanhado por Si e Al. Pela XRD, não foi identificado feldspato potássico ou nenhum óxido de ferro, pelo que a SEM-EDX veio adicionar informação mineralógica acerca da lucerna MM_1.

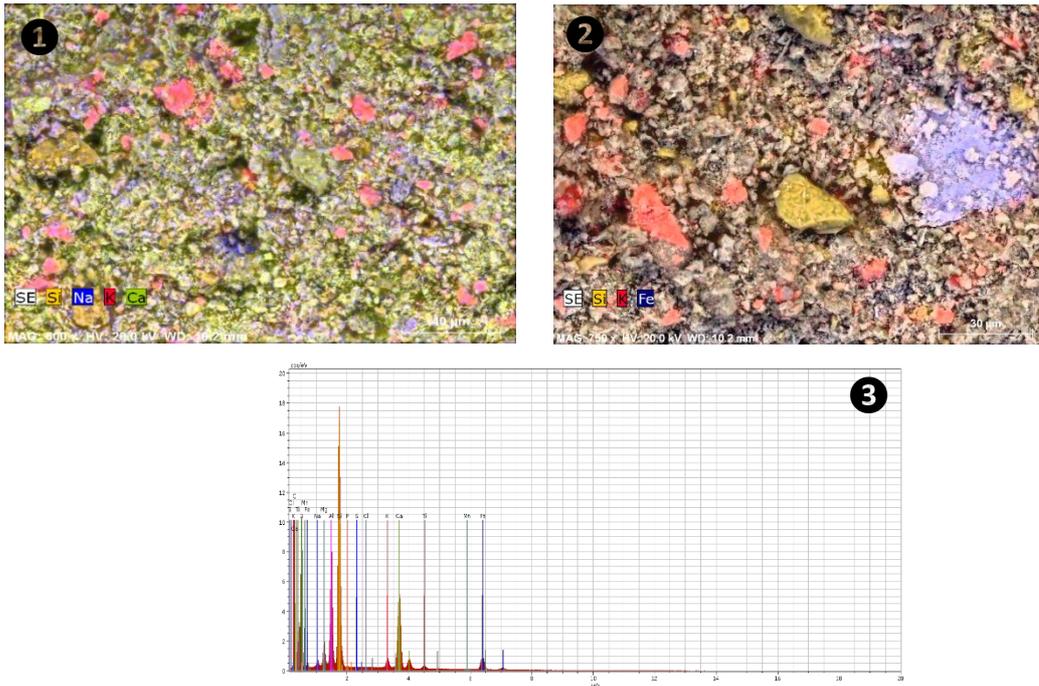


Figura 45. Análise SEM-EDX da lucerna MM_31. ① mapa de EDX, com combinação dos elementos Si, Na, K e Ca; ② análise composicional (EDX) da zona da imagem ①; ③ mapa de EDX, com combinação dos elementos Al e Si; ④ imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX.

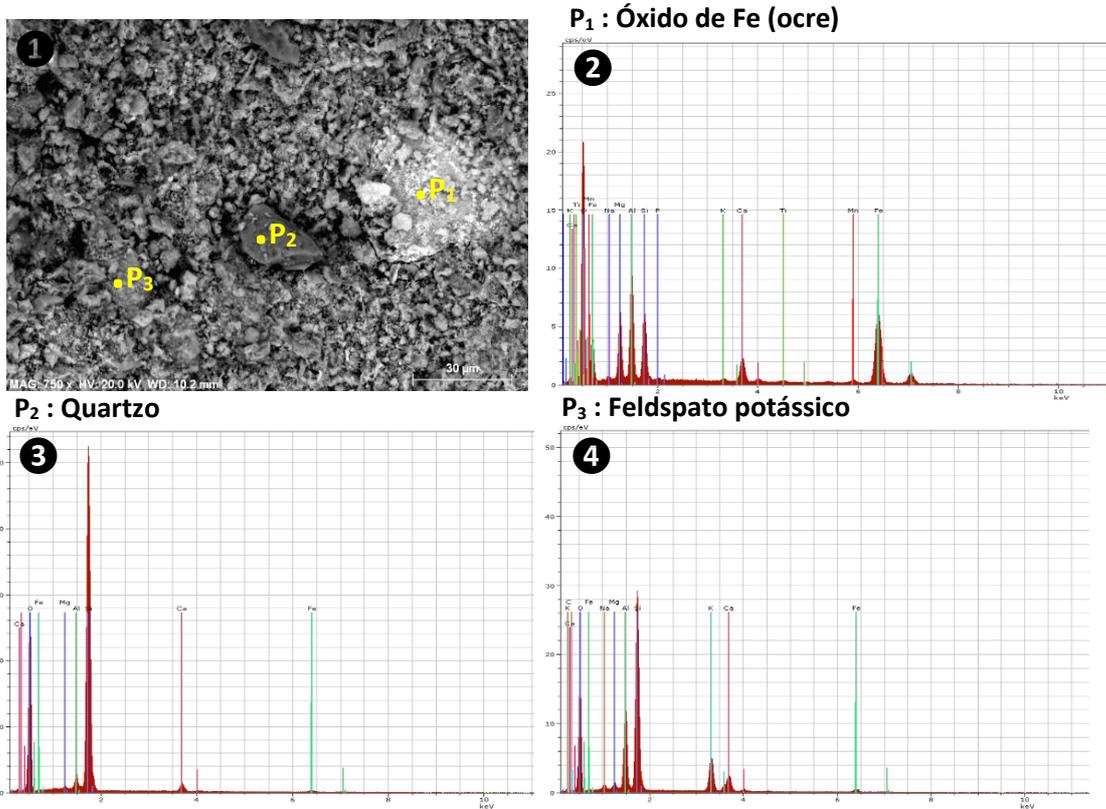


Figura 46. Análise SEM-EDX da lucerna MM_31. ① imagem de SEM assinalada com os pontos de microanálise por EDX, ②, ③, ④ análise composicional (EDX) dos elementos não-plásticos indicados na imagem SEM ①.

Em suma, as lucernas de Monte Molião apresentam uma composição química semelhante, são ricas em Al, Si e Ca, contendo uma quantidade significativa de Fe, K e Mg, que variam entre cerâmicas, no entanto, a MM_1 apresenta mais Mg e Fe e a MM_10 é mais enriquecida em Ca e mais pobre em Si, Al e Fe. Em relação aos elementos não-plásticos, na lucerna MM_1, MM_2 e MM_31 estão presentes o feldspato potássico e o quartzo, na MM_2 encontra-se a plagioclase e na MM_13 estão presentes o feldspato potássico e a plagioclase. Apesar das diferenças observadas na morfologia deste grupo de lucernas, os elementos não-plásticos não diferem muito entre elas.

5.2.2. Análises realizadas às camadas cromáticas

O conjunto de amostras de Monte Molião apresenta visualmente uma variedade de camadas cromáticas sobre pastas com diferentes tonalidades, e desta forma, selecionaram-se as seguintes combinações: camada cromática laranja sobre pasta bege acastanhada clara; camada cromática castanha avermelhada sobre pasta bege; camada cromática castanha escura sobre pasta bege; camada cromática laranja avermelhada e negra sobre pasta amarelada.

Para a análise das camadas cromáticas recorreu-se à XRF e à μ -XRD. Ambas as técnicas têm a limitação de penetrar profundamente em várias camadas, o que complica a análise da camada cromática. Assim, para uma observação e discussão mais clara dos resultados, sobrepôs-se, os espectros e os difratogramas, da análise feita à camada cromática e da análise feita à pasta. Para uma melhor observação das diferenças de composição elementar fez-se uma ampliação das zonas relevantes.

- Camada cromática laranja sobre pasta bege acastanhada clara

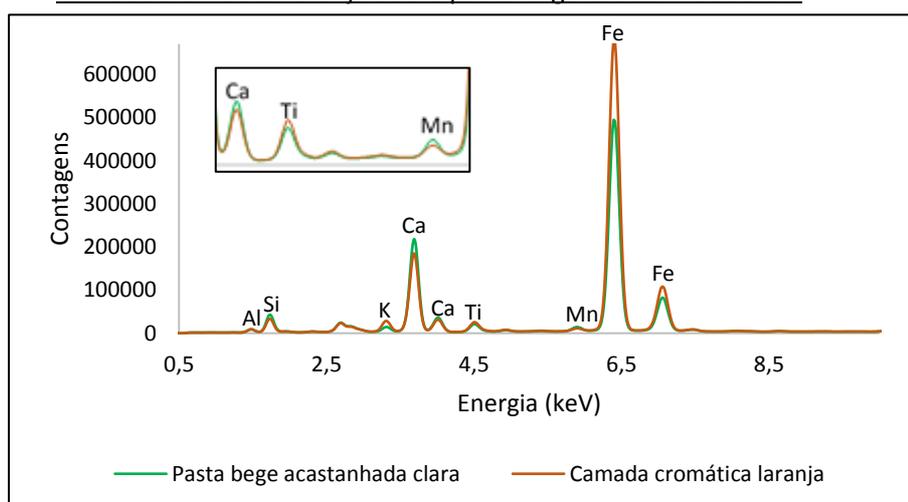


Figura 47. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_1.

Nos espectros da Figura 47 observa-se que a camada cromática da cerâmica MM_1 contém mais ferro, potássio e titânio e menos silício, cálcio e manganês que a pasta. Deste modo pode-se afirmar que o ferro é o elemento responsável pela cor laranja camada cromática, eventualmente misturado com compostos de K (e.g. argilas esmectíticas) (Hradil *et al.*, 2003).

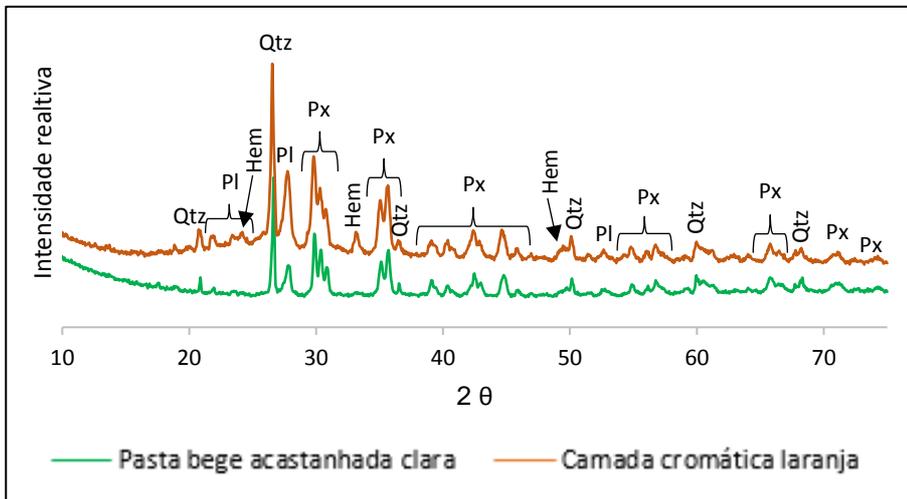


Figura 48. Difratoformas correspondentes às análises efetuadas à pasta e ao engobe da amostra MM_1. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Pl – Plagioclase.

Nos difratogramas da Figura 48 observa-se que a camada cromática da cerâmica MM_1 contém mais hematite que a pasta. Deste modo pode-se afirmar que a hematite é mineral responsável pela cor laranja da camada cromática, que corrobora com o teor elevado de Fe verificado por XRF.

- Camada cromática castanha avermelhada sobre pasta bege

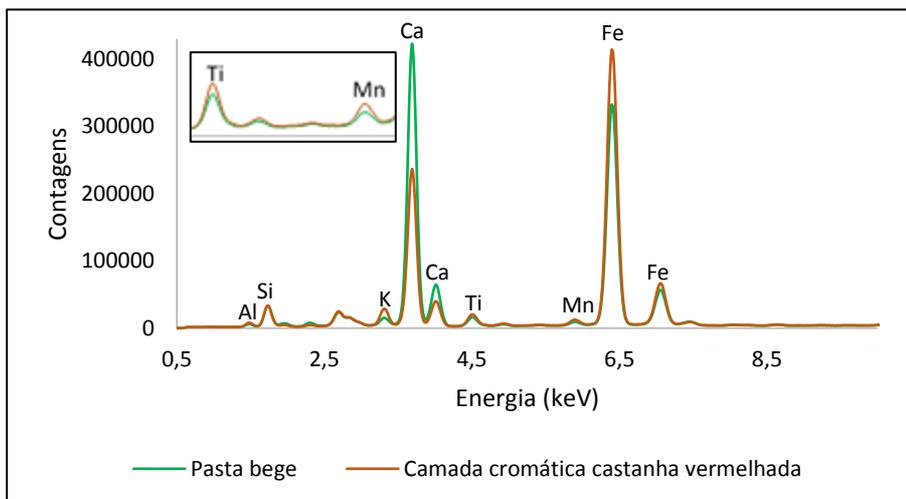


Figura 49. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_5.

Nos espectros da Figura 49 observa-se que a camada cromática da cerâmica MM_5 contém mais ferro, potássio, titânio e manganês e menos cálcio que a pasta. Deste modo pode-se afirmar que o ferro e o manganês, acompanhados por potássio, são os elementos responsáveis pela cor castanho avermelhada da camada cromática. Segundo Aloupi *et al.* (2000), matérias-primas com teores diferentes de Mn e Fe produzem a cor castanha quando cozidos, quer a atmosfera do forno seja oxidante ou redutora (Aloupi *et al.*, 2000).

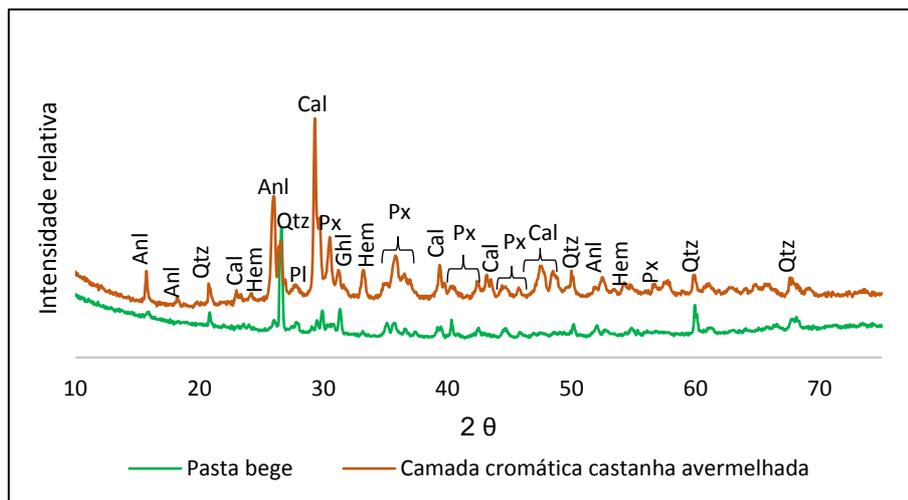


Figura 50. Difratoformas correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_5. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Pl - Plagioclase; Anl – Analcite; Ghl – gehlenite; Cal- Calcite.

Nos difratogramas da Figura 50 observa-se que a camada cromática da cerâmica MM_5 contém mais hematite que a pasta, que corrobora com o teor elevado de Fe verificado por XRF. A presença de calcite na camada cromática pode ser proveniente do solo onde a cerâmica este enterrada.

- Camada cromática castanha escura sobre pasta bege

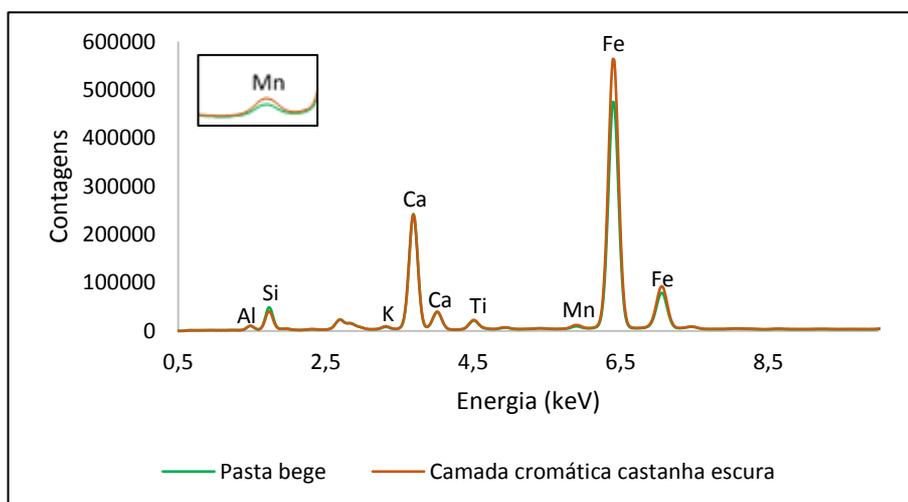


Figura 51. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_8.

Nos espectros da Figura 51 observa-se que a camada cromática da cerâmica MM_8 contém mais ferro e manganês e menos silício que a pasta, pelo que se pode afirmar-se que elementos ferro e manganês são os elementos responsáveis pela cor castanho-escura do engobe.

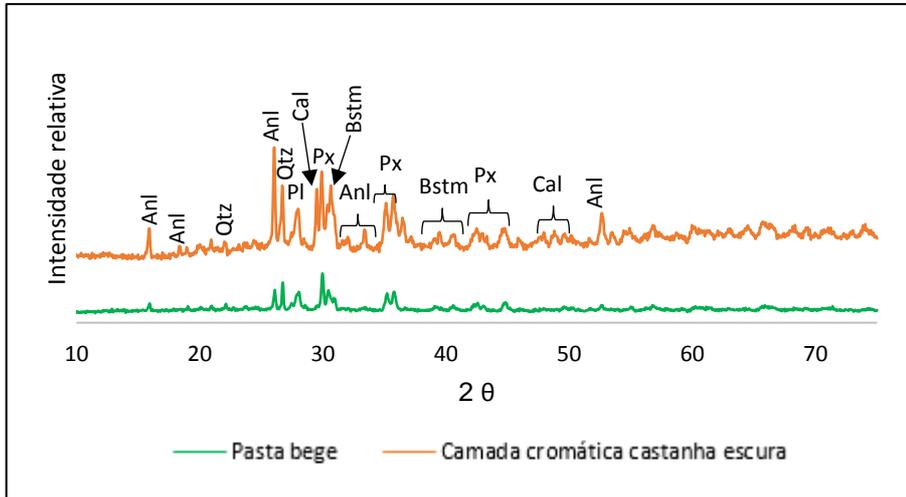


Figura 52. Difratomogramas correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_8. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Bstm - Bustamite; Pl - Plagioclase; Anl – Analcite; Cal – Calcite.

Nos difratogramas da Figura 52 observa-se que a camada cromática da cerâmica MM_8 contém bustamite $\text{Ca}(\text{Mn}^{2+},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ e a pasta não. A presença de bustamite corrobora com o teor elevado de Mn e Fe identificados por XRF.

- Camada cromática laranja avermelhada e negra sobre pasta bege amarelada

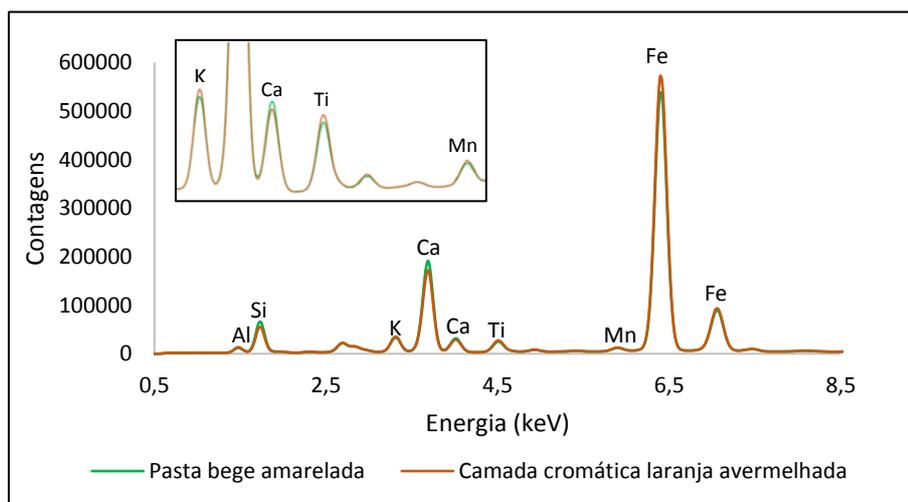


Figura 53. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta à camada cromática laranja avermelhado da amostra MM_20.

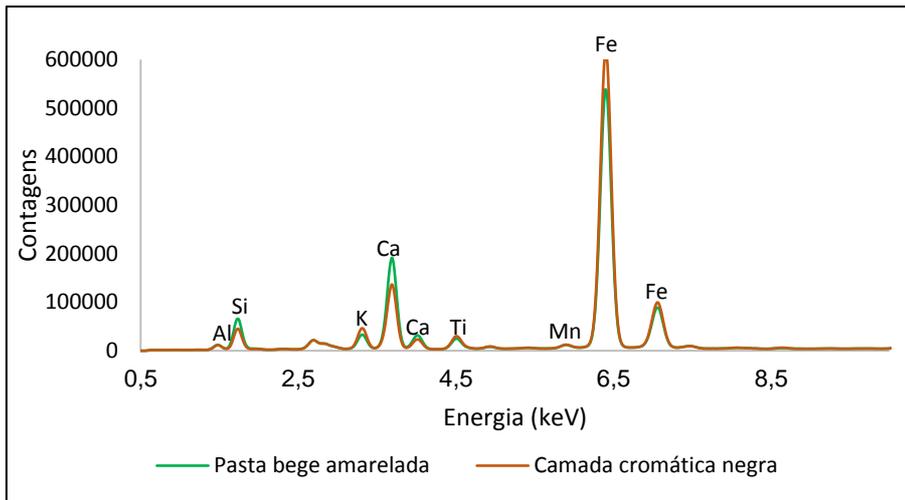


Figura 54. Espectros de XRF correspondentes às análises efetuadas à pasta à camada cromática negra da amostra MM_20.

Nos espectros da Figura 53 e Figura 54 observa-se que as camadas cromáticas laranja avermelhada e negra da cerâmica MM_20, contêm ambas, mais potássio, titânio e ferro e menos silício e cálcio do que a pasta.

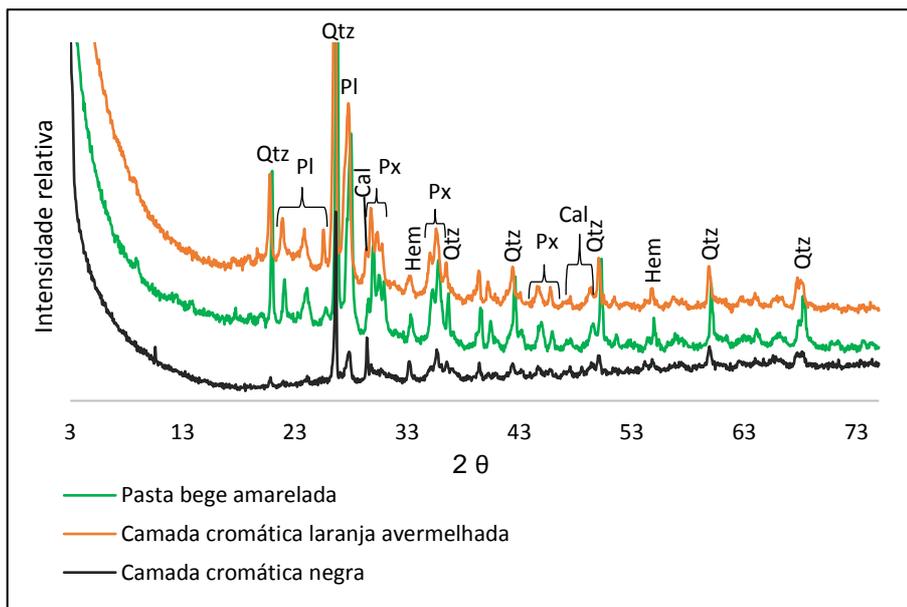


Figura 55. Difratoformas correspondentes às análises efetuadas à pasta e à camada cromática da amostra MM_20. Qtz – Quartzo; Px – Piroxena; Hem – Hematite; Pl - Plagioclase; Cal – Calcite.

Nos difratoformas da Figura 55 observa-se que a camada cromática laranja avermelhada e negra apresentam a mesma composição mineralógica, que também é igual à composição da pasta. As duas tonalidades, com a mesma composição, podem ter sido criadas pela presença de ferro amorfo.

A combinação das técnicas analíticas XRF, ICP-MS, XRD e SEM-EDX, usadas para o estudo de lucernas romanas, forneceu informação acerca da microestrutura e da composição química e mineralógica (da pasta, das camadas cromáticas e dos desengordurantes). Esta informação contribui para a identificação da possível origem das matérias-primas e tecnologias de fabrico aplicadas às lucernas. Para estudar a origem das matérias-primas é necessário conhecer a composição química e mineralógica das cerâmicas e associá-la ao conhecimento geológico. Para conhecer a tecnologia de fabrico de uma cerâmica é necessário conhecer as técnicas de manufatura, inclusive decoração e tratamento da superfície, temperatura de queima e atmosfera do forno (oxidante ou redutora) e avaliá-las como um todo. Neste estudo, também é relevante relacionar todas as características mencionadas anteriormente, com as tipologias cerâmicas, de forma a atestar as suas características, compreender as correlações existentes entre elas e fornecer argumentos de natureza arqueológica.

As duas tipologias de lucernas exumadas em Santa Bárbara dos Padrões revelaram diferentes ao nível da matéria-prima utilizada bem como da tecnologia de fabrico.

As lucernas do tipo “Pequenas-Laranja” apresentam pasta laranja e forma “atípica”, cuja cronologia atribuída é a 1ª metade do séc. II d.C. Caracterizam-se por apresentar maior teor de Ti, Al, V, elementos associados a argilas e ao mineral ilmenite (FeTiO_3), um óxido natural encontrado em rochas ígneas, especialmente gabros. São também enriquecidas em Sc e Co que são elementos traço normalmente presentes em minerais ferromagnesianos. Estes resultados vêm corroborar a presença dos minerais piroxena e anfíbola (minerais máficos) e moscovite (mineral félsico). Estas cerâmicas contêm ainda feldspatos e quartzo (minerais félsicos) e hematite. Esta mineralogia é compatível com matérias-primas resultantes da alteração de rochas ígneas máficas ou intermédias. Os gabros (rochas ígneas máficas) encontram-se presentes em grande quantidade no compartimento oriental da unidade geológica do Complexo Ígneo de Beja, localizado a cerca de 40 Km do sítio arqueológico de Santa Bárbara dos Padrões (Oliveira, 1992), local este que pode ter sido o fornecedor de matérias-primas para a manufatura destas lucernas. A hematite é a principal responsável pela tonalidade laranja das lucernas. Aos 700 °C, sob uma atmosfera oxidante, o tamanho das partículas dos minerais de hematite aumentam e esta torna-se vermelha (Mastrotheodoros, Beltsios e Zacharias, 2010; Trindade, 2007; Molera, 1998). No entanto a mineralogia indicou a utilização de diferentes temperaturas de cozimento, facto que pode estar relacionados com os seguintes fatores: a temperatura no forno é irregular ao longo do tempo ou a temperatura no forno, em cada cozimento não está homogeneamente distribuída. A análise da microestrutura revelou que as cerâmicas apresentam uma matriz heterogénea e má execução no processo de produção. e que a anfíbola, plagioclase e o feldspato potássico estão na forma de elementos não-plásticos, mas que não foi possível saber se foram adicionados intencionalmente ou se fazem parte da argila. Macroscopicamente apresentam uma forma tosca, fabrico pouco cuidado, não foram identificados sinais de tratamento de superfície ou motivos

decorativos, aspetos que corroboram com a hipótese de produção regional, provavelmente manufaturadas numa oficina modesta e para pessoas com poucas posses. Uma vez que foram encontradas em contexto religioso, também podem ter sido manufaturadas apenas para esse fim e por isso, apresentam um fabrico simples. É um grupo de lucernas que se destaca bastante do restante conjunto estudado, tanto ao nível da forma, da tonalidade, mas também em termos de composição química e mineralógica e microestrutura.

As lucernas do tipo Rio Tinto-Aljustrel, do séc. II – III d.C., mostraram diferenças entre si, tanto quimicamente como mineralogicamente. As lucernas, SBP_20-22, SBP_26-29, SBP_31, a forte presença de cálcio e dos minerais de neoformação gehlenite e diópsido são um forte indicador da utilização de matéria-prima calcária. Estas fases e a mulite são também compatíveis com temperaturas de cozimento superior aos 800 °C, e irregulares dentro do forno. Na queima de argilas calcárias, sob atmosfera oxidante, o ferro é normalmente incorporado na estrutura cristalina de diversas fases silicatadas, originando pastas de tonalidade bege e branca em vez de formar hematite vermelha (Molera, 1998). As lucernas do tipo Rio Tinto-Aljustrel apresentam tonalidades entre o bege e o branco mas, em algumas, foram observadas manchas rosadas nas lucernas SBP_21, SBP_22, SBP_27, SBP_28 e SBP_31 (ver ANEXO A). Estas manchas também podem ser explicadas pela cozedura com temperatura e atmosfera irregulares ou devido a empilhamento das peças dentro do forno, implicando diferentes especiações do ferro. A análise da microestrutura foi realizada na lucerna SBP_31 e revelou uma matriz homogénea e depurada, indicando uma boa execução no processo de produção e a presença de quartzo e outro mineral que pode-se tratar de uma anfíbola ou piroxena, sob a forma de elemento não-plástico. Não foi possível saber se foram adicionados intencionalmente ou se fazem parte da matéria-prima argilosa. As lucernas SBP_12 e SBP_13 diferem por não incluírem a gehlenite e por apresentarem o feldspato alcalino, que corrobora com o elevado teor de K e menor teor em Ca, identificados a partir da análise química. A análise da microestrutura foi realizada na lucerna SBP_13 e revelou uma matriz homogénea e depurada, indicando uma boa execução no processo de produção e a presença de feldspato potássico sob a forma de elemento não-plástico. Não foi possível saber se foi adicionado intencionalmente ou se faz parte da matéria-prima argilosa. O fabrico simples das lucernas Rio Tinto-Aljustrel sugere uma produção numa oficina modesta, uma vez que não apresenta camadas cromáticas nem motivos decorativos. O seu local de fabrico é atribuído a centros oleiros do Sudoeste peninsular, principalmente da região da Bética (Morillo Cerdán, 1990). A menor quantidade de Ca e elementos químicos associados nas lucernas SBP_12 e SBP_13 parecem mostrar que estes artefactos têm uma origem diferente. Por outro lado, os dados composicionais das restantes lucernas do tipo Rio Tinto-Aljustrel sugerem uma matéria-prima semelhante à utilizada na generalidade das cerâmicas romanas béticas, contudo o mesmo tipo de matérias-primas estão disponíveis no Algarve (Trindade, 2007).

O estudo das lucernas exumadas em Monte Molião revelou diferenças entre lucernas com a mesma forma e semelhanças entre lucernas de formas diferentes, tanto ao nível da matéria-prima utilizada bem como da tecnologia de fabrico.

A lucerna MM_2 do tipo Andújar datada da 2ª metade do séc. I d.C. apresenta uma pasta de tonalidade laranja que parece estar relacionada com a presença de hematite vermelha. A análise da sua microestrutura identificou uma matriz heterogénea com minerais quartzo e plagióclase sob a forma de grãos grosseiros, que podem ter sido adicionados intencionalmente ou fazerem parte da composição da argila. A partir da informação arqueológica, a MM_2 pode ter sido fabricada na capital da província da Lusitânia (Mérida) ou no sul da Península Ibérica, no entanto o estudo arqueométrico não permite validar esta hipótese.

A lucerna MM_32 quimicamente é a lucerna que apresenta maior quantidade de ferro de todo o grupo cerâmico, explicado pela presença de goethite e hematite, que é responsável pela tonalidade cor de tijolo. Desta forma, a manufatura da lucerna MM_32 do tipo Dressel-Lamboglia 5 datada do séc. I d.C. foi feita com uma matéria-prima rica em goethite e foi cozida a temperaturas perto dos 700 °C sob uma atmosfera oxidante e pós-cozedura redutora. A partir da informação arqueológica, a MM_32 pode corresponder a uma produção norte-italica, contudo na região do Algarve também existem matérias-primas ricas em goethite (Trindade, 2007).

As lucernas MM_5 (do tipo Dressel-Lamboglia 9a datada do Séc. 20 a.C. – 25 d.C.), MM_11 (Dressel-Lamboglia 11/14) e a MM_12 (do tipo Andújar) com cronologia atribuída à 2ª metade do séc. I d.C. e a MM_24 (Forma Indeterminada datada do Séc. I-II d.C.) pertencem ao grupo com maior teor de Ca e menor teor de Fe e apresentam pastas de coloração acastanhada a vários tons de bege. Por outro lado, as lucernas MM_1 e MM_8 (Dressel-Lamboglia 11) e MM_3, MM_9, MM_15, MM_19 e MM_25 (Dressel-Lamboglia 11/14) com cronologia atribuída à 2ª metade do séc. I d.C., MM_7 (Rio Tinto-Aljustrel datada do séc. II – III d.C.), MM_10 (Dressel-Lamboglia 3a datada no final do séc. I a.C.), MM_4, MM_6, MM_13-14, MM_16-18, MM_20-23, MM_26-MM_30 (Forma Indeterminada datada do Séc. I-II d.C.) e MM_31 (Dressel-Lamboglia 5 datada do séc. I d.C.) contêm menos cálcio mas mais ferro e apresentam pastas de coloração acastanhada a vários tons de bege. Todas contêm os minerais quartzo, piroxena e plagióclase, a MM_3, MM_5, MM_7, MM_9, MM_10-12 contêm também gehlenite, a MM_17 e a MM_21 também contém mulite e gehlenite. A hematite está presente nas lucernas MM_7, MM_13-18, MM_20-24, MM_26 e MM_30. Todas parecem ter sido manufaturadas com matéria-prima com carbonatos sob condições oxidantes, mas que aparentam ter sido cozidas a temperaturas diferentes, que é uma das principais causas para as diferenças de tonalidades das pastas. Quando a atmosfera do forno é oxidante, a quantidade de minerais com ferro e cálcio determinarão se uma pasta será branca, bege, amarelada ou vermelha alaranjada, como acon-

tece com estes artefactos estudados (Maritan *et al.*, 2006). No entanto, as condições a que as lucernas estiveram expostas durante o tempo de enterramento também têm alguma influência na tonalidade das pastas. A análise da microestrutura foi estudada nas lucernas MM_1, MM_10, MM_13 e MM_31 e verificou-se que a MM_1 apresenta uma matriz argilosa heterogénea com poros alongados e fundos e a MM_10, MM_13 e MM_31 exibem uma matriz de argilosa relativamente homogénea e compacta, verificando-se que nestas três últimas houve um cuidado na depuração da argila natural antes da sua utilização e desta forma não parece ter havido adição de têmpera que é indicativo de uma tecnologia de fabrico mais cuidada. Na MM_10 não foram identificados elementos não-plásticos e na MM_1, MM_13 e MM_31 identificaram-se o feldspato potássico e quartzo. Neste conjunto de lucernas, algumas apresentam camadas cromáticas, cuja grande maioria, parece tratar-se de engobe. As tonalidades variam entre vários tons de laranja a castanha escura (MM_4, MM_8, MM_30) e negra (MM_12, MM_14, MM_15, MM_20, MM_23). O estudo da composição das camadas cromáticas realizado nas lucernas, MM_1, MM_5, MM_8 e MM_20, revelou que o ferro, presente na forma de hematite, é o elemento responsável pela tonalidade laranja e laranja avermelhada e os elementos ferro e manganês juntos são os responsáveis pela cor castanha escura. Na lucerna MM_20 a presença das duas tonalidades parece terem sido criadas por um cozimento sob uma atmosfera variável no que concerne ao seu carácter oxidante-redutor. É de salientar que o engobe não tem apenas efeito decorativo, ele era usado também para melhorar a textura dos artefactos cerâmicos, torná-los menos permeáveis e reduzir o seu encolhimento durante a secagem e o cozimento (Shepard, 1974). O enriquecimento em Ca e elementos químicos associados mostram que estes artefactos são compatíveis com matérias-primas ricas em carbonatos, calcíticos ou dolomíticos. Tal como aconteceu nas lucernas tipo Rio Tinto-Aljustrel, esta composição é compatível com a geologia da província Bética, mas também com o Algarve (Trindade, 2007). A diferente mineralogia, no que concerne a fases formadas no processo de cozimento, indica uma manufatura onde o controle das condições de queima é errático.

5.3. Combustíveis utilizados nas lucernas romanas

5.3.1. Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)

A seleção das amostras para análises por GC-MS foi feita com base na forma e cronologia. Procurou-se escolher um grupo de amostras que representasse cada forma e cronologia. Assim, do conjunto de Santa Bárbara dos Padrões foram selecionadas as amostras SBP_2, SBP_5, SBP_7, SBP_8, SBP_16, SBP_19 (“Pequenas-Laranja” datadas da 1ª metade do séc. II d.C.) SBP_12, SBP_13, SBP_20 (Rio Tinto-Aljustrel datadas do séc. II – III d.C.), e do conjunto de Monte Molião foram selecionadas as amostras MM_7 (Rio Tinto-Aljustrel datadas do séc. II – III d.C.), MM_3, MM_15, MM_19,

MM_25 (Dressel-Lamboglia 11/14 datadas da 2ª metade do séc. I d.C.) e MM_17, MM_23, MM_27, MM_28 e MM_29 (Forma indeterminada datadas do séc. I-II d.C.).

O número de amostras selecionadas teve que ser limitado face à grande quantidade de amostras estudadas e tendo em conta tempo, amostras que podiam ser destruídas, e só foram escolhidos fragmentos com os componentes fundo ou reservatório, que estiveram em contacto o iluminante.

Através da análise por GC-MS analisaram-se os extratos lipídicos totais obtidos por via de dois métodos de extração (método 1 e método 2) para cada uma das vinte amostras selecionadas.

Os resultados obtidos foram processados no *software* AMDIS (do inglês *Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System*) e os cromatogramas interpretados e comparados com a base de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês *National Institute of Standards and Technology - NIST*).

A identificação dos alcanos foi feita através da injeção de padrões de alcanos nas mesmas condições cromatográficas utilizadas nas amostras. Para auxiliar a identificação dos restantes compostos foi utilizado o índice de retenção, *I*, calculado com a seguinte fórmula:

$$I = 100 \times \left[n + (N - n) \frac{t_r(\text{desconhecido}) - t_r(n)}{t_r(N) - t_r(n)} \right], \text{ em que } n \text{ é o número de carbonos do alcano, } N \text{ é } n+1 \text{ e } t_r \text{ é o tempo de retenção.}$$

As tabelas com os valores dos tempos de retenção e as figuras com as curvas de regressão linear da mistura de alcanos obtida pelos métodos 1 e 2 de análise cromatográfica encontram-se no ANEXO E.

De seguida irão ser apresentados e discutidos os resultados para cada amostra analisada de cada sítio arqueológicos. Os resultados foram divididos por sítio.

a) Santa Bárbara dos Padrões

Das amostras SBP_2, SBP_5, SBP_7, SBP_8, SBP_12, SBP_13, SBP_20, SBP_22 obtiveram-se resultados positivos usando ambos os métodos de extração. Das amostras SBP_13 e SBP_19 apenas se obtiveram resultados através do método 2. Os resultados encontram-se na Tabela 18, Tabela 19 e Tabela 20.

Tabela 18. Ácidos gordos saturados e insaturados, ácidos hidroxílicos, cetoácidos, éster e monoacilgliceróis (MAG's), identificados por GC-MS nas amostras de Santa Bárbara dos Padrões, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.

Compostos		Amostras de Santa Bárbara dos Padrões																				
		SBP_2		SBP_5		SBP_7		SBP_8		SBP_12		SBP_13		SBP_16		SBP_19		SBP_20		SBP_22		
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Ácidos gordos saturados	Ácido octanóico (C8:0)																	*				
	Ácido nonanóico (C9:0)	*		*		*		*						*	*			*		*		
	Ácido decanóico (C10:0)			*										*				*				
	Ácido laurico (C12:0)	*		*		*		*						*	*			*		*		
	Ácido mirístico (C14:0)	*		*		*		*		*				*				*				
	Ácido-14-metil-pentadecanóico (C15:0)					*																
	Ácido pentadecanóico (C15:0)			*		*								*	*			*		*		
	Ácido palmítico (C16:0)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ácido margárico (C17:0)		*							*				*				*	*	*	*	*
	Ácido esteárico (C18:0)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	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 heptacosanóico (C27:0)					*												*	*	*	*	*
Ácido montânico (C28:0)		*			*		*		*		*		*		*		*	*	*	*	*	
Ácido triacontanóico (C30:0)		*			*		*		*		*		*		*		*	*	*	*	*	
Ácido dotriacontanóico (C32:0)					*		*		*		*		*		*		*	*	*	*	*	
Ácido tetratriacontano (C34:0)																	*	*	*	*	*	
Ácidos gordos insaturados	Ácido palmitoleico (C16:1)	*	*	*				*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	Ácido heptadecenóico (C17:1)																	*	*	*	*	
	Ácido oleico (C18:1)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ácido linoleico (C18:2)		*						*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Isômeros do ácido linoleico (C18:2)		*					*		*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ácido nonadecenóico (C19:1)								*		*		*		*		*	*	*	*	*	*
	Ácido erúcido (C22:1)		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ácidos hidroxílicos	Ácido-15-hidroxi-hexadecanóico		*			*		*		*		*		*		*		*	*	*	*	
	Ácido-9,10-dihidroxi-octadecanóico																	*	*	*	*	
Cetoácidos	Ácido-9-ceto-octadecanóico																	*	*	*	*	
	Ácido-10-ceto-octadecanóico							*		*		*		*		*		*	*	*	*	
Éster	Éster hexadécilico do ácido palmítico								*		*		*		*		*	*	*	*	*	
MAG's	1-Monopalmitina	*		*			*		*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	2-Monopalmitina																	*	*	*	*	
	1-Monoestearina	*		*			*		*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	

Tabela 19. Álcoois identificados por GC-MS nas amostras de Santa Bárbara dos Padrões, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.

		Amostras de Santa Bárbara dos Padrões																				
		SBP_2		SBP_5		SBP_7		SBP_8		SBP_12		SBP_13		SBP_16		SBP_19		SBP_20		SBP_22		
Compostos		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Álcoois	Glicerol					*				*								*				
	Tetradecanol	*		*		*		*		*				*				*		*		
	Pentadecanol	*										*						*				
	Hexadecanol	*	*	*		*	*	*	*	*		*	*					*	*	*	*	
	Heptadecanol	*		*									*					*				
	Octadecanol	*		*		*	*	*		*	*		*					*	*	*	*	
	Nonadecanol	*																*				
	Eicosanol			*		*				*	*		*					*	*		*	
	Heneicosanol	*								*					*							
	Docosanol	*		*						*								*		*		
	Tricosanol									*												
	Tetracosanol	*		*		*	*	*	*	*			*								*	
	Pentacosanol									*												
	Hexacosanol	*				*	*	*	*	*			*						*	*		
	Heptacosanol							*	*	*												
	Octacosanol	*				*	*	*	*	*			*						*	*		
Triacontanol	*				*	*			*	*		*	*					*	*			
Dotriacontanol	*				*	*			*	*		*						*	*			
Tetratriacontanol					*				*	*								*	*			

Tabela 20. Alcanos lineares e compostos terpênicos identificados por GC-MS nas amostras de Santa Bárbara dos Padrões, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.

		Amostras de Santa Bárbara dos Padrões																				
		SBP_2		SBP_5		SBP_7		SBP_8		SBP_12		SBP_13		SBP_16		SBP_19		SBP_20		SBP_22		
Compostos		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Alcanos lineares	Eicosano (C20)	*																				
	Tricosano (C23)					*				*								*				
	Tetracosano (C24)	*	*	*		*				*	*		*									
	Pentacosano (C25)	*		*		*		*	*	*	*		*					*		*		
	Hexacosano (C26)	*		*		*				*	*		*					*		*		
	Heptacosano (C27)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*	*	*	*	*	*
	Octacosano (C28)	*		*		*		*	*	*	*		*					*		*		
	Nonacosano (C29)	*	*	*		*	*	*	*	*	*		*	*		*	*	*	*	*	*	*
	Triacontanano (C30)			*		*		*	*	*	*		*					*		*		
	Hentriacontano (C31)	*	*	*		*	*	*	*	*	*		*	*		*	*	*	*	*	*	*
	Dotriacontano (C32)			*						*			*					*		*		
	Tritriacontano (C33)			*		*				*	*		*	*				*		*		
Pentatriacontano (C35)									*								*		*			
Compostos terpênicos	Esqualeno	*		*				*		*		*	*		*	*	*	*	*	*	*	
	Colesterol	*		*				*		*		*	*		*	*	*	*	*	*	*	
	β-Sitosterol									*							*		*		*	
	α-Tocoferol									*		*		*		*	*	*	*	*	*	
	Ácido pimárico		*															*		*		*
	Ácido dehidroabiético	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

A análise por GC-MS relevou que o extrato lipídico total de cada amostra de Santa Bárbara dos Padrões contém, principalmente, ácidos gordos saturados, álcoois e alcanos.

As amostras SBP_2, SBP_7 e SBP_20, apresentam compostos biomarcadores de cera de abelha. A identificação de cera de abelha nas cerâmicas arqueológicas é feita tendo em conta a presença de: alcanos de cadeia longa e ímpar (C₂₁-C₃₃), maioritariamente C₂₇; ácidos gordos de cadeia longa e par (C₂₂-C₃₄), maioritariamente C_{24:0}; ácidos hidroxi-palmitico, ácido palmítico e álcoois de cadeia longa (C₂₄-C₃₄), maioritariamente C₃₀, provenientes da clivagem das ligações éster (Colombini e Modugno, 2009; Roffet-Salque *et al.*, 2015).

Quando a cera de abelha crua é analisada diretamente no GC-MS, são identificados n-alcanos (C₂₁-C₃₃), ácidos gordos de cadeia longa e par (C₂₂-C₃₄), maioritariamente C_{24:0} e ésteres do palmitato de cadeia longa (C₄₀-C₅₂), maioritariamente C₄₆. No entanto, embora a cera de abelha seja um material muito estável e quimicamente inerte, estudos verificaram que a sua composição nas cerâmicas arqueológicas apresenta algumas alterações significativas em comparação com o material cru (Regert, Colinart, Degrand e Decavallas, 2001). As principais alterações observadas são devido:

- ao facto da cera de abelha ter sido aquecida durante a sua utilização das lucernas, o qual deverá ter provocado a perda de alcanos de menor peso molecular (Regert *et al.*, 2001);

- às condições ambientais particulares que as lucernas estiveram submetidas aquando do seu enterramento, o qual pode provocar a sublimação da cera e conseqüentemente perda de alcanos de menor peso molecular (Regert *et al.*, 2001).

- ao uso de dois métodos de extração para a recuperação dos resíduos orgânicos das lucernas que provocaram a hidrólise dos ésteres (Correa-Ascencio e Evershed, 2014).

A cera de abelha já foi identificada também em outras tipologias cerâmicas, do Neolítico e romanas (Charters *et al.*, 1995; Evershed *et al.*, 1997; Evershed, Dudd, Anderson-Stojanovic e Gebhard, 2003; Heron, Nemcek, Bonfield, Dixon e Ottaway, 1994b; Regert *et al.*, 2001; Salque *et al.*, 2013). O papel da cera de abelha nos objetos cerâmicos ainda não está claramente elucidado, mas a sua presença tem sido associada ao uso como agente impermeabilizante, com o intuito de aumentar a impermeabilidade destes, mas também foi indicada como iluminante.

Nas amostras SBP_2, SBP_5, SBP_7, SBP_8, SBP_12, SBP_13 e SBP_20 foi identificado o ácido dehidroabiético e na amostra SBP_2 também se identificou o ácido pimárico. Estes compostos diterpénicos são biomarcadores típicos da oxidação de resinas de plantas da família *Pinaceae* (Font, Salvadó, Butí e Enrich, 2007). Os principais compostos presentes na resina fresca de plantas da família *Pinaceae* são ácidos diterpénicos, nomeadamente ácido abiético e o ácido pimárico, mas normalmente os diterpenóides pimarânicos encontram-se ausentes nas cerâmicas arqueológicas, e os ácidos dehidroabiéticos são os compostos abietanos que mais permanecem (Font *et al.*, 2007). Apesar

do ácido dehidroabiético estar presente em pequena quantidade nas resinas frescas, é identificado nas cerâmicas arqueológicas porque resulta da desidrogenação oxidante dos ácidos abietadiénicos, uma consequência do envelhecimento da resina (Pollard e Heron, 2008). Cerca de 20-50% da composição das resinas é representada por monoterpenos e sesquiterpenos, mas ambos ocorrem geralmente como hidrocarbonetos com algumas formas oxidadas, e muitas vezes como componentes vestigiais, uma vez que sob condições naturais volatilizam (Pollard e Heron, 2008). As resinas de pinheiro é uma das resinas diterpenóides mais difundida e amplamente utilizada na antiguidade. Foram aplicadas, na sua grande maioria na forma de *pitch*, um material viscoso insolúvel em água, produzido principalmente pelo aquecimento de resinas *Pinaceae*, um processo que pode ser feito com ou sem a presença de madeira (Font *et al.*, 2007). Estudos confirmam que o *pitch* foi utilizado na superfície interior das cerâmicas para reduzir a porosidade do material (Colombini e Modugno, 2009; Beck, Smart e Ossenkop, 1989; Font *et al.*, 2007; Romanus *et al.*, 2009). Também se sabe a partir dos autores Romanos, Plínio (*Naturalis Historia*, XIV, 27) e Columella (*De Re Rustica*, XII, 18), que um material denominado *pix* foi usado como impermeabilizante. Desta forma, a presença do ácido abiético e ácido pimárico sugere que as lucernas SBP_2, SBP_5, SBP_7, SBP_8, SBP_12, SBP_13 e SBP_20 foram previamente impermeabilizadas com resina de plantas da família *Pinaceae*, provavelmente com o intuito de evitar que o combustível atravessasse as paredes das lucernas. A espécie *Pinus pinea*, mais conhecida por pinheiro-manso, é uma espécie de pinheiro originária do norte do Mediterrâneo e utilizada desde a pré-história, inclusive pelos povos romanos, e por isso, é uma possível fonte da resina utilizada nestas lucernas (Mutke *et al.*, 2012).

Os óleos e gorduras são compostos, principalmente, por misturas de triacilgliceróis (TAG's), ésteres do glicerol ligado a ácidos gordos, e por pequenas quantidades de outros compostos, incluindo esteróis e vitaminas (Zambiazi, Przybylski, Zambiazi e Mendonça, 2007). Apesar de serem os principais constituintes dos óleos e gorduras, os triacilgliceróis raramente se encontram nas cerâmicas arqueológicas devido à sua hidrólise química ou enzimática durante o enterramento (Evershed *et al.*, 1997). A hidrólise total dos TAG's conduz à formação de ácidos gordos livres e glicerol e a hidrólise parcial dos TAG's conduz à formação dos monoacilgliceróis (MAG's) e os diacilgliceróis (DAG's), que resistem durante o tempo de enterramento nas amostras arqueológicas (Evershed *et al.*, 2002). Assim a presença de monoacilgliceróis, glicerol e de ácidos gordos em elevada quantidade nas cerâmicas é indicativo da utilização de óleos nas cerâmicas (Copley *et al.*, 2005). A presença de glicerol nas lucernas SBP_7, SBP_12 e SBP_20 prova a excelente preservação das mesmas, uma vez que este composto é particularmente suscetível à lixiviação pelas águas subterrâneas (Copley *et al.*, 2005).

Os esteroides são raramente detetados nos resíduos arqueológicos devido à sua baixa concentração e tendência para sofrer degradação química (Colombini e Modugno, 2009). A sua presença ou

dos seus produtos de oxidação numa amostra pode ajudar a distinguir gorduras animais e vegetais: o colesterol é um lípido esteroide presente na membrana celular dos animais e é normalmente considerado como um indicador da presença de resíduos de origem animal, enquanto o β -sitosterol é o lípido esteróis presente nas plantas é um biomarcador da presença de resíduos de origem vegetal.

As amostras SBP_2, SBP_5, SBP_8, SBP_13, SBP_20 e SBP_22 apresentam resíduos de colesterol, no entanto, nas mesmas amostras também foi identificado o esqualeno. O esqualeno é um composto orgânico produzido por todos os organismos superiores mas que não tolera a passagem do tempo e as condições de enterramento e, desta forma, a sua presença não provém da gordura utilizada na lucerna mas de contaminação. A presença de esqualeno é atribuída a contaminação pós-deposicional ou a manipulação indevida dos fragmentos cerâmicos após desenterramento e limpeza (Colombini e Modugno, 2009) e, desta forma, considera-se que a presença de colesterol provém de contaminação tal como o esqualeno.

Considerando que o colesterol provém de contaminação, e perante a presença de ácidos gordos saturados (C_8 - C_{24}), ácidos gordos insaturados, alcanos de cadeia longa e ímpar (C_{27} - C_{33}) e álcoois de cadeia longa e ímpar (C_{24} - C_{32}) presentes em todas as cerâmicas, do β -sitosterol presente nas amostras SBP_12 e SBP_20 e do α -tocoferol presente nas amostras SBP_13, SBP_16, SBP_19 e SBP_20, é indicativo que foi utilizado óleo de origem vegetal, como combustível. Os álcoois lineares de cadeia curta são formados através da hidrólise dos ésteres dos ácidos gordos presentes nos vegetais superiores (Fernandes, Sicre, Cardoso e Macêdo, 1999; Parrish, 1988) e os álcoois de cadeia longa (C_{22} - C_{28}) são atribuídos aos vegetais superiores, uma vez que provém da hidrólise dos ésteres das ceras das folhas das plantas (Eglinton, Hamilton, Raphael e Gonzalez, 1962). O nonacosano e o hentriacontano, identificados em todas as amostras, também estão presentes nas folhas dos vegetais.

Alguns óleos vegetais têm uma composição muito específica e só podem ser identificados com base no perfil de ácidos gordos e na presença de biomarcadores específicos. Por exemplo, óleos obtidos a partir de sementes de plantas da família *Brassicaceae* são caracterizados pelas quantidades abundantes de um ácido gordo incomum, o ácido erúxico. No grupo de lucernas de Santa Bárbara dos Padrões, à exceção da SBP_12, identificou-se este composto. Os óleos obtidos das espécies da *Brassicaceae* contêm cerca de 90% de ácidos gordos insaturados, nomeadamente ácido linoleico (5-15%), ácido oleico (10-30%), ácido gondoico (5-20%), ácido erúxico (20-60%) e ácido nervónico (0,1-3%), e 4% de ácidos gordos saturados de cadeia longa (ácidos araquídico, beénico e lignocérico) (Al-Jasass e Al-Jasser, 2012; Nicholson e Shaw, 2000). Os ácidos, oleico, araquídico e beénico foram identificados em todas as lucernas (à exceção da lucerna SBP_13 que não contém o ácido beénico). O ácido linoleico foi identificado nas lucernas SBP_2, SBP_12, SBP_13 e SBP_20, e os seus isómeros estão presentes nas lucernas SBP_2, SBP_8, SBP_16, SBP_18 e SBP_20. O ácido lignocérico foi iden-

Identificado SBP_2, SBP_5, SBP_7, SBP_8, SBP_16, SBP_19 e SBP_20. Na lucerna SBP_20 também se identificou o ácido-9,10-dihidroxi-octadecanóico, produto de degradação do ácido oleico. Os ácidos hidroxílicos são produtos da oxidação de ácidos gordos insaturados (Copley *et al.*, 2005). As condições de oxidação dos ambientes de enterramento em muitos sítios arqueológicos, especialmente aqueles em regiões áridas, como a região do Alentejo, parecem particularmente propícios à oxidação lipídica (Copley *et al.*, 2005). Segundo Copley *et al.*, os ácidos hidroxílicos são raramente detetados nos resíduos arqueológicos porque devido à sua elevada solubilidade em água são facilmente lixiviados durante o enterramento. Para além da sua elevada solubilidade, os ácidos hidroxílicos ligam-se fortemente aos polímeros insolúveis que se encontram no interior da matriz cerâmica dos artefactos. Este facto torna difícil a sua recuperação, razão pela qual só foram recuperados pelo método de extração 2, um método mais forte para a recuperação de compostos que criam este tipo de ligações com a matriz cerâmica (Correa-Ascencio e Evershed, 2014).

Através de documentos antigos, sabe-se que as sementes da *Brassicaceae* foram usadas nos tempos antigos no Norte de África, Europa e Ásia e têm sido encontradas em vários sítios arqueológicos (Nicholson e Shaw, 2000). O uso de óleo de sementes de plantas da família *Brassicaceae* como iluminante também já foi identificado por outros autores, em lucernas do neolítico e egípcias (Colombini *et al.*, 2005; Copley *et al.*, 2005; Romanus *et al.*, 2008). Desta forma, a presença dos compostos enumerados anteriormente é uma forte evidência para que o óleo vegetal utilizado como iluminante nas lucernas SBP_2, SBP_5, SBP_7, SBP_8, SBP_13, SBP_16, SBP_20 e SBP_22, seja um óleo de sementes das espécies da *Brassicaceae*. As espécies *Brassica* spp. (nabo e canola) *Raphanus sativus* (rabanete) e *Sinapis* spp. (mostarda) estão entre as possíveis fontes (Nicholson e Shaw, 2000).

Na Figura 56 e Figura 57 encontram-se os cromatogramas obtidos dos métodos de extração 1 e 2, respetivamente, para a amostra SBP_7, uma vez que é a amostra mais representativa do grupo de Santa Bárbara dos Padrões. Na Tabela E.3 e Tabela E.4 do ANEXO E, encontram-se as respetivas tabelas dos cromatogramas, com a identificação dos compostos e respetivo tempo de retenção e massa molar.

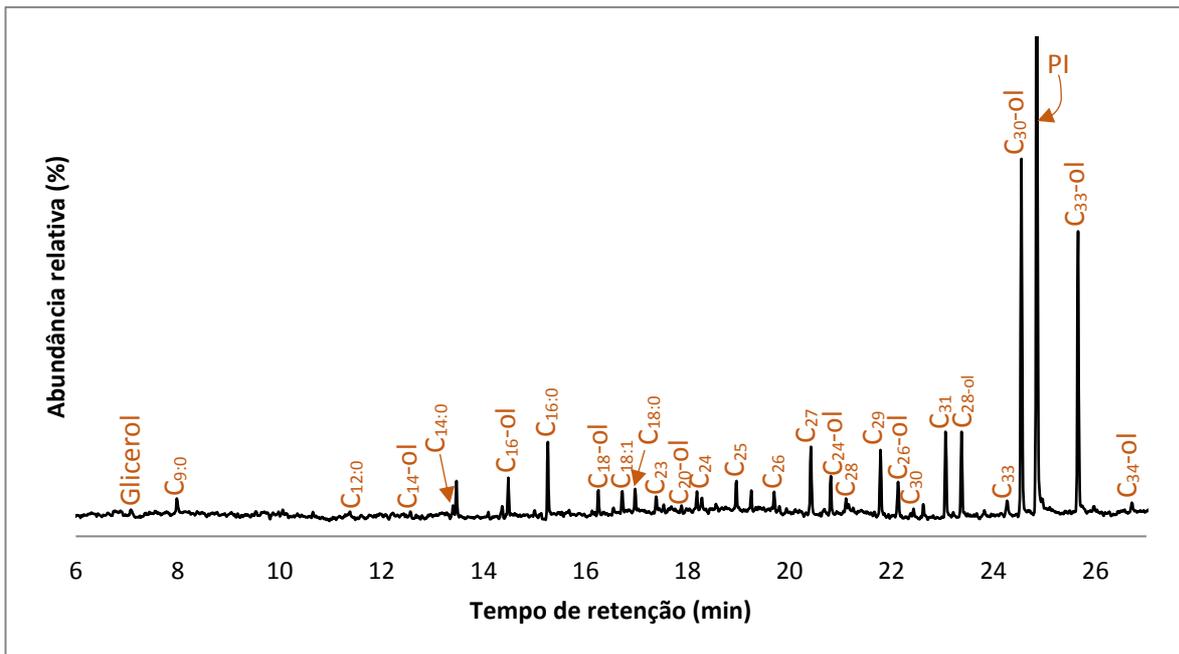


Figura 56. Cromatograma da amostra SBP_7, obtido pelo método de extração 1.

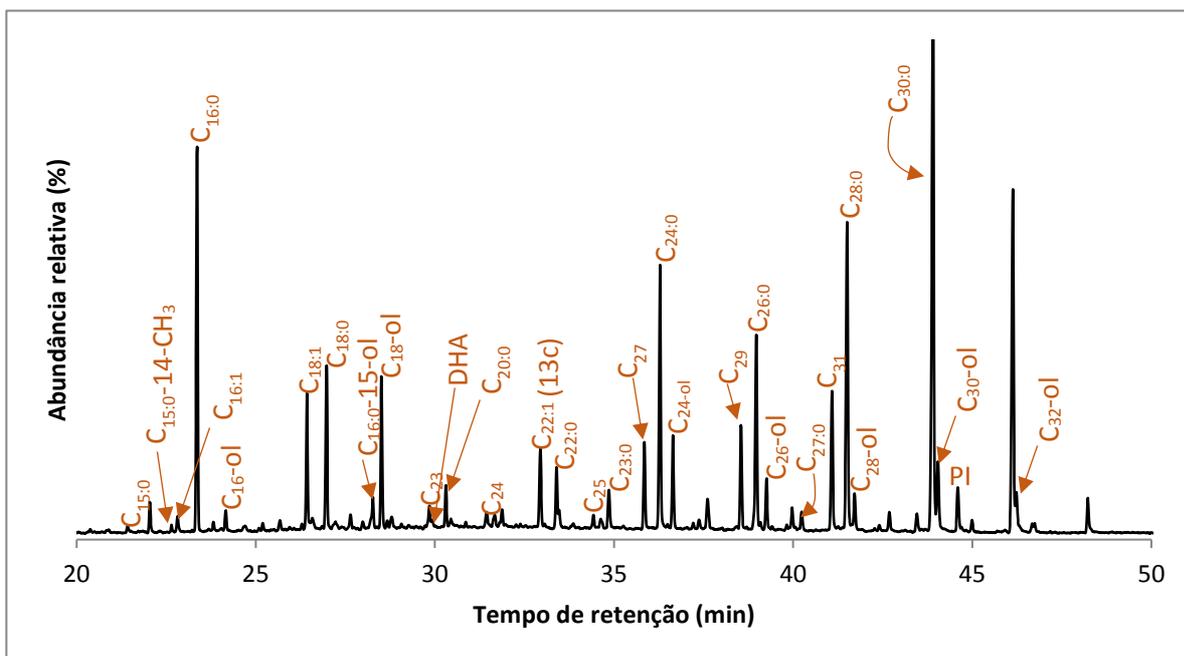


Figura 57. Cromatograma da amostra SBP_7, obtido pelo método de extração 2.

b) Lucernas de Monte Molião

Para as amostras de Monte Molião ambos os métodos foram bem-sucedidos. Os resultados encontram-se na Tabela 21, Tabela 22, Tabela 23 e Tabela 24.

Tabela 21. Ácidos gordos saturados, identificados por GC-MS nas amostras de Monte Molião, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.

Compostos		Amostras de Monte Molião																					
		MM_3		MM_7		MM_15		MM_17		MM_19		MM_23		MM_25		MM_27		MM_28		MM_29			
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
Ácidos gordos saturados	Ácido octanóico (C8:0)						*								*								
	Ácido nonanóico (C9:0)			*			*			*		*			*	*	*						
	Ácido cáprico (C10:0)														*								
	Ácido laurico (C12:0)	*		*			*	*		*					*	*					*		
	Ácido tridecanóico (C13:0)		*												*								
	Ácido mirístico (C14:0)	*	*	*		*	*	*	*	*		*	*		*	*					*		
	Ácido pentadecanóico (C15:0)	*	*				*			*	*		*					*					
	Ácido palmítico (C16:0)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ácido margárico (C17:0)		*					*	*						*	*	*		*		*	*	
	Ácido esteárico (C18:0)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ácido nonadecanóico (C19:0)																	*					
	Ácido araquídico (C20:0)						*										*		*		*	*	
	Ácido beénico (C22:0)		*												*		*					*	
	Ácidotricosanóico (C23:0)		*																				
	Ácido lignocérico (C24:0)												*				*					*	
	Ácido pentacosanóico (C25:0)																*					*	
	Ácido cerótico (C26:0)																*					*	
Ácido heptacosanóico (C27:0)																					*		
Ácido montânico (C28:0)																					*		

Tabela 22. Ácidos gordos insaturados e ésteres, MAG's (monoacilgliceróis) e DAG's (diacilgliceróis), identificados por GC-MS nas amostras de Monte Molião, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.

		Amostras de Monte Molião																			
		MM_3		MM_7		MM_15		MM_17		MM_19		MM_23		MM_25		MM_27		MM_28		MM_29	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Compostos		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Ácidos gordos insaturados	Ácido tetradecenóico (C14:1)		*						*												
	Ácido palmitoleico (C16:1)	*	*				*	*	*	*	*			*		*		*	*	*	*
	Isómeros do ácido palmitoleico (C16:1)						*														
	Ácido heptadecenóico (C17:1)	*	*				*	*										*		*	
	Ácido oleico (C18:1)	*	*		*	*	*		*	*	*		*	*	*	*	*		*	*	*
	Isómeros do ácido oleico (C18:1)							*		*		*		*		*					
	Ácido linoleico (C18:2)					*		*	*	*		*	*		*	*					*
	Ácido nonadecenóico (C19:1)		*					*													
	Ácido gondóico (20:1)																	*			
	Ácido erúico (C22:1)																	*			*
Ésteres	Éster pentadecil do ácido octanóico		*	*	*																
	Éster heptadecil do ácido octanóico		*	*	*																
	Éster pentadecil do ácido nonanóico			*	*																
	Éster heptadecil do ácido nonanóico				*																
	Éster octadecil do ácido palmitoleico		*						*	*	*		*		*					*	
	Éster hexadecil do ácido palmítico									*											
	Éster octadecil do ácido palmítico	*	*						*		*				*						
	Éster eicosil do ácido palmitoleico	*	*																		
MAG's	1- Monopalmitina		*	*					*	*	*		*		*	*		*	*		
	2- Monopalmitina	*							*			*	*		*						
	1- Monoestearina	*	*	*		*			*	*	*									*	
	2- Monoestearina				*																
DAG's	1,2-Dipalmitina																*				
	1,3-Dipalmitina																*				

Tabela 23. Álcoois e alcanos lineares identificados por GC-MS nas amostras de Monte Molião, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.

Compostos		Amostras de Monte Molião																				
		MM_3		MM_7		MM_15		MM_17		MM_19		MM_23		MM_25		MM_27		MM_28		MM_29		
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Álcoois	Octadecan-1,12-diol													*								
	Dodecanol	*	*	*		*		*				*										
	Tridecanol	*	*	*				*		*		*										
	Tetradecanol	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Pentadecanol	*	*	*		*	*	*				*	*	*	*	*				*		
	Hexadecanol	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Heptadecanol	*	*	*	*			*	*	*	*		*	*			*	*	*	*	*	*
	Octadecanol	*	*	*	*	*	*		*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Nonadecanol		*	*						*			*	*							*	
	Eicosanol	*	*	*	*			*	*		*	*	*	*	*			*			*	
	Heneicosanol	*	*	*	*																	
	Docosanol	*		*	*			*		*		*	*									
	Tricosanol			*					*											*		
	Tetracosanol	*		*	*			*				*	*									
	Pentacosanol																					*
Hexacosanol	*	*						*				*			*					*		
Octacosanol												*										
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)		*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	

Tabela 24. Alcanos ramificados e compostos terpênicos identificados por GC-MS nas amostras de Santa Bárbara dos Pa-
drões, pelos métodos de extração 1 e 2 (marcados apenas como 1 e 2). * = presente.

		Amostras de Monte Molião																			
		MM_3		MM_7		MM_15		MM_17		MM_19		MM_23		MM_25		MM_27		MM_28		MM_29	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Compostos																					
Alcanos ramificados	9-octil-heptadecano						*		*												
	2-metil-eicosano						*		*												
	2,4-dimetil-eicosano								*												
	3-metil-heneicosano					*	*	*	*		*							*		*	
	2,4-dimetil-docosano					*		*		*									*		*
	2,21-dimetil-docosano					*		*		*					*		*	*	*	*	*
	2-metil-tricosano								*				*		*		*		*		*
	3-metil-tricosano					*	*														
	3-etil-tetracosano						*		*		*										
	2-metil-octacosano														*		*				
5-etil-metil-tetracosano					*																
Compostos terpênicos	Fitano					*		*		*		*		*		*		*		*	*
	Esqualeno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	28-Nor-17β(H)-hopano (C29)					*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Hopano (C30)					*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Hopano (C31)					*		*		*				*				*		*	
	Hopano (C32)					*		*		*								*		*	
	Colesterol	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	β-Sitosterol													*				*		*	
α-Tocoferol				*					*		*			*		*		*		*	

A análise por GC-MS relevou diferenças entre as amostras do grupo de Monte Molião e dessa forma foi possível dividi-lo em dois grupos:

- **Grupo 1**

As lucernas MM_15, MM_19, MM_23, MM_25, MM_27, MM_28 e MM_29, apresentam um padrão de distribuição dos alcanos (pares e ímpares), como se pode observar nos cromatogramas da Figura 59 e Figura 60, alcanos ramificados, terpeno acíclico (fitano) e terpenos cíclicos (hopanos), que é característico do betume. Não foram recuperados esteranos (217 e 218 m/z) em nenhuma das amostras, significando que estas estavam degradadas.

O betume, ou asfalto natural, é um material aglutinante espesso e escuro constituído por misturas complexas de n-alcanos, e terpenos cíclicos e acíclicos (Connan, 1999; Faraco *et al.*, 2016). Os biomarcadores presentes no betume dependem de vários fatores: do tipo de ambiente deposicional (lacustre, terrestre ou marinho); do tipo de organismo vivo a que lhe deu origem; do estágio de maturação e degradação do betume (Connan, 1999; Faraco *et al.*, 2016).

O fitano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) é um dos biomarcadores mais utilizados para avaliar a origem dos hidrocarbonetos nos sedimentos. É produzido a partir da degradação do fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol), um álcool abundante na natureza, formado pela hidrólise

da cadeia lateral da clorofila *a*. O fitol é frequentemente utilizado como biomarcador de microalgas, principalmente do fitoplâncton, no meio aquático (Seguel, Mudge, Salgado e Toledo, 2001). Assim, presença do fitano nas amostras sugere que o betume foi formado no ambiente aquático provavelmente por microalgas.

Uma série de hopanos foram extraídos das cerâmicas (C₂₉-C₃₂). A sua identificação foi efetuada com base na extração do ião com a razão m/z 191 (Figura 58) e análise de espectros de massa obtidos. Os hopanos predominantes nas amostras, tal como se pode observar na figura 58 para a amostra MM_15, são o C₂₉ e C₃₀. Os hopanos são triterpenos presentes nas bactérias, originários de matéria orgânica sedimentar, a sua distribuição varia de acordo com a fonte do combustível fóssil/ambiente e maturidade e por isso são excelentes biomarcadores geoquímicos da presença do betume natural nas amostras (Connan, 1999; Ourisson e Rohmer, 1992; White, 1986).

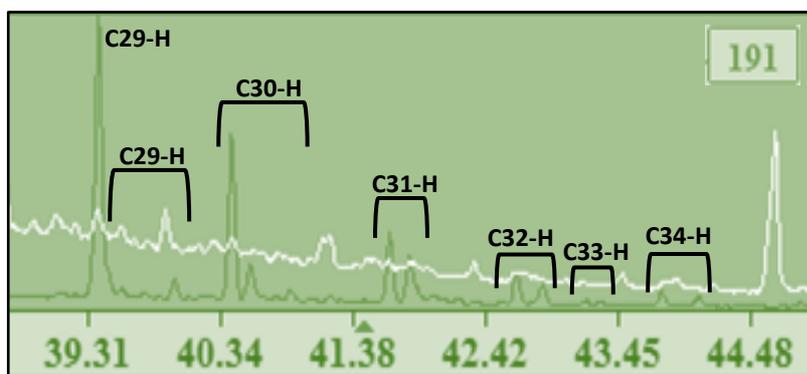


Figura 58. Distribuição padrão dos C₂₉₋₃₅ hopanos presentes na amostra MM_15. Linha branca – cromatograma da amostra; Linha azul – cromatograma do ião fragmento m/z 191.

Estudos arqueométricos mostraram que o betume foi amplamente usado na Antiguidade, pelos povos do Próximo e Médio-Oriente, como cola, adesivo, pigmento (Connan, Nieuwenhuyse, Van As e Jacobs, 2004; Connan, 1999), agente impermeabilizante (Connan, 1999), argamassa na construção de edifícios, joalheria, esculturas, e pelos Egípcios na medicina, cosmética e como ingrediente para a mumificação (Boëda *et al.*, 1996; Connan, 1999; Connan e Deschesne, 1992; Harrell e Lewan, 2002; Maurer, Möhring, e Rullkötter, 2002). Não é conhecido, até à data, o uso de combustível fóssil como iluminante. No entanto o betume é mencionado por Plínio como “combustível para as lâmpadas” (Serbat 1972, 60, liber XXXI, 82).

Depósitos de betume natural são muito comuns no Médio Oriente - os povos antigos do norte do Iraque, sudoeste Irão e da região do Mar Morto usaram este recurso natural extensivamente desde o paleolítico (Connan, 1999). Na área do Mediterrâneo, encontram-se várias infiltrações de

betume natural (Meyer, Attanasi e Freeman, 2007). Locais de exploração encontram-se na Itália, Albânia e Grécia, e são todos conhecidos por terem sido usados, pelo menos desde o Neolítico (Giavarini, 2011; Guglielmino, 2012; Pessina e Tiné, 2008). Por outro lado, não existem evidências arqueológicas, perto de nenhum sítio arqueológico em Portugal, da existência e/ou uso de betume, pelo que a presença de betume nas cerâmicas é indicativo de importação, mostrando que o sítio de Monte Molião desempenhou um papel importante como um centro comercial.

As lucernas MM_15, MM_19, MM_23, MM_25, MM_27, MM_28 e MM_29 apresentam resíduos de colesterol e de esqualeno e, desta forma, considera-se que a presença de colesterol provém de contaminação tal como o esqualeno. Considerando que o colesterol provém de contaminação, e perante a presença de ácidos gordos saturados (C_8-C_{24}), ácidos gordos insaturados e álcoois de cadeia longa e ímpar ($C_{24}-C_{32}$) presentes em todas as amostras, do β -sitosterol presente nas amostras MM_25 e MM_28 e do α -tocoferol presente nas amostras MM_19, MM_23, MM_27, MM_28 e MM_29, é indicativo que foi utilizado óleo de origem vegetal, como combustível. O ácido erúico foi identificado nas lucernas MM_27 e MM_29 sugerindo que o óleo das sementes de espécies da *Brassicaceae* foi utilizado como iluminante nessas lucernas. Em ambas as lucernas também foram identificados os ácidos beénico, araquídico, lignocérico, cerótico, linoleico e oleico e na MM_27 também se identificou o ácido gondoico, ácidos gordos também presentes nas sementes da *Brassicaceae*.

- **Grupo 2**

Considerando que o colesterol provém de contaminação, e perante a presença de ácidos gordos saturados (C_8-C_{24}), ácidos gordos insaturados e álcoois de cadeia longa e ímpar ($C_{24}-C_{32}$) presentes nas lucernas MM_3 e MM_7 e do α -tocoferol presente nas amostras MM_7 é indicativo que foi utilizado óleo de origem vegetal, como combustível, nas lucernas MM_3 e MM_7.

Na Figura 59 e Figura 60 encontram-se os cromatogramas obtidos dos métodos de extração 1 e 2, respetivamente, para a amostra MM_27, uma vez que é a amostra mais representativa do grupo de Monte Molião. Nas tabelas E.5 e E.6 do ANEXO E, encontram-se as respetivas tabelas dos cromatogramas, com a identificação dos compostos e respetivo tempo de retenção e massa molar.

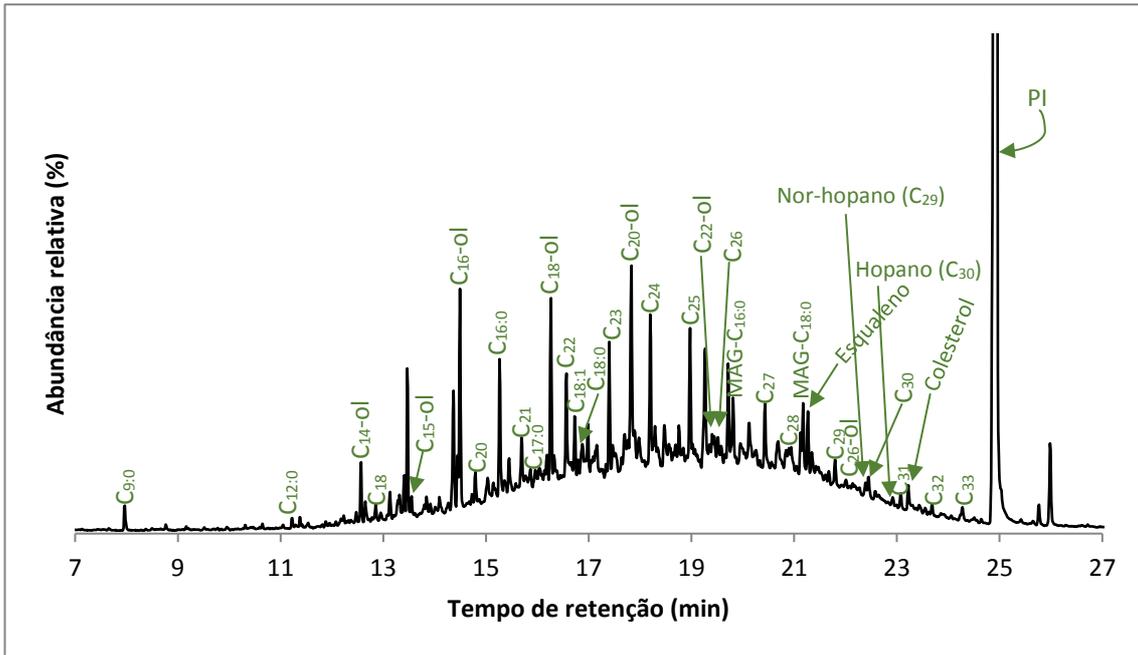


Figura 59. Cromatograma da amostra MM_27, obtido pelo método de extração 1.

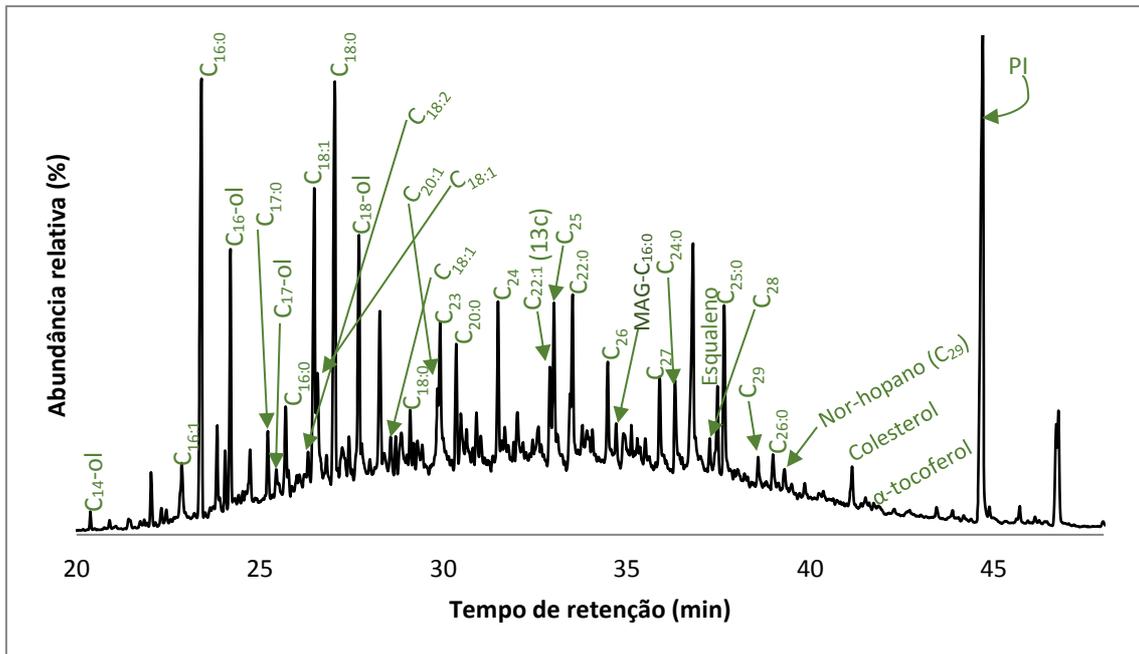


Figura 60. Cromatograma da amostra MM_27, obtido pelo método de extração 2.

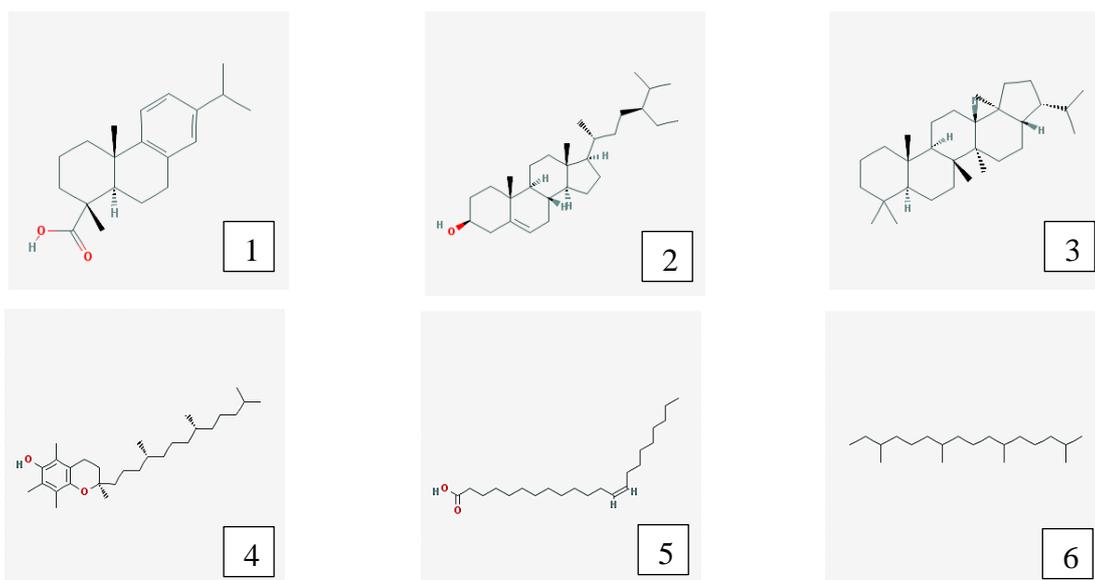


Figura 61. Compostos mencionados no texto: 1 - ácido dehidroabiético; 2 - β -sitosterol; 3- hopano; 4- α -tocoferol; 5 - ácido erúxico; 6- fitano.

Em suma, nas lucernas SBP_2, SBP_7 e SBP_20 identificou-se a presença de cera de abelha, através da deteção de alcanos de cadeia longa e ímpar, ácidos gordos de cadeia longa e par e álcoois de cadeia longa, que pode ter sido utilizado como iluminante ou impermeabilizante. O conjunto de lucernas de Santa Bárbara dos Padrões revelou também a presença de óleo vegetal, principalmente pela frequência dos ácidos gordos insaturados em todas e da presença do β -sitosterol em algumas. A SBP_2, SBP_5, SBP_7, SBP_8, SBP_13, SBP_16, SBP_19, SBP_20 e SBP_31 revelaram a presença do ácido erúxico, permitindo afirmar que o óleo vegetal utilizado como combustível proveio de sementes de *Brassicaceae*, apesar de não ter sido possível identificar a espécie da semente da qual o óleo foi produzido. As lucernas SBP_2, SBP_5, SBP_7, SBP_8, SBP_13 também apresentaram o ácido dehidroabiético, indicando que foram revestidas com resina, antes de serem utilizadas, provavelmente para torná-las mais impermeáveis. Verifica-se assim, que nas lucernas SBP_2, SBP_7 e SBP_20 tiveram em contacto com cera de abelha, óleo de sementes da *Brassicaceae* e resina de pinheiro, as lucernas SBP_5, SBP_8, SBP_13, tiveram em contacto com óleo de sementes da *Brassicaceae* e resina de pinheiro, as lucernas SBP_16 e SBP_19 tiveram em contacto apenas com o óleo de sementes da *Brassicaceae* e finalmente a lucerna SBP_12 teve contacto com óleo vegetal, cuja origem não foi possível determinar e resina de pinheiro. Neste estudo não foi possível estabelecer uma relação entre a forma e o tipo de combustível.

As conclusões feitas anteriormente estão apresentadas na Tabela 25.

Tabela 25. Apresentação sumária do conteúdo identificado nas cerâmicas de Santa Bárbara dos Padrões. * = presente; - = ausente

Amostra	Cera de abelha	Resina de pinheiro	Óleo de <i>Brassicaceae</i>	Outro tipo de óleo vegetal
SBP_2	*	*	*	-
SBP_5	-	*	*	-
SBP_7	*	*	*	-
SBP_8	-	*	*	-
SBP_12	-	*	-	*
SBP_13	-	*	*	-
SBP_16	-	-	*	-
SBP_19	-	-	*	-
SBP_20	*	*	*	-
SBP_22	-	-	*	-

Por outro lado, nas lucernas MM_15, MM_17, MM_19, MM_23, MM_25, MM_27, MM_28, MM_29 identificou-se a presença de betume através da deteção de n-alcanos (ímpares e pares) e hopanos distribuídos de forma padrão e da presença de fitano. A MM_27 e MM_28 revelaram a presença do ácido erúxico, permitindo afirmar que o óleo vegetal utilizado como combustível proveio de sementes de *Brassicaceae*, apesar de não ter sido possível identificar a espécie da semente da qual o óleo foi produzido. As lucernas MM_3, MM_7, MM_15, MM_17, MM_19, MM_23, MM_25 e MM_29 apresentam também óleo vegetal, principalmente pela frequência dos ácidos gordos insaturados e álcoois de cadeia longa em todas e da presença do β -sitosterol na MM_25, cuja origem não foi possível determinar. Verifica-se assim, que nas lucernas MM_3 e MM_7 tiveram em contacto com um óleo vegetal, cuja origem não foi possível determinar, as lucernas MM_15, MM_17, MM_19, MM_23, MM_25 e MM_29 tiveram em contacto com um óleo vegetal, cuja origem não foi possível determinar e betume e as lucernas MM_27 e MM_28 tiveram em contacto com um óleo vegetal de sementes de *Brassicaceae* e betume. Neste estudo não foi possível estabelecer uma relação entre a forma e o tipo de combustível.

As conclusões feitas anteriormente estão apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26. Apresentação sumária do conteúdo identificado nas cerâmicas de Monte Molião. * = presente; - = ausente

Amostra	Betume	Óleo de <i>Brassicaceae</i>	Outro tipo de óleo vegetal
MM_3	-	-	*
MM_7	-	-	*
MM_15	*	-	*
MM_17	*	-	*
MM_19	*	-	*
MM_23	*	-	*
MM_25	*	-	*
MM_27	*	*	-
MM_28	*	*	-
MM_29	*	-	*

6. Conclusões

A combinação das técnicas analíticas, XRF, XRD, SEM-EDX e ICP-MS forneceu informação útil acerca da microestrutura e da composição química e mineralógica (da pasta das camadas cromáticas e dos desengordurantes), contribuindo para a identificação da possível origem das matérias-primas e tecnologia de fabrico. A análise química, mineralógica e morfológica, evidenciaram diferentes proveniências e tecnologias de fabrico, entre lucernas exumadas no mesmo sítio arqueológico e mostrou correlação entre as amostras dos dois sítios arqueológicos.

Nas amostras recolhidas em Santa Bárbara dos Padrões, a classificação arqueológica não é totalmente corroborada pelo estudo arqueométrico quando as amostras SBP_12 e SBP_13 mostram afinidades composicionais com as Pequenas-laranja. No seu conjunto, estas lucernas são compatíveis com uma origem regional. Por outro lado as lucernas tipo Rio Tinto-Aljustrel exumadas em Santa Bárbara dos Padrões apresentam a mesma composição que as lucernas do tipo Dressel-Lamboglia 9a, Dressel-Lamboglia 5, Dressel-Lamboglia 3a, Dressel-Lamboglia 11, Dressel-Lamboglia 11/14, do tipo Andújar, Rio Tinto-Aljustrel e de forma indeterminada exumadas em Monte Molião. Foram fabricadas com matéria-prima calcária, numa mistura de carbonatos de cálcio ou de cálcio e magnésio. Este tipo de matéria-prima foi intensamente usada na província romana da Bética, mas a continuidade geológica entre o sul de Portugal e de Espanha não permite eliminar o Algarve como possível proveniência destas lucernas. Dentro do conjunto de Monte Molião também se verificaram diferenças entre lucernas com a mesma tipologia. Duas amostras (uma do tipo Andújar e uma do tipo Dressel Lamboglia 5) apresentam composição diferente das restantes amostras do grupo podendo por isso ter proveniências diferentes.

É na tecnologia de fabrico que melhor se refletem as diferenças entre as lucernas. As lucernas exumadas em Santa Bárbara dos Padrões apresentam um fabrico mais simples, sem camadas cromáticas nem decoração, enquanto as lucernas de Monte Molião apresentam, na sua grande maioria, um fabrico mais cuidado e elaborado com camadas cromáticas de várias tonalidades e motivos decorativos. As tonalidades das camadas cromáticas variam muito dentro da mesma tipologia. Os vermelhos e laranjas são as cores dominantes e são principalmente ricas em ferro e manganês, cujas tonalidades foram obtidas, principalmente, variando a quantidade dos elementos e a atmosfera redutora-oxidante do cozimento.

A técnica GC-MS revelou que todas as lucernas foram usadas, sendo que o tipo de extração mais bem-sucedido, para a obtenção dos compostos orgânicos das cerâmicas, foi a extração ácida, pois recuperou um maior número de compostos. Nas lucernas de Santa Bárbara dos Padrões predomina o óleo de sementes da *Brassicaceae* e a resina de pinheiro tendo também sido identificada a cera de abelha e um outro tipo de óleo vegetal em algumas amostras. Nas lucernas de Monte Molião

predomina o betume e um outro tipo de óleo vegetal, tendo sido também identificada o óleo de sementes da *Brassicaceae* em duas das amostras analisadas. No entanto, não foi possível perceber a função da cera de abelha e do betume nas lucernas, podendo ter sido utilizados como iluminantes, mas também como impermeabilizantes, como já verificado em outras tipologias cerâmicas. É possível que o óleo vegetal presente na lucerna de Santa Bárbara dos Padrões e nas lucernas de Monte Molião seja azeite. Apesar de provavelmente ter sido produzido no sul da Lusitânia (Capdevila, 1997; Tereso et al., 2013), esta hipótese é lançada também com base nas evidências da sua importação da bética. Essas evidências são vasilhames cerâmicos (ânforas) exumados em vários sítios arqueológicos no território hoje português (Fabião, 1994), cujo estudo revelou terem transportado azeite da Bética (Norton, Cardoso e Carvalhosa, 2006; Oliveira e Morais, 2014).

A partir deste estudo percebe-se que os Romanos no sul da Lusitânia utilizavam óleos vegetais como combustível iluminante e não gorduras animais e é de salientar o facto de, pela primeira vez, se documentar de forma incontroversa o uso de betume em lucernas romanas, que é uma forte evidência de que o sítio de Monte Molião desempenhou um papel importante como um centro de comércio, uma vez que este foi obtido provavelmente através de importação. A presença do óleo de sementes da *Brassicaceae* nas lucernas de ambos os sítios é uma evidência de que este tipo de óleo estava bastante disponível no sul da Lusitânia.

Não foi possível estabelecer uma relação entre a forma ou a cronologia das lucernas com o tipo de combustível, nem a cronologia das lucernas com a proveniência.

As diferenças entre as lucernas estudadas podem ser entendidas em termos de influências culturais ou simplesmente apenas influenciadas pela disponibilidade das matérias-primas e meios existentes para a produção das cerâmicas e obtenção do óleo combustível.

As informações obtidas a partir deste estudo vieram confirmar mas também contestar hipóteses propostas pelos arqueólogos. Deste modo esta abordagem multi-analítica pode ser aplicada no futuro, no estudo de lucernas romanas exumadas noutros sítios arqueológicos, oferecendo novos contextos que permitam afinar a proveniência, tecnologias de fabrico e combustíveis utilizados.

7. Perspetivas futuras

O trabalho abriu importantes perspetivas e algum trabalho passará por:

- Analisar por SEM-EDX as camadas cromáticas, que irá fornecer informações mais detalhadas em relação à tecnologia de fabrico.
- Estudo dos desengordurantes em microscópio petrográfico que irá permitir esclarecer alguma dúvida na identificação do desengordurante.
- Análise isotópica dos extratos orgânicos das lucernas de Monte Molião para a avaliação da natureza e a possível fonte do betume, que pode fornecer informações valiosas sobre o comércio e o contato cultural.
- Injetar, via GC-MS, os extratos orgânicos das lucernas de Monte Molião com betume em modo SIM (*Single ion monitoring*), para melhor identificar os hopanos e confirmar a ausência dos esteranos.

8. Referências bibliográficas

Agilent. (2000). *The J & W Scientific Brand of Technically Advanced GC Columns*. Consultado a 12 de Julho de 2016 em <www.agilent.com/chem>

Al-Jasass, F. M. & Al-Jasser, M. S. (2012). Chemical composition and fatty acid content of some spices and herbs under Saudi Arabia conditions. *The Scientific World Journal*, 2012, 859892.

Alarcão, J. D. E. (2004). Notas de arqueologia, epigrafia e toponímia – I. *Revista Portuguesa de Arqueologia*, 7(1), 317–342.

Almeida, J. A. F. (1953). Introdução ao estudo das lucernas romanas em Portugal. *O Arqueólogo Português*, série 2, Lisboa.

Aloupi, E., Karydas, A. G. e Paradellis, T. (2000). Pigment analysis of wall paintings and ceramics from Greece and Cyprus. The optimum use of X-ray spectrometry on specific archaeological issues. *X-Ray Spectrometry*, 29, 18–24.

Arruda, A. M., Soura, E., Bargão, P. e Lourenço, P. (2008). Monte Molião (Lagos): resultados de um projecto em curso. *Xelb 8 (Actas Do 5º Encontro de Arqueologia Do Algarve, 25 a 27 de Outubro de 2007)*, 161–192.

Arruda, A. M. e Sousa, E. (2012). Ânforas Republicanas De Monte Molião (Lagos, Algarve, Portugal). *SPAL*, 21, 93–133.

Arruda, A. M., Sousa, E. e Lourenço, P. (2009). A necrópole romana de Monte Molião (Lagos). *In Xelb 10 (Actas do 7º Encontro de Arqueologia do Algarve)*.

Arruda, A. M., Veigas, C. e Bargão, P. (2009). A cerâmica comum de produção local do Monte Molião. *In Xelb 10 (Actas Do 7º Encontro de Arqueologia Do Algarve)*.

Attaelmanan, A. G. e Yousif, E. A. (2012). EDXRF analysis of pigment used for the decoration of Mleiha pottery. *Journal of Archaeological Science*, 39(7), 2231–2237.

Barbour, R. (2011). *Determinação de impurezas em cobre eletrolítico por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado*. Tese de Mestrado - Universidade Federal da Bahia.

Barnes, C. (2014). The Refined Roman Society: Analysis of Roman Lamps and a Decorative Lamp Holder. *AAPTIS 277: The Land of Israel/Palestine Through the Ages*, 1–18.

Barrows, J., Cantrill, R., Howlett, J., Kuznesof, P., Lampel, K., Meyland, I., Whitehouse, B. (2006). *Combined Compendium of Food Additive Specifications* (Vol. 4). Roma: Food and agriculture organization of the united nations.

Bastin, A. H. & Chassaing, J. (1940). Découverte d'une lampe paléolithique à Domme (Dordogne). *Bulletin de La Société Préhistorique de France*, 37, 219–229.

- Baumheckel, K. (2011). Collection of Oil Lamps. Consultado a 2 de Julho de 2016 em <<http://www.accla.org/actaaccla/oillamps2010.html>>
- Beck, C. W., Smart, C. J. e Ossenkop, D. J. (1989). Residues and linings in ancient Mediterranean transport amphoras. *Archaeological Chemistry IV*, 369–380.
- Belfiore, C. M., Di Bella, M., Triscari, M. e Viccaro, M. (2010). Production technology and provenance study of archaeological ceramics from relevant sites in the Alcantara River Valley (North-eastern Sicily, Italy). *Materials Characterization*, 61(4), 440–451.
- Belfiore, C. M., La Russa, M. F., Barca, D., Galli, G., Pezzino, A., Ruffolo, S. A., Fichera, G. V. (2014). A trace element study for the provenance attribution of ceramic artefacts: The case of Dressel 1 amphorae from a late-Republican ship. *Journal of Archaeological Science*, 43(1), 91–104.
- Bertolino, S. R. & Fabra, M. (2003). Provenance and ceramic technology of pot sherds from ancient Andean cultures at the Ambato valley, Argentina. *Applied Clay Science*, 24(1–2), 21–34.
- Bicho, N. F., Rocha, L., Bernardes, J. P., Oliveira, L., Luís, C. e Bicho, C. F. (2001). A situação actual da arqueologia e do património arqueológico no Algarve. Comissão de Coordenação da Região do Algarve.
- Boëda, E., Connan, J., Dessort, D., Muhesen, S., Mercier, N., Valladas, H. e Tisnérat, N. (1996). Bitumen as a hafting material on Middle Palaeolithic artefacts. *Nature*, 380, 336–338.
- Bronitsky, G. e Hamer, R. (1986). Experiments in Ceramic Technology: The Effects of Various Tempering Materials on Impact and Thermal-Shock Resistance. *American Antiquity*, 51(1), 89–101.
- Budja, M. (2014). Neolithic pottery and the biomolecular archaeology of lipids. *Documenta Praehistorica*, 41(1), 195–224.
- Buxeda i Garrigós, J., Mommsen, H. e Tsolakidou, A. (2002). Alterations of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-ray diffraction. *Archaeometry*, 44(2), 187–198.
- Calado, J. E. (2012). *O Santuário de Santa Bárbara de Padrões – uma Perspectiva Religiosa e Artística na Lusitânia dos Séculos I a III d. C.* Tese de Mestrado - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Capdevila, R. B. (1997). Presence of *olea europea* in Iberian peninsula. *Lagasalia*, 19(1–2), 271–282.
- Capel, J., Huertas, F., Pozzuoli, A. e Linares, J. (2006). Red ochre decorations in Spanish Neolithic ceramics: a mineralogical and technological study. *Journal of Archaeological Science*, 33(8), 1157–1166.
- Carneiro, A. (2008). *Itinerários romanos do Alentejo*. Edições Colibri/Câmara Municipal de Fronteira.
- Charters, S., Evershed, R. P., Blinkhorn, P. W. & Denham, V. (1995). Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics. *Archaeometry*, 37(1), 113–127.

- Collier, D. e Shepard, A. O. (1957). Ceramics for the Archaeologist. *American Antiquity* (Vol. 23).
- Colombini, M. P. e Modugno, F. (2009). *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology* (1ª ed). West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd
- Colombini, M. P., Modugno, F. e Ribechini, E. (2005). Organic mass spectrometry in archaeology: evidence for Brassicaceae seed oil in Egyptian ceramic lamps. *Journal of Mass Spectrometry*, 40(7), 890–898.
- Columella, L. De Re Rustica, XII, 18. Columella. On Agriculture, Vol. III. Books X–XII. On Trees. Loeb Classical Library No. 408. Translated by E.S. Forster and Edward H. Heffner. Harvard University Press. Cambridge, London, (1955).
- Compana, J. M., Cabeza, A., Aranda, M. A. G. e León-Reina, L. (2014). The Baetican workshops: A starting point to study Terra Sigillata Hispanica. *Journal of Archaeological Science*, 45(1), 26–35.
- Connan, J. (1999). Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: molecular archaeology reveals secrets of past civilizations. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 354(1379), 33–50.
- Connan, J. & Deschesne, O. (1992). Archaeological bitumen: identification, origins and uses of an ancient near eastern material. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 267, 683–720.
- Connan, J., Nieuwenhuys, O. P., Van As, A. e Jacobs, L. (2004). Bitumen in early ceramic art: Bitumen-painted ceramics from Late Neolithic Tell Sabi Abyad (Syria). *Archaeometry*, 46(1), 115–124.
- Copley, M. S., Bland, H. A., Rose, P., Horton, M. e Evershed, R. P. (2005). Gas chromatographic, mass spectrometric and stable carbon isotopic investigations of organic residues of plant oils and animal fats employed as illuminants in archaeological lamps from Egypt. *The Analyst*, 130(6), 860–871.
- Correa-Ascencio, M. & Evershed, R. P. (2014). High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction. *Analytical Methods*, 6(5), 1330.
- Craig, O. E., Love, G. D., Isaksson, S., Taylor, G. e Snape, C. E. (2004). Stable carbon isotopic characterisation of free and bound lipid constituents of archaeological ceramic vessels released by solvent extraction, alkaline hydrolysis and catalytic hydrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 613–634.
- Cruz, M. D. e Correia, V. H. (2007). *Cerâmica Utilitária* (1ª ed.). Instituto dos Museus e da Conservação.
- De Beaune, S. A., Rousot, A. e White, R. (1988). Une lampe paléolithique retrouvée dans les collections du Field Museum of Natural History, Chicago. *Bulletin de La Société Préhistorique Ariège Pyrénées*, 140–160.

- Eglinton, G., Hamilton, R. J., Raphael, R. A. e Gonzalez, A. G. (1962). Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: A taxonomic survey. *Nature*, 193(4817), 89–102.
- El-Aneed, A., Cohen, A. e Banoub, J. (2009). Mass Spectrometry, Review of the Basics: Electrospray, MALDI, and Commonly Used Mass Analyzers. *Applied Spectroscopy Reviews*, 44(3), 210–230.
- Elias, M., Chartier, C., Prévot, G., Garay, H. e Vignaud, C. (2006). The colour of ochres explained by their composition. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 127(1), 70–80.
- Eramo, G., Giannossa, L. C., Rocco, A., Mangone, A., Graziano, S. F. e Laviano, R. (2014). Oil lamps from the catacombs of Canosa (Apulia, fourth to sixth centuries AD): Technological features and typological imitation. *Archaeometry*, 56(3), 375–391.
- Evershed, R. P. (1993). Biomolecular archaeology and lipids. *World Archaeology*, 25(1), 74–93.
- Evershed, R. P. (2008). Organic residue analysis in archaeology: The archaeological biomarker revolution. *Archaeometry*, 50(6), 895–924.
- Evershed, R. P., Dudd, S. N., Anderson-Stojanovic, V. R. e 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(1), 1–12.
- Evershed, R. P., Dudd, S. N., Copley, M. S., Berstan, R., Stott, A. W., Mottram, H., Crossman, Z. (2002). Chemistry of archaeological animal fats. *Accounts of Chemical Research*, 35(8), 660–668.
- Evershed, R. P., Heron, C. e Goad, L. J. (1990). Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *The Analyst*, 115(10), 1339.
- Evershed, R. P., Mottram, H. R., Dudd, S. N., Charters, S., Stott, A. W., Gibson, A. M., Reeves, V. (1997). New Criteria for the Identification of Animal Fats Preserved in Archaeological Pottery. *Naturwissenschaften*, 84, 402–406.
- Evershed, R. P., Vaughan, S. J., Dudd, S. N. e Soles, J. S. (1997). Fuel for thought? Beeswax in lamps and conical cups from Late Minoan Crete. *Antiquity*, 71(274), 979–985.
- Fabbri, B., Gualtieri, S. e Shoal, S. (2014). The presence of calcite in archeological ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(7), 1899–1911.
- Fabião, C. (1990). Centros oleiros da Lusitânia: balanço dos conhecimentos e perspectivas de investigação. In *Actas del Congreso Internacional FIGLINAE BAETICAE. Talleres alfareros y producciones cerámicas en la Bética romana (ss. II a.C. – VII d.C.)*.
- Fabião, C. (1994). O Azeite Da Baetica Na Lusitania. *Conimbriga*, 33, 219–245.
- Faraco, M., Pennetta, A., Fico, D., Eramo, G., Beqiraj, E., Muntoni, I. M. e De Benedetto, G. E.

(2016). Bitumen in potsherds from two Apulian Bronze Age settlements, Monopoli and Torre Santa Sabina: Composition and origin. *Organic Geochemistry*, 93, 22–31.

Fernandes, M. B., Sicre, M. A., Cardoso, J. N. e Macêdo, S. J. (1999). Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. *Science of the Total Environment*, 231(1), 1–16.

Filipe, G., Raposo, J. e Raposo, L. (2009). Quinta do Rouxonol - Uma olaria romana no estuário doTejo (Corroios/Seixal). Câmara Municipal do Seixal / Ecomuseu Municipal, Seixal.

Font, J., Salvadó, N., Butí, S. e 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(1), 119–127.

Frahm, E. (2009). *Scanning Electron Microscopy (SEM): Applications in Archaeology*. (C. Smith, Ed.), *Encyclopedia of Global Archaeology* (1ª ed.). Springer.

Giavarini, C. (2011). *Civiltà d'asfalto*. Collana Minerva, Saggi, Mondadori Università, Milano.

Giménez, R. G., De La Villa, R. V., Domínguez, M. D. P. e Rucandio, M. I. (2006). Application of chemical, physical and chemometric analytical techniques to the study of ancient ceramic oil lamps. *Talanta*, 68(4), 1236–1246.

Golitko, M. e Terrell, J. E. (2012). Mapping prehistoric social fields on the Sepik coast of Papua New Guinea: Ceramic compositional analysis using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Archaeological Science*, 39(12), 3568–3580.

Grifa, C., De Bonis, A., Langella, A., Mercurio, M., Soricelli, G. e Morra, V. (2013). A Late Roman ceramic production from Pompeii. *Journal of Archaeological Science*, 40(2), 810–826.

Guglielmino, R. (2012). Il bitume di Roca. Breve nota su una sostanza negletta negli studi di protostoria italiana. *Annali della Scuola Normale Superiore di Pisa* 4/2, 99–114.

Happa, J., Mudge, M., Debattista, K., Artusi, A., Gonçalves, A. e Chalmers, A. (2009). Illuminating the past: State of the art. *The 10th International Symposium on Virtual Reality, Archaeology and Cultural Heritage VAST - State of the Art Reports*, 14(3), 155–182.

Harrell, J. e Lewan, M. (2002). Sources of mummy bitumen in ancient Egypt and Palestine. *Archaeometry*, 44(2), 285–293.

Heron, C., Nemcek, N., Bonfield, K. M., Dixon, D. e Ottaway, B. S. (1994a). The chemistry of neolithic beeswax. *Naturwissenschaften*, 81(6), 266–269.

Hradil, D., Grygar, T., Hradilová, J. e Bezdička, P. (2003). Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science*, 22(5), 223–236.

- Hunt, A. M. W. e Speakman, R. J. (2015). Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science*, 53, 628–638.
- Jenkins, R. e Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry* (pp. 355-387). Nova York: John Wiley & Sons, INC.
- Kennett, D. J., Sakai, S., Neff, H., Gossett, R. e Larson, D. O. (2002). Compositional Characterization of Prehistoric Ceramics: A New Approach. *Journal of Archaeological Science*, 29, 443–455.
- Kibaroglu, M., Satir, M. e Kastl, G. (2009). Petrographic and geochemical analysis on the provenance of the Middle Bronze and Late Bronze/Early Iron Age ceramics from Didi Gora and Udabno I, Eastern Georgia. *Journal of Archaeological Science*, 36(10), 2463–2474.
- Kimpe, K., Jacobs, P. A. e Waelkens, M. (2001). Analysis of oil used in late Roman oil lamps with different mass spectrometric techniques revealed the presence of predominantly olive oil together with traces of animal fat. *Journal of Chromatography A*, 937(1–2), 87–95.
- Kimpe, K., Jacobs, P. A. e Waelkens, M. (2002). Mass spectrometric methods prove the use of beeswax and ruminant fat in late Roman cooking pots. *Journal of Chromatography A*, 968(1–2), 151–160.
- Klein, C. e Hurlbut Jr., C. S. (1993). *Manual of Mineralogy* (21^a ed.). Jon Wiley & Sons, Inc.
- Lamboglia, N. e Beltrán, A. (1952). Apuntes sobres cronologia cerâmica. *Caesaraugusta*, 3, 87–89.
- Lloris, M. B. (2004). Alfares y hornos romanos en Andalucía. Historiografía de la investigacion y claves de lectura. *Actas Del Congreso Internacional FIGLINAE BAETICAE. Talleres Alfareros Y Producciones Cerámicas En La Bética Romana (Ss. II a.C. – VII d.C.)*.
- Lucideon. (2016). Micro X-Ray Diffraction (μ XRD Analysis). Consultado a 10 de Julho de 2016 em <<http://www.lucideon.com/testing-analysis/techniques/x-ray-diffraction-xrd/micro-x-ray-diffraction-xrd>>
- Mangone, A., Giannossa, L. C., Laviano, R., Fioriello, C. S. e Traini, A. (2009). Investigations by various analytical techniques to the correct classification of archaeological finds and delineation of technological features. Late Roman lamps from Egnatia: From imports to local. *Microchemical Journal*, 91, 214-221.
- Maritan, L. et al., 2006. Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter. *Applied Clay Science*, 31(1-2), 1–15.
- Mastrotheodoros, G., Beltsios, K. G. e Zacharias, N. (2010). Assessment of the production of antiquity pigments through experimental treatment of ochres and other iron based precursors. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 10(1), 37–59.
- Maurer, J., Möhring, T. e Rullkötter, J. (2002). Plant Lipids and Fossil Hydrocarbons in Embalming Material of Roman Period Mummies from the Dakhleh Oasis, western Desert, Egypt. *J. of Archaeol.*

Sc., 29, 751–762.

Meyer, R. F., Attanasi, E. D. e Freeman, P. A. (2007). Heavy oil and natural bitumen resources in geological basins of the world. *U.S. Geological Survey Open-File Report 2007-1084*, 1084, 36.

Molera, J. (1998). The colours of Ca-rich ceramic pastes: origin and characterization. *Applied Clay Science*, 13(3), 187–202.

Mora, N. D., Lucas, J. F. R. e Maran, M. A. (2010). Algumas técnicas de caracterização de materiais. *Apostila de Materiais Elétricos*, 92–114.

Morillo, A. e Martín, G. R. (2008). Lucernas hispanorromanas. *Cerámicas Hispanorromanas. Un Estado de Lá Cuestión*, 292–312.

Morillo Cerdán, A. (1990). En Torno a La Tipología De Lucernas Romanas: Problemas de Nomenclatura. *Cuadernos de Prehistoria Y Arqueología Universidad Autónoma de Madrid*, 17, 143–167.

Mutke, S., Calama, R., González-Martínez, S. C., Montero, G., Gordo, F. J., Bono, D. e Gil, L. (2012). Mediterranean stone pine: Botany and horticulture. *Horticultural Reviews*, 39(1), 153–201.

Nicholson, P. T. e Shaw, I. (2000). *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge: Cambridge University Press

Norton, J., Cardoso, J. L. e Carvalhosa, A. B. (2006). Ânforas do vale do Guadiana : o material da “ Cidade das Rosas ” no Museu de Serpa. *Setúbal Arqueologia*, 13, 225–232.

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

Oliveira, C. e Morais, R. (2014). Estudos de cromatografia aplicados à arqueologia romana: apresentação de resultados preliminares 1 César OLIVEIRA. *Revista Da Faculdade de Letras Ciências E Técnicas Do Património, Porto*, XIII, 37–60.

Orata, F. (2012). Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis. In *Advanced Gas Chromatography – Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications* (pp. 83–156). Kenya: InTech.

Ourisson, G. e Rohmer, M. (1992). Hopanoids. 2. Biohopanoids: a novel class of bacterial lipids. *Accounts of Chemical Research*, 25(9), 403–408.

Parrish, C. C. (1988). Dissolved and particulate marine lipid classes: a review. *Marine Chemistry*, 23(1–2), 17–40.

Pecci, A. e D’Andria, F. (2014). Oil production in Roman times: residue analysis of the floors of na installation in Lecce (southern Italy). *Journal of Archaeological Science*, 46, 363–371.

Pecci, A., Salvini, L., Enrico, C. e Augenti, A. (2010). Castor Oil at Classe (Ravenna – Italy): residue

analysis of some late roman amphorae coming from the port. In S. S. Simonetta Menchelli & M. P. and G. Guiducci (EDX.), *LRCW3 Late Roman Coarse Wares, Cooking Wares and Amphorae in the Mediterranean: Archaeology and archaeometry. Comparison between western and eastern Mediterranean* (Vol. II, pp. 617–622). Archaeopress.

Pedro Soutinho. (2004). *Vias Romanas em Portugal - Itinerários*. Consultado a 19 de Novembro de 2016 em < <http://www.viasromanas.pt/>>

Pereira, C. S. P. (2008). *As lucernas romanas de Scallabis*. Dissertação de Mestrado - Universidade de Lisboa, Lisboa.

Pessina, A., Tiné, V. (2008). *Archeologia del Neolitico: l'Italia tra VI e IV secolo a. C.* Carrocci, Roma.

Piper, D. Z. e Bau, M. (2013). Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine : Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4 No 10A(October), 69–83.

Plinii Secundi, C. *Naturalis Historia*, XIV, 27. Pliny. *Natural History*. Vol. IV. Books 12–16. Translated by H. Rackham. Loeb Classical Library No. 370. Harvard University Press. Cambridge, London, (1945).

Pollard, A. M. e Heron, C. (2008). *Archaeological Chemistry* (2ª ed., Vol. 53). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Pollard, M., Batt, C., Stern, B. e Young, S. M. M. (2006). *Analytical Chemistry in Archaeology*. (G. Barker, E. Slater, & P. Bogucki, EDX.). United States of America: Cambridge University Press.

Ramsey, P. C. e Baker, D. (2016). *Research Laboratory for Archaeology & the History of Art*. Consultado a 10 de Julho de 2016 em <<http://www.arch.ox.ac.uk/rlaha.html>>

Ravisankar, R., Naseerutheen, A., Chandrasekaran, A., Bramha, S. N., Kanagasabapathy, K. V., Prasad, M. V. R. e Satpathy, K. K. (2014). Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient potteries from Vellore District Tamilnadu , India with statistical approach. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(1), 44–54.

Regert, M., Bland, H. A., Dudd, S. N., Bergen, P. F. V. e Evershed, R. P. (1998). Free and bound fatty acid oxidation products in archaeological ceramic vessels. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 265(1409), 2027–2032.

Regert, M., Colinart, S., Degrand, L. e Decavallas, O. (2001). Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts. *Archaeometry*, 43(4), 549–569.

Resano, M., Pérez-Arantegui, J., Garcia-Ruiz, E. e Vanhaecke, F. (2005). Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the fast and direct characterization of antique glazed

ceramics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(6), 508.

Riccardi, M. P., Messiga, B. e Duminuco, P. (1999). An approach to the dynamics of clay firing. *Applied Clay Science*, 15(3–4), 393–409.

Rice, P. M. (1987). *Pottery Analysis: a sourcebook* (20^a ed.). University of Chicago Press.

Rigaku. (2016). Microdiffraction. Consultados a 10 de Julho de 2016 em <<http://www.rigaku.com/en/applications/microdiffraction>>

Roffet-Salque, M., Regert, M., Evershed, R. P., Outram, A. K., Cramp, L. J. E., Decavallas, O., Zoughlami, J. (2015). Widespread exploitation of the honeybee by early Neolithic farmers. *Nature*, 527(7577), 226–30.

Romanus, K., Baeten, J., Poblome, J., Accardo, S., Degryse, P., Jacobs, P. e 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(3), 900–909.

Romanus, K., Van Neer, W., Marinova, E., Verbeke, K., Luypaerts, A., Accardo, S. e Waelkens, M. (2008). Brassicaceae seed oil identified as illuminant in Nilotic shells from a first millennium AD Coptic church in Bawit, Egypt. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(2), 783–793.

Rousot, A., & De Beaune-romera, S. (1982). Quelques lampes paléolithiques peu connues du Sud Ouest de la France. *Bulletin de La Société Préhistorique Française*, 79, 369–382.

Salque, M., Bogucki, P. I., Pyzel, J., Sobkowiak-Tabaka, I., Grygiel, R., Szmyt, M. e Evershed, R. P. (2013). Earliest evidence for cheese making in the sixth millennium BC in northern Europe. *Nature*, 493(7433), 522–5.

Schwedt, A., Mommsen, H., Zacharias, N. e Buxeda i Garrigós, J. (2006). Analcime crystallization and compositional profiles - Comparing approaches to detect post-depositional alterations in archaeological pottery. *Archaeometry*, 48(2), 237–251.

Seguel, C. G., Mudge, S. M., Salgado, C. e Toledo, M. (2001). Tracing sewage in the marine environment: Altered signatures in Concepción Bay, Chile. *Water Research*, 35(17), 4166–4174.

Serbat, G., 1972, *Pline l’Ancien. Histoire naturelle livre XXXI: texte établi, traduit et commenté*, Collection Budé, Les Belles Lettres, Paris.

Shimadzu Corporation. (2013). Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer.

Shepard, A.O., 1974. *Ceramics for Archaeologist*, Carnegie Institution of Washington.

Shoval, S. e Gilboa, A. (2015). PXRf analysis of pigments in decorations on ceramics in the East Mediterranean: A test-case on Cypro-Geometric and Cypro-Achaic Bichrome ceramics at Tel Dor, Israel. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 1–8.

- Silva, K. V. e Silva, M. H. (2009). *Dicionário de Conceitos Históricos*. São Paulo: Contexto.
- Stern, B., Heron, C., Serpico, M. e Bourriau, J. (2000). A comparison of methods for establishing fatty acid concentration gradients across portsherds: a case study using late Bronze Age cannanite amphorae. *Archaeometry*, 42(2), 399–414.
- Tafalla, M. T. A. (1990). Lucernas Romanas em Hispania (Las lucernas romanas de cerámica en la Península Ibérica el siglo IV: introducción y elementos de trabajo). *Anas*, 213, 135–172.
- Tereso, J. P., Ramil-Rego, P. e Almeida-da-Silva, R. (2013). Roman agriculture in the conventus Bracaraugustanus (NW Iberia). *Journal of Archaeological Science*, 40(6), 2848–2858.
- Thompson, H. A. (1931). Terracotta lamps. *American School of Classical Studies at Athens*, 14–215.
- Trindade, M. J., Dias, M. I., Coroado, J. e 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(3–4), 345–355.
- Trindade, M. J. (2007). *Geoquímica e mineralogia de argilas da bacia algarvia: transformações térmicas*. Dissertação de Mestrado-Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Tsolakidou, A., Garrigós, J. B. e Kilikoglou, V. (2002). Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, (474), 177–188.
- Greeg, M. W. e Slater, G. F. (2010). A new method for extraction, isolation and transesterification of free fatty acids from archaeological pottery. *Archaeometry*, 52(5), 833–854.
- White, R. (1986). Brown and black organic glazes, pigments and paints. *National Gallery Technical Bulletin*, 10, 58–71.
- Wikipédia. (2016a). Castro Verde. Consultado a 12 de Julho de 2016 em <https://pt.wikipedia.org/wiki/Castro_Verde>
- Wikipédia. (2016b). Lagos. Consultado a 12 de Julho de 2016 em <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Lagos_\(Portugal\)](https://pt.wikipedia.org/wiki/Lagos_(Portugal))>
- XOS. (2007). Micro X-ray Diffraction (μ XRD). Consultado a 10 de Julho de 2016 em <<https://xos.com/technologies/xrd/micro-x-ray-diffraction-μxrd/>>
- Zambiasi, R. C., Przybylski, R., Zambiasi, M. W. e Mendonça, C. B. (2007). Fatty acid composition of vegetable oils and fats. *Boletim Do Centro de Pesquisa E Processamento de Alimentos*, 25(1), 111–120.

ANEXOS

ANEXO A

Neste ANEXO encontram-se as fotografias tiradas às lucernas estudadas.

Tabela A.1. Fotografias das lucernas de Santa Bárbara dos Padrões (SBP).



Tabela A.2. Fotografias das lucernas de Santa Bárbara dos Padrões (SBP) e de Monte Molião (MM).

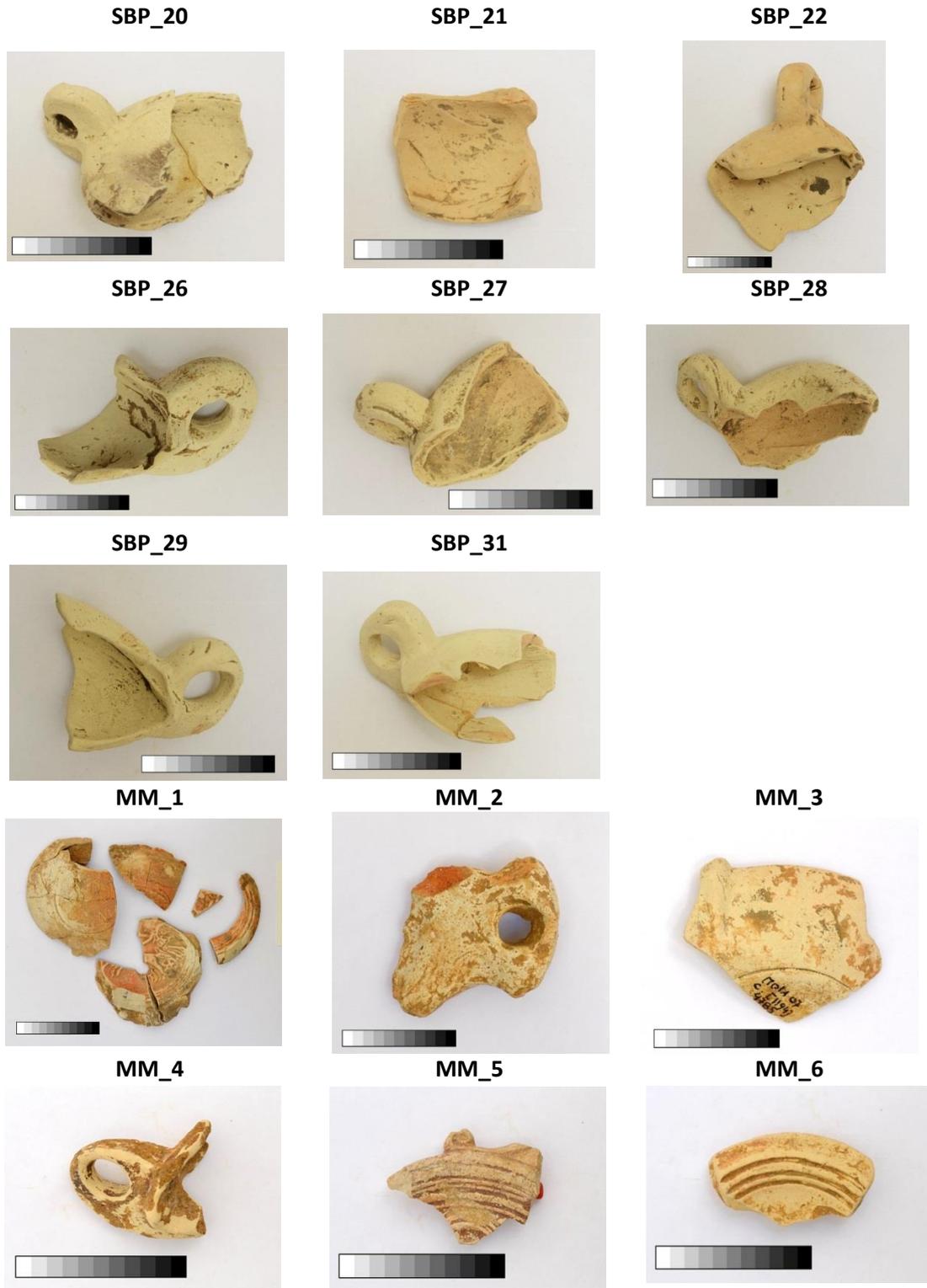


Tabela A.3. Fotografias das lucernas de Monte Molião (MM).



Tabela A.4. Fotografias das lucernas de Monte Molião (MM).

MM_22



MM_23



MM_24



MM_25



MM_26



MM_27



MM_28



MM_29



MM_30



MM_31



MM_32



ANEXO B

Neste ANEXO encontram-se apresentados dados das escavações arqueológicas.

Tabela B. 1. Informação arqueológica dos fragmentos de lucernas de Santa Bárbara dos Padrões.

Amostras	Unidade Estratigráfica
SBP_2	SB-94; 27/6; Sep. 8 - 5ª camada junto ao muro 1; 1.60m de Leste; 2.20m de Sul
SBP_3; SBP_4; SBP_5; SBP_6	SB-94; Pudim de lucernas
SBP_7; SBP_8; SBP_9	SB 27-5-94; □ A-2-4ª camada (A)
SBP_10	SB 27-5-94; □ A-2-4ª camada (B)
SBP_12; SBP_13	SB-94; Pudim de lucernas
SBP_16; SBP_17; SBP_18; SBP_19	SB-94; □ A-2-4ª camada; Mancha escura de lucernas laranja partidas (algumas inteiras); Metro 3 junto à parede
SBP_20; SBP_21; SBP_22	SB Ficha 5/94-8 de Julho (A)
SBP_26; SBP_27; SBP_28	SB-94; □ 3A - 4ª camada
SBP_29	SB-94; Pudim de lucernas
SBP_31	SB-94; Ficha 5/94-8/7; □ A1 - 5ª camada (B)

Tabela B. 2. Informação arqueológica dos fragmentos de lucernas de Monte Molião.

Amostras	Unidade Estratigráfica	Área de intervenção
MM_1	[0117]	A
MM_2	[1174]	C
MM_3	[1194]	C
MM_4	[0117]	A
MM_5	[1485]	Cisterna
MM_6	[1210]	C
MM_7	[0070]	A
MM_8	[0085]	A
MM_9	[1101]	C
MM_10	[1479]	Cisterna
MM_11	[0121]	A
MM_12	[1452]	C
MM_13	[1146]	C
MM_14	[1146]	C
MM_15	[1140]	C
MM_16	[1194]	C
MM_17	[1194]	C
MM_18	[1176]	C
MM_19	[0005]	A
MM_20	[1194]	C
MM_21	[1101]	C
MM_22	[1101]	C
MM_23	[1210]	C
MM_24	[1216]	C
MM_25	[0058]	A
MM_26	[0075]	A
MM_27	[0055]	A
MM_28	[0055]	A
MM_29	[0036]	A
MM_30	[0085]	A
MM_31	[0085]	A
MM_32	[0085]	A

ANEXO C

Neste ANEXO encontram-se apresentados dados obtidos por Fluorescência de Raios-X (XRF) dispersiva em energias.

Tabela C 1.Elementos maiores e menores determinados nas lucernas de Santa Bárbara dos Padrões por XRF.

	Santa Bárbara dos Padrões																							
	Al K12	As K12	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	Ga K12	Ge K12	K K12	Mn K12	Nb K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Rb K12	S K12	Si K12	Sn K12	Sr K12	Th L1	Ti K12	Zn K12	Zr K12	
SBP_2	0,73	0,01	6,13	0,24	0,26	55,37	0,07	0,05	2,29	0,88	0,03	0,63	0,14	0,04	0,45	0,12	3,42	0,04	0,78	0,32	2,50	0,13	0,30	
SBP_3	0,97	0,00	4,00	0,27	0,27	67,50	0,06	0,07	2,38	1,02	0,02	0,63	0,08	0,05	0,46	0,05	4,54	0,06	0,77	0,52	2,97	0,18	0,24	
SBP_4	0,53	0,01	5,13	0,29	0,30	73,01	0,08	0,04	2,51	1,10	0,03	0,72	0,04	0,07	0,50	0,06	2,79	0,04	0,96	0,40	3,39	0,19	0,34	
SBP_5	0,96	0,04	3,36	0,20	0,23	49,32	0,06	0,06	2,80	0,73	0,03	0,57	0,26	0,05	0,49	0,05	4,37	0,05	1,18	0,31	2,73	0,17	0,32	
SBP_6	0,76	0,01	3,95	0,26	0,24	57,98	0,07	0,04	2,25	0,95	0,04	0,66	0,04	0,05	0,49	0,06	3,32	0,03	0,70	0,34	3,00	0,16	0,37	
SBP_7	0,82	0,01	4,15	0,22	0,25	69,26	0,09	0,05	2,33	1,11	0,04	0,62	0,03	0,04	0,60	0,07	3,50	0,04	0,73	0,47	3,73	0,19	0,43	
SBP_8	1,08	0,01	3,42	0,25	0,27	57,69	0,07	0,06	2,88	0,63	0,04	0,59	0,07	0,04	0,50	0,09	4,66	0,04	0,71	0,40	2,87	0,16	0,31	
SBP_9	1,09	0,01	2,96	0,26	0,24	52,90	0,08	0,05	2,78	0,74	0,04	0,59	0,04	0,05	0,48	0,06	4,63	0,04	0,67	0,32	2,64	0,18	0,32	
SBP_10	0,74	0,02	3,34	0,24	0,32	58,15	0,06	0,04	2,57	0,64	0,03	0,64	0,07	0,06	0,50	0,09	3,77	0,05	0,98	0,37	2,79	0,24	0,28	
SBP_12	0,77	0,04	5,21	0,17	0,22	74,21	0,07	0,10	4,05	0,77	0,04	0,52	0,67	0,15	0,64	0,06	4,08	0,06	1,90	0,59	3,00	0,35	0,28	
SBP_13	0,43	0,05	6,29	0,17	0,21	72,75	0,07	0,07	3,89	1,04	0,04	0,62	0,18	0,06	0,60	0,06	2,75	0,06	1,11	0,46	2,68	0,32	0,33	
SBP_16	0,45	0,02	3,47	0,21	0,25	65,96	0,06	0,04	2,27	0,72	0,03	0,72	0,05	0,05	0,46	0,11	2,48	0,05	0,84	0,37	3,17	0,17	0,29	
SBP_17	0,49	0,01	5,88	0,20	0,27	67,47	0,07	0,06	1,54	0,90	0,03	0,68	0,02	0,04	0,39	0,07	2,31	0,05	0,78	0,35	2,76	0,13	0,23	
SBP_18	0,70	0,00	4,57	0,20	0,22	64,95	0,06	0,04	1,81	0,99	0,03	0,62	0,08	0,04	0,43	0,06	3,00	0,05	0,73	0,40	3,09	0,17	0,26	
SBP_19	0,98	0,01	3,72	0,26	0,23	57,02	0,07	0,06	2,57	0,67	0,03	0,61	0,08	0,04	0,45	0,11	4,68	0,05	0,80	0,37	2,92	0,14	0,31	
SBP_20	0,58	0,04	24,60	0,21	0,16	55,98	0,06	0,17	1,11	0,68	0,04	0,59	0,17	0,09	0,35	0,12	4,28	0,05	1,48	0,34	2,27	0,12	0,26	
SBP_21	0,50	0,05	14,42	0,20	0,16	70,50	0,06	0,12	2,18	0,56	0,05	0,58	0,83	0,10	0,38	0,08	2,63	0,05	1,78	0,48	2,93	0,16	0,38	
SBP_22	0,81	0,05	13,99	0,21	0,18	76,72	0,08	0,15	2,66	0,83	0,05	0,59	1,86	0,07	0,39	0,12	3,48	0,04	2,21	0,59	3,19	0,23	0,32	
SBP_26	0,92	0,16	27,79	0,22	0,17	58,09	0,06	0,19	1,08	0,76	0,04	0,64	0,09	0,11	0,25	0,10	5,42	0,03	1,58	0,35	2,03	0,06	0,30	
SBP_27	0,63	0,04	25,51	0,17	0,14	55,90	0,06	0,16	1,32	1,09	0,05	0,62	0,17	0,07	0,27	0,11	3,56	0,04	1,61	0,32	1,84	0,10	0,28	
SBP_28	0,66	0,04	25,58	0,20	0,18	58,72	0,06	0,17	1,39	0,88	0,04	0,63	0,05	0,09	0,30	0,14	4,42	0,06	1,60	0,36	2,13	0,08	0,31	
SBP_29	0,65	0,04	26,03	0,19	0,11	53,12	0,07	0,15	0,81	0,82	0,04	0,60	0,05	0,07	0,21	0,12	4,01	0,03	1,48	0,29	1,94	0,07	0,30	
SBP_31	0,53	0,07	21,84	0,17	0,13	55,42	0,07	0,13	1,62	0,96	0,05	0,61	0,05	0,05	0,08	0,29	0,08	3,74	0,04	1,34	0,30	2,04	0,11	0,29

Tabela C. 2.Elementos maiores e menores determinados nas lucernas de Monte Molião por XRF.

Dressel-Lamboglia 3a																								
	Al K12	As K12	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	Ga K12	Ge K12	K K12	Mn K12	Nb K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Rb K12	S K12	Si K12	Sn K12	Sn L1	Sr K12	Th L1	Ti K12	Zn K12	Zr K12
MM_10	0,66	0,06	19,13	0,18	0,16	50,94	0,05	0,10	1,88	1,02	0,03	0,57	0,12	0,21	0,31	0,08	4,37	0,03	0,12	1,25	0,23	2,04	0,11	0,32
Dressel-Lamboglia 5																								
	Al K12	As K12	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	Ga K12	Ge K12	K K12	Mn K12	Nb K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Rb K12	S K12	Si K12	Sn K12	Sn L1	Sr K12	Th L1	Ti K12	Zn K12	Zr K12
MM_31	0,61	0,05	24,97	0,18	0,21	55,76	0,06	0,08	1,73	0,86	0,03	0,96	0,06	0,05	0,16	0,14	3,73	0,02	0,05	1,48	0,15	2,12	0,25	0,24
MM_32	0,70	0,03	2,33	0,21	0,21	84,90	0,09	0,02	0,92	0,47	0,06	0,64	0,03	0,05	0,52	0,09	2,96	0,04	0,00	0,31	0,54	3,36	0,28	0,77
Dressel-Lamboglia 9a																								
	Al K12	As K12	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	Ga K12	Ge K12	K K12	Mn K12	Nb K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Rb K12	S K12	Si K12	Sn K12	Sn L1	Sr K12	Th L1	Ti K12	Zn K12	Zr K12
MM_5	0,30	0,06	37,66	0,11	0,10	34,61	0,04	0,12	0,89	0,59	0,03	0,70	0,09	0,29	0,21	0,34	2,34	0,03	0,22	1,18	0,13	1,23	0,13	0,37
Dressel-Lamboglia 11																								
	Al K12	As K12	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	Ga K12	Ge K12	K K12	Mn K12	Nb K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Rb K12	S K12	Si K12	Sn K12	Sn L1	Sr K12	Th L1	Ti K12	Zn K12	Zr K12
MM_1	0,57	0,03	20,36	0,15	0,18	54,17	0,06	0,09	0,94	1,12	0,03	0,55	0,03	0,15	0,25	0,09	3,27	0,04	0,10	1,32	0,24	1,78	0,13	0,30
MM_8	0,87	0,09	26,67	0,21	0,21	61,61	0,08	0,12	0,46	0,72	0,05	0,69	0,07	0,05	0,19	0,08	4,45	0,03	0,11	1,52	0,25	2,16	0,11	0,32
Dressel-Lamboglia 11/14																								
	Al K12	As K12	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	Ga K12	Ge K12	K K12	Mn K12	Nb K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Rb K12	S K12	Si K12	Sn K12	Sn L1	Sr K12	Th L1	Ti K12	Zn K12	Zr K12
MM_3	0,56	0,05	24,33	0,15	0,22	39,33	0,05	0,11	1,03	0,41	0,03	0,61	0,11	0,07	0,22	0,07	4,25	0,04	0,14	1,41	0,15	1,70	0,18	0,29
MM_9	0,74	0,08	24,54	0,17	0,23	53,39	0,04	0,19	2,06	0,59	0,03	0,60	0,05	0,08	0,35	0,08	4,66	0,04	0,23	1,12	0,34	1,94	0,15	0,29
MM_11	0,45	0,06	29,69	0,15	0,17	44,45	0,06	0,10	2,17	0,88	0,03	0,69	0,07	0,10	0,37	0,19	3,07	0,03	0,16	1,35	0,15	1,65	0,17	0,32
MM_15	0,72	0,06	24,76	0,17	0,16	53,60	0,04	0,16	1,60	0,90	0,04	0,54	0,47	0,07	0,34	0,05	4,45	0,04	0,19	1,17	0,28	1,85	0,13	0,28
MM_19	0,53	0,03	17,06	0,14	0,19	56,07	0,04	0,11	2,08	0,98	0,04	0,57	0,06	0,10	0,32	0,07	3,42	0,04	0,11	0,71	0,30	2,12	0,18	0,44
MM_25	0,63	0,01	20,99	0,18	0,18	61,41	0,05	0,14	1,60	0,48	0,04	0,56	0,13	0,13	0,29	0,05	3,76	0,03	0,14	1,19	0,35	2,23	0,15	0,29

Tabela C.3. Elementos maiores e menores determinados nas lucernas de Monte Molião por XRF.

	Tipo-Andújar																							
	Al K12	As K12	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	Ga K12	Ge K12	K K12	Mn K12	Nb K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Rb K12	S K12	Si K12	Sn K12	Sn L1	Sr K12	Th L1	Ti K12	Zn K12	Zr K12
MM_2	0,33	0,05	17,96	0,08	0,13	33,46	0,05	0,07	1,65	0,83	0,03	0,69	0,05	0,03	0,36	0,12	2,57	0,04	0,09	0,65	0,12	1,29	0,08	0,43
MM_12	0,23	0,03	34,93	0,08	0,12	33,75	0,03	0,07	1,00	0,42	0,03	0,87	0,03	0,03	0,25	0,21	1,55	0,01	0,16	1,37	0,09	1,21	0,15	0,28
	Rio Tinto-Aljustrel																							
	Al K12	As K12	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	Ga K12	Ge K12	K K12	Mn K12	Nb K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Rb K12	S K12	Si K12	Sn K12	Sn L1	Sr K12	Th L1	Ti K12	Zn K12	Zr K12
MM_7	0,62	0,04	21,78	0,20	0,19	66,42	0,07	0,18	2,07	0,86	0,05	0,62	0,04	0,13	0,31	0,11	3,61	0,05	0,16	0,56	0,44	2,46	0,12	0,32
	Forma indeterminada																							
	Al K12	As K12	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	Ga K12	Ge K12	K K12	Mn K12	Nb K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Rb K12	S K12	Si K12	Sn K12	Sn L1	Sr K12	Th L1	Ti K12	Zn K12	Zr K12
MM_4	0,61	0,02	26,31	0,18	0,14	47,74	0,06	0,11	1,15	0,63	0,05	0,61	0,08	0,13	0,15	0,15	3,86	0,04	0,16	1,54	0,19	1,64	0,12	0,30
MM_6	0,85	0,04	22,93	0,21	0,19	49,52	0,05	0,13	1,93	0,82	0,04	0,61	0,02	0,06	0,26	0,06	4,41	0,04	0,18	1,34	0,25	1,73	0,16	0,24
MM_13	0,59	0,04	15,48	0,11	0,21	50,71	0,04	0,10	2,65	0,56	0,02	0,55	0,05	0,18	0,40	0,08	3,49	0,04	0,11	1,00	0,26	1,94	0,22	0,26
MM_14	0,54	0,04	16,93	0,16	0,16	47,77	0,05	0,10	1,82	0,58	0,03	0,59	0,05	0,06	0,36	0,07	3,90	0,03	0,10	1,39	0,22	1,75	0,12	0,22
MM_16	0,37	0,03	17,74	0,17	0,27	63,23	0,05	0,09	1,77	0,62	0,04	0,62	0,06	0,07	0,41	0,06	3,13	0,04	0,07	1,50	0,29	2,49	0,23	0,28
MM_17	0,64	0,05	17,50	0,17	0,26	50,43	0,05	0,11	1,65	0,53	0,04	0,53	0,08	0,08	0,32	0,05	4,41	0,03	0,12	1,40	0,24	1,94	0,15	0,32
MM_18	0,60	0,03	20,80	0,19	0,19	62,32	0,06	0,12	0,59	0,61	0,04	0,58	0,06	0,09	0,23	0,06	3,45	0,03	0,10	1,38	0,34	2,25	0,11	0,29
MM_20	0,76	0,01	15,86	0,18	0,21	53,23	0,05	0,11	2,33	0,72	0,04	0,56	0,04	0,10	0,45	0,06	4,64	0,04	0,11	1,23	0,27	1,90	0,16	0,25
MM_21	0,69	0,07	23,65	0,17	0,18	61,20	0,07	0,14	0,76	0,73	0,04	0,56	0,07	0,18	0,26	0,06	3,91	0,04	0,14	1,39	0,33	2,08	0,10	0,29
MM_22	0,60	0,06	25,02	0,19	0,17	64,02	0,07	0,13	0,71	0,90	0,04	0,61	0,05	0,32	0,26	0,06	3,54	0,04	0,13	1,42	0,33	2,19	0,10	0,28
MM_23	0,42	0,05	19,62	0,16	0,27	51,57	0,05	0,09	0,96	0,53	0,05	0,62	0,05	0,08	0,25	0,07	2,83	0,03	0,09	1,34	0,23	2,04	0,20	0,33
MM_24	0,42	0,06	32,33	0,15	0,11	34,59	0,06	0,11	1,95	0,55	0,03	0,69	0,05	0,09	0,41	0,12	3,07	0,03	0,22	1,24	0,14	1,30	0,16	0,17
MM_26	0,58	0,03	17,85	0,21	0,17	59,76	0,06	0,12	1,81	0,73	0,05	0,58	0,04	0,08	0,30	0,06	3,81	0,05	0,11	1,02	0,32	2,16	0,18	0,34
MM_27	0,70	0,03	19,90	0,21	0,20	68,85	0,06	0,15	2,01	0,74	0,04	0,53	0,12	0,18	0,40	0,06	4,37	0,03	0,15	1,20	0,43	2,47	0,12	0,29
MM_28	0,84	0,00	21,97	0,19	0,18	51,16	0,06	0,13	1,63	0,84	0,03	0,62	0,02	0,09	0,23	0,05	4,61	0,05	0,14	1,41	0,26	1,78	0,18	0,23
MM_29	0,80	0,04	26,93	0,16	0,16	53,11	0,06	0,15	1,23	0,74	0,05	0,59	0,03	0,08	0,22	0,14	4,54	0,04	0,19	1,20	0,27	1,74	0,14	0,26
MM_30	0,51	0,03	19,49	0,17	0,17	66,85	0,07	0,13	2,14	0,92	0,04	0,59	0,07	0,09	0,34	0,06	3,37	0,04	0,12	1,29	0,37	2,57	0,15	0,34

ANEXO D

Neste ANEXO encontram-se apresentados dados obtidos por Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Tabela D. 1. Elementos maiores (em % óxidos m/m) e menores (em ppm) determinados nas lucernas de Santa Bárbara dos Padrões e Monte Molião por ICP-MS.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO ₂	Ba	Sr
SBP_7	1,05	1,92	19,22	0,27	2,46	5,39	1,41	0,47	0,14	438,47	170,71
SBP_8	0,97	2,13	20,22	2,09	3,13	5,19	1,35	0,70	0,14	397,50	169,38
SBP_13	0,77	2,22	17,73	3,59	4,32	6,24	1,09	4,42	0,12	1515,79	359,27
SBP_19	1,10	1,93	18,02	1,90	3,18	5,42	1,43	1,23	0,12	558,64	217,21
SBP_22	0,46	2,36	18,08	3,59	9,85	6,56	1,13	6,95	0,17	1598,57	572,95
SBP_27	1,23	3,24	15,22	1,39	14,16	5,60	0,97	0,83	0,12	503,23	448,04
SBP_31	1,46	3,03	15,80	2,40	15,49	5,80	0,99	0,38	0,14	715,73	424,90
MM_3	1,31	2,89	12,20	0,97	19,73	3,98	0,86	0,58	0,08	451,36	434,44
MM_9	0,49	2,57	13,08	2,35	17,38	4,95	0,42	0,33	0,10	477,46	364,00
MM_17	0,85	2,63	12,85	1,68	18,26	4,69	0,83	0,52	0,11	527,52	410,08
MM_27	0,43	2,61	14,23	2,62	14,37	5,12	0,91	0,51	0,09	480,14	378,03
MM_29	0,70	3,04	14,48	2,20	14,04	5,68	0,99	0,37	0,11	454,30	343,42

Tabela D. 2. Elementos traço (em ppm) determinados nas lucernas de Santa Bárbara dos Padrões e Monte Molião por ICP-MS.

	SBP_7	SBP_8	SBP_19	SBP_13	SBP_22	SBP_27	SBP_31	MM_17	MM_27	MM_29	MM_3	MM_9
Sc	23,3	24,9	26,9	14,9	14,5	15,5	14,8	13,0	12,8	14,3	10,6	13,3
V	126,0	116,6	112,2	102,4	110,2	90,7	112,2	72,4	96,4	105,0	81,9	86,7
Co	20,1	26,7	29,4	17,6	15,6	13,9	14,6	12,5	13,5	17,1	13,3	13,7
Ni	49,7	78,4	103,8	54,4	45,3	44,8	42,8	35,8	39,1	48,3	34,9	40,7
Cu	47,5	62,1	46,2	33,6	16,3	18,0	17,8	69,3	33,4	33,3	49,4	61,9
Zn	69,4	65,6	71,6	139,9	83,5	55,4	69,3	102,3	89,6	93,9	85,6	85,7
Ga	24,0	22,7	22,4	22,8	18,5	20,0	20,7	16,0	17,1	20,7	15,9	16,4
Ge	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,9	1,3	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0
Rb	106,8	90,2	76,8	111,5	54,7	51,9	83,1	73,5	102,3	82,4	51,2	89,8
Y	22,7	19,8	16,1	27,9	30,6	24,9	25,6	23,4	24,2	25,9	23,3	24,6
Zr	85,5	70,4	62,1	95,2	87,0	81,5	84,5	69,3	81,1	88,0	69,8	80,1
Nb	12,1	11,2	10,4	16,2	15,7	13,6	14,3	12,0	13,3	14,1	12,0	13,7
Sn	3,6	3,2	2,7	4,4	4,7	4,2	3,7	3,5	3,7	4,0	3,1	3,6
Cs	6,1	4,4	3,7	6,4	2,7	6,3	4,0	5,9	6,4	5,6	6,0	5,3
La	32,5	29,1	25,5	40,4	44,3	34,7	35,9	30,2	32,5	35,0	31,4	33,9
Ce	63,4	56,7	50,1	75,8	81,2	63,9	66,0	56,9	61,1	71,0	57,4	63,5
Pr	7,6	6,7	5,8	9,2	10,1	7,9	8,2	6,9	7,4	8,0	7,2	7,8
Nd	28,2	24,8	21,9	34,7	38,1	29,6	30,9	26,1	27,8	30,1	27,3	29,2
Sm	5,5	4,9	4,3	6,9	7,5	5,9	6,1	5,2	5,5	5,9	5,4	5,8
Eu	1,3	1,2	1,1	1,7	1,8	1,3	1,4	1,2	1,2	1,3	1,2	1,3
Gd	5,1	4,5	3,9	6,3	6,7	5,4	5,6	4,9	5,2	5,5	5,0	5,5
Tb	0,7	0,7	0,6	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8
Dy	4,7	4,0	3,3	5,3	5,6	4,7	4,9	4,3	4,4	4,7	4,3	4,7
Ho	0,8	0,7	0,6	1,0	1,0	0,8	0,9	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8
Er	2,3	2,0	1,7	2,7	2,8	2,3	2,4	2,1	2,2	2,4	2,1	2,3
Tm	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Yb	2,2	1,9	1,6	2,4	2,5	2,1	2,1	1,9	2,0	2,2	1,9	2,1
Lu	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hf	2,4	2,1	1,8	2,6	2,5	2,1	2,3	1,8	2,1	2,3	1,9	2,2
Pb	19,8	20,3	22,7	29,5	17,4	8,9	16,1	23,7	27,6	23,3	10,2	25,9
Th	10,0	8,8	7,9	12,3	12,7	10,6	10,9	9,1	9,9	11,0	9,3	10,2
U	1,5	1,3	1,1	2,4	2,5	2,0	2,2	1,8	2,0	2,7	3,4	2,0

Tabela D. 3. Valores do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) calculados para cada elemento determinado por ICP-MS.

Isótopos	Concentração (ppb)		Isótopos	Concentração (ppb)	
	LD	LQ		LD	LQ
²³ Na	3,27	32,73	¹¹⁸ Sn	0,13	1,256
²⁴ Mg	3,04	30,40	¹²¹ Sb	0,12	1,180
²⁷ Al	8,85	88,49	¹³³ Cs	0,004	0,040
⁴⁷ P	1,33	13,31	¹³⁷ Ba	0,266	2,662
³⁹ K	31,30	313,03	¹³⁹ La	0,270	2,703
⁴² Ca	8,84	88,44	¹⁴⁰ Ce	0,297	2,968
⁴⁵ Sc	0,35	3,52	¹⁴¹ Pr	0,306	3,057
⁴⁷ Ti	0,48	4,80	¹⁴⁶ Nd	0,320	3,197
⁵¹ V	0,10	0,96	¹⁴⁷ Sm	0,331	3,310
⁵⁵ Mn	0,37	3,67	¹⁵³ Eu	0,326	3,259
⁵⁶ Fe	0,90	8,95	¹⁵⁷ Gd	0,315	3,146
⁵⁷ Fe	2,64	26,41	¹⁵⁹ Tb	0,318	3,176
⁵⁹ Co	0,05	0,53	¹⁶³ Dy	0,322	3,223
⁶⁰ Ni	0,11	1,05	¹⁶⁵ Ho	0,317	3,171
⁶³ Cu	0,13	1,34	¹⁶⁶ Er	0,321	3,214
⁶⁶ Zn	0,54	5,39	¹⁶⁹ Tm	0,329	3,288
⁷¹ Ga	0,22	2,17	¹⁷² Yb	0,336	3,358
⁷² Ge	1,55	15,47	¹⁷⁵ Lu	0,319	3,195
⁸⁵ Rb	0,12	1,23	¹⁷⁸ Hf	0,237	2,372
⁸⁸ Sr	0,14	1,40	¹⁸² W	0,741	7,411
⁸⁹ Y	0,11	1,06	²⁰⁸ Pb	0,105	1,050
⁹⁰ Zr	0,08	0,81	²³² Th	0,410	4,096
⁹³ Nb	0,14	1,44	²³⁸ U	0,507	5,065

Tabela D. 4. Valores normalizados com os valores calculados pela Post Archean Australian Shale (PAAS) para os elementos terras raras (TR) determinados por ICP-MS.

TR	Val. PAAS	Valores normalizados com valores da PAAS											
		SBP _7	SBP _8	SBP _13	SBP _19	SBP _22	SBP _27	SBP _31	MM _3	MM _9	MM _17	MM _27	MM _29
La	38,2	0,9	0,8	1,1	0,7	1,2	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9
Ce	79,6	0,8	0,7	1,0	0,6	1,0	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,9
Pr	8,8	0,9	0,8	1,0	0,7	1,1	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,8	0,9
Nd	33,9	0,8	0,7	1,0	0,6	1,1	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,8	0,9
Sm	5,6	1,0	0,9	1,2	0,8	1,4	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1
Eu	1,1	1,2	1,1	1,6	1,0	1,7	1,2	1,3	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2
Gd	4,7	1,1	1,0	1,4	0,8	1,4	1,2	1,2	1,1	1,2	1,0	1,1	1,2
Tb	0,8	1,0	0,9	1,2	0,7	1,2	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0
Dy	4,7	1,0	0,9	1,1	0,7	1,2	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0
Ho	1,0	0,8	0,7	1,0	0,6	1,1	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8
Er	2,9	0,8	0,7	0,9	0,6	1,0	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8
Tm	0,4	0,9	0,7	1,0	0,6	1,0	0,8	0,9	0,7	0,8	0,7	0,8	0,9
Yb	2,8	0,8	0,7	0,9	0,6	0,9	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8
Lu	0,4	0,8	0,7	0,9	0,6	0,9	0,7	0,8	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7

ANEXO E

Neste ANEXO encontram-se apresentados dados obtidos por Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS).

Tabela E. 1. Tabela com os valores do tempo de retenção de cada alcano obtidos da mistura de alcanos pelo método 1.

Alcanos	Tempo de retenção (min)	Alcanos	Tempo de retenção (min)
C10	3,392	C25	19,079
C11	4,380	C26	19,823
C12	5,802	C27	20,540
C13	7,164	C28	21,236
C14	8,451	C29	21,903
C15	9,667	C30	22,551
C16	10,817	C31	23,179
C17	11,912	C32	23,788
C18	12,951	C33	24,379
C19	13,943	C34	24,953
C20	14,890	C35	25,511
C21	15,797	C36	26,055
C22	16,666	C37	26,586
C23	17,503	C38	27,107
C24	18,307	C39	27,685
		C40	28,363

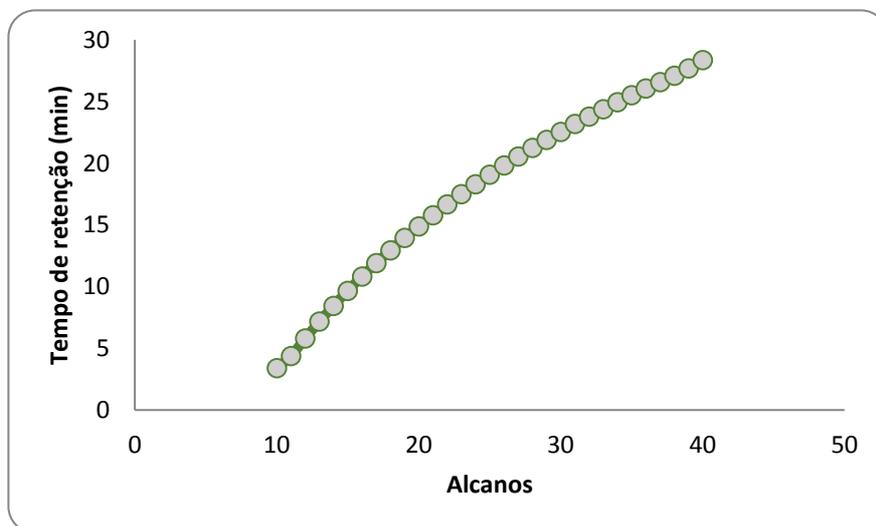


Figura E. 1. Curva de regressão linear da mistura de alcanos obtida pelo método 1.

Tabela E. 2. Tabela com os valores do tempo de retenção de cada alceno obtidos da mistura de alcanos pelo método 2.

Alcanos	Tempo de retenção (min)	Alcanos	Tempo de retenção (min)
C10	3,050	C25	33,132
C11	5,014	C26	34,604
C12	7,351	C27	36,021
C13	9,813	C28	37,392
C14	12,256	C29	38,715
C15	14,612	C30	39,996
C16	16,863	C31	41,233
C17	19,009	C32	42,439
C18	21,054	C33	43,612
C19	23,005	C34	44,744
C20	24,873	C35	45,850
C21	26,659	C36	46,925
C22	28,375	C37	47,969
C23	30,020	C38	48,993
C24	31,603	C39	49,997
		C40	50,968

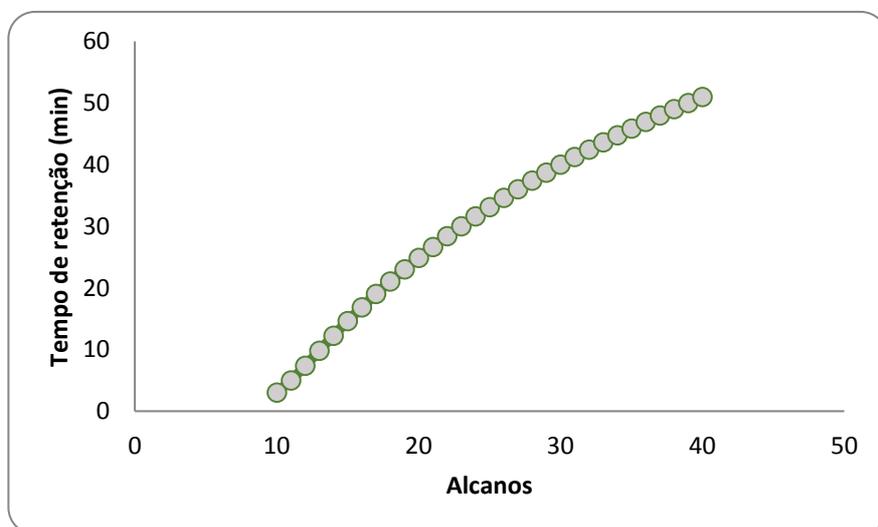


Figura E.2. Curva de regressão linear da mistura de alcanos obtida pelo método 2.

Tabela E.3. Compostos identificados por GC-MS na amostra SBP_7 de Santa Bárbara dos Padrões, pelo método de extração 1.

Tempo de retenção (min)	Compostos orgânicos	Massa molar (g/mol)
7,0976	Glicerol sob a forma de éter tris-TMS	308
7,983	Ácido nonanóico (C _{9:0}) sob a forma de éster TMS	230
11,383	Ácido laurico (C _{12:0}) sob a forma de éster TMS	272
12,564	Tetradecanol sob a forma de éter TMS	286
13,401	Ácido mirístico (C _{14:0}) sob a forma de éster TMS	300
14,483	Hexadecanol sob a forma de éter TMS	314
15,258	Ácido palmítico (C _{16:0}) sob a forma de éster TMS	328
16,248	Octadecanol sob a forma de éter TMS	342
16,718	Ácido oleico (C _{18:1}) sob a forma de éster TMS	354
16,970	Ácido esteárico (C _{18:0}) sob a forma de éster TMS	356
17,382	Tricosano (C ₂₃)	324
17,878	Eicosanol sob a forma de éter TMS	370
18,184	Tetracosano (C ₂₄)	338
18,956	Pentacosano (C ₂₅)	352
19,698	Hexacosano (C ₂₆)	366
20,418	Heptacosano (C ₂₇)	380
20,808	Tetracosanol sob a forma de éter TMS	380
21,110	Octacosano (C ₂₈)	394
21,785	Nonacosano (C ₂₉)	408
22,131	Hexacosanol sob a forma de éter TMS	408
22,433	Triacotano (C ₃₀)	422
22,623	Ácido tetracosan-1,23-dióico sob a forma de éster TMS	514
23,061	Hentriacotano (C ₃₁)	436
23,374	Octacosanol sob a forma de éter TMS	436
24,267	Triacotano (C ₃₃)	464
25,549	Triacotanol sob a forma de éter TMS	482
24,851	Tetracotano (C ₃₄) - PI	478
25,658	Dotriacotanol sob a forma de éter TMS	538
26,708	Tetracotanol sob a forma de éter TMS	608

Tabela E. 4. Compostos identificados por GC-MS na amostra SBP_7 de Santa Bárbara dos Padrões, pelo método de extração 2.

Tempo de retenção (min)	Compostos orgânicos	Massa molar (g/mol)
21,422	Ácido pentanóico (C _{15:0}) sob a forma de éster TMS	256
22,646	Ácido-14-metil-pentadecanóico (C _{15:0}) sob a forma de éster metílico	270
22,8158	Ácido palmitoleico (C _{16:1}) sob a forma de éster metílico	268
23,363	Ácido palmítico (C _{16:0}) sob a forma de éster metílico	270
24,163	Hexadecanol sob a forma de éter TMS	314
26,427	Ácido oleico (C _{18:1}) sob a forma de éster metílico	296
26,977	Ácido esteárico (C _{18:0}) sob a forma de éster metílico	298
27,640	Octadecanol sob a forma de éter TMS	342
28,508	Ácido-15-hidroxi-hexadecanóico	
29,848	Tricosano (C ₂₃)	324
29,925	Metil dihidroabietato	314
30,304	Ácido araquídico (C _{20:0}) sob a forma de éster metílico	326
31,431	Tetracosano (C ₂₄)	338
32,943	Ácido erúico (C _{22:1}) sob a forma de éster metílico	358
33,392	Ácido beénico (C _{22:0}) sob a forma de éster metílico	354
34,855	Ácido tricosanóico (C _{23:0}) sob a forma de éster metílico	352
35,484	Heptacosano (C ₂₇)	354
36,287	Ácido lignocérico (C _{24:0}) sob a forma de éster metílico	368
36,643	Tetracosanol sob a forma de éter TMS	380
38,544	Nonacosano (C ₂₉)	426
38,973	Ácido cerótico (C _{26:0}) sob a forma de éster metílico	412
39,257	Hexacosanol sob a forma de éter TMS	408
40,238	Ácido heptacosanóico (C _{27:0}) sob a forma de éster metílico	454
41,083	Hentriacontano (C ₃₁)	436
41,508	Ácido montânico (C _{28:0}) sob a forma de éster metílico	424
41,714	Octacosanol sob a forma de éter TMS	436
43,907	Ácido triacontanóico (C _{30:0}) sob a forma de éster metílico	438
44,045	Triacontanol sob a forma de éter TMS	482
44,598	Tetratriacontano (C ₃₄) - PI	466
46,230	Dotriacontanol sob a forma de éter TMS	538

Tabela E. 5. Compostos identificados por GC-MS na amostra MM_27 de Monte Molião, pelo método de extração 1.

Tempo de retenção (min)	Compostos orgânicos	Massa molar (g/mol)
7,963	Ácido nonanóico (C _{9:0}) sob a forma de éster TMS	230
11,380	Ácido laurico (C _{12:0}) sob a forma de éster TMS	272
12,566	Tetradecanol sob a forma de éter TMS	286
12,851	Octadecano (C ₁₈)	254
13,283	2-metil-hexadecanal	254
13,406	Ácido mirístico (C _{14:0}) sob a forma de éster TMS	300
13,547	Pentadecanol sob a forma de éter TMS	300
14,493	Hexadecanol sob a forma de éter TMS	314
14,797	Eicosano (C ₂₀)	282
15,029	Éster 1-etil-metil do Ácido palmítico	298
15,267	Ácido palmítico (C _{16:0}) sob a forma de éster TMS	328
15,694	Henecosano (C ₂₁)	296
16,138	Ácido margárico (C _{17:0}) sob a forma de éster TMS	342
16,263	Octadecanol sob a forma de éter TMS	342
16,566	Docosano (C ₂₂)	310
16,728	Ácido oleico (C _{18:1}) sob a forma de éster TMS	354
16,982	Ácido esteárico (C _{18:0}) sob a forma de éster TMS	356
17,159	2,21-dimetil-docosano	338
17,398	Tricosano (C ₂₃)	324
17,891	Eicosanol sob a forma de éter TMS	370
18,201	Tetracosano (C ₂₄)	338
18,973	Pentacosano (C ₂₅)	352
19,407	Docosanol sob a forma de éter TMS	398
19,586	2-monopalmitina sob a forma de éter TMS	474
19,716	Hexacosano (C ₂₆)	366
19,811	1-monopalmitina sob a forma de éter TMS	474
20,432	Heptacosano (C ₂₇)	380
21,126	Octacosano (C ₂₈)	394
21,175	1 – monostearina sob a forma de éter TMS	502
21,267	Esqualeno	410
21,795	Nonacosano (C ₂₉)	408
22,141	Hexacosanol sob a forma de éter TMS	454
22,386	28-Nor-17β(H)-hopano (C ₂₉)	398
22,44	Triacontano (C ₃₀)	422
22,922	Hopano (C ₃₀)	412
23,073	Hentriacontano (C ₃₁)	436
23,223	Colesterol sob a forma de éter TMS	458
24,683	Dotriacontano (C ₃₂)	450
24,227	Titriacontano (C ₃₃)	464
24,851	Tetratriacontano (C ₃₄) – PI	478

Tabela E. 6. Compostos identificados por GC-MS na amostra MM_27 de Monte Molião, pelo método de extração 2.

Tempo de retenção (min)	Identificação dos compostos	Massa molar (g/mol)
20,377	Tetradecanol sob a forma de éter TMS	286
22,313	Pentadecanol sob a forma de éster TMS	300
22,869	Ácido palmitoleico (C _{16:1}) sob a forma de éster metílico	268
23,404	Ácido palmítico (C _{16:0}) sob a forma de éster metílico	270
24,198	Éter TMS do hexadecanol	314
24,731	Eicosano (C ₂₀)	282
25,212	Ácido margárico (C _{17:0}) sob a forma de éster metílico	284
25,440	Heptadecanol sob a forma de éter TMS	328
25,706	Ácido palmítico (C _{16:0}) sob a forma de éster TMS	328
26,307	Ácido linoleico (C _{18:2}) sob a forma de éster metílico	294
26,479	Ácido oleico (C _{18:1}) sob a forma de éster metílico	296
26,574	Ácido octadecen-13c-óico (C _{18:1}) sob a forma de éster metílico	296
28,830	Éster 2-tetradecil do ácido hexanóico	452
27,041	Ácido esteárico (C _{18:0}) sob a forma de éster metílico	298
27,699	Octadecanol sob a forma de éter TMS	342
28,559	Ácido oleico (C _{18:1}) sob a forma de éster TMS	354
28,701	Ácido nonadecanóico (C _{19:0}) sob a forma de éster metílico	312
28,836	Ácido gondóico (C _{20:1}) sob a forma de éster metílico	324
29,091	Ácido esteárico (C _{18:0}) sob a forma de éster TMS	356
29,908	Tricosano (C ₂₃)	324
30,348	Ácido araquídico (C _{20:0}) sob a forma de éster metílico	326
31,492	Tetracosano (C ₂₄)	338
32,903	Ácido erúico (C _{22:1}) sob a forma de éster metílico	358
33,015	Pentacosano (C ₂₅)	352
33,447	Ácido beénico (C _{22:0}) sob a forma de éster metílico	354
34,481	Hexacosano (C ₂₆)	366
34,707	1-monopalmitina sob a forma de éter TMS	474
35,891	Heptacosano (C ₂₇)	380
36,311	Ácido lignocérico (C _{24:0}) sob a forma de éster metílico	368
37,260	Octacosano (C ₂₈)	394
37,472	Esqualeno	410
37,673	Ácido pentacosanóico (C _{25:0}) sob a forma de éster metílico	396
38,574	Nonacosano (C ₂₉)	408
38,985	Ácido cerótico (C _{26:0}) sob a forma de éster metílico	412
39,29	28-Nor-17β(H)-hopano (C ₂₉)	398
40,356	Hopano (C ₃₀)	412
41,141	Colesterol sob a forma de éter TMS	458
41,912	Acetado do α-tocoferol	472
44,697	Tetratriacontano (C ₃₄) - PI	478
49,915	1,2-dipalmitina sob a forma de éter TMS	641
50,248	1,3-dipalmitina sob a forma de éter TMS	641

ANEXO F

Abstract apresentado à conferência internacional “IMEKO International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage Torino, Italy, October 19-21, 2016” e selecionado para comunicação oral.

Organic residue analysis of Roman oil lamps from south of *Lusitania* using GC-MS

Silvânia Afonso^{1*}, Ana Manhita², Sérgio Martins², Pedro Barrulas², Ana Margarida Arruda³, Carlos Pereira³, Manuel Maia⁴, José Mirão^{2,5}, Cristina Barrocas Dias^{1,2}

¹ *Departamento de Química, Escola de Ciência e Tecnologia, Universidade de Évora, Évora, Portugal*

² *Laboratório HERCULES, Escola de Ciência e Tecnologia, Universidade de Évora, Évora, Portugal*

³ *UNIARQ Centro de Arqueologia, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal*

⁴ *Museu da Lucerna, Castro Verde, Portugal*

⁵ *Departamento de Geociências, Escola de Ciência e Tecnologia, Universidade de Évora, Évora, Portugal*

**silvania.silva.afonso@gmail.com*

Abstract – For this study we use ten Roman oil lamps exhumed from the archaeological site of Monte Molião and ten Roman oil lamps exhumed at the archaeological site of Santa Bárbara dos Padrões were selected.

The archaeological site of Monte Molião, Lagos, Portugal was excavated between 2006 and 2016, [1],[2]. According to the artefacts and archaeological structures found, the human occupation of Monte Molião started in late Iron Age and was abandoned shortly after the middle 2nd century A.D. However, was during the Roman Republican and Flavian periods that the site acquired greater importance. The samples studied are dated from I-II A.D.

The archaeological site of Santa Bárbara dos Padrões, Castro Verde, Portugal, was excavated in 1994. According to its architectonic features, this site was a sanctuary from the 1st century A.D. on, and devotion was expressed mainly by the offering of votive lights [3]. The samples studied belong at century

II-III A.D and were recovered from an oil lamps deposit, which archaeologists believe represents a secondary votive deposit of the sanctuary [3].

The extraction of absorbed organic residues in oil lamps was made by two extraction methods: the most common organic residue extraction, a solvent mixture (chloroform–methanol 2:1 v/v) [4], and a recent method that uses acidified methanol (H₂SO₄–MeOH 2% v/v) [5]. The acidic extraction was the most successful method, recovering an highest number of compounds from the oil lamps when compared to the extraction procedure using chloroform–methanol.

The lipid extracts were analyzed using gas chromatography (GC) coupled to mass spectrometry (MS) to identify any organic compound which can be used as a biomarker to help determine the origin of the illuminant.

In the samples from Santa Bárbara dos Padrões biomarkers for beeswax were identified, namely odd-numbered alkanes, even-numbered free fatty acids, like cerotic acid (C26:0), and long chain alcohols and

esters. Large quantities of saturated and unsaturated fatty acids and MAG's also identified may be attributed to an oil that had been mixed with beeswax, probably of plant origin.

The distribution patterns of n-alkanes (odd and even), the presence of cyclic and acyclic terpenes indicates that bitumen oil was used as fuel in all but two of the oil lamps analyzed from Monte Molião. The presence of large quantities of saturated and unsaturated fatty acids, indicated that also oils were added to the lamps from Monte Molião, and those were also likely of plant origin.

Erucic acid (22:1,13c) was identified in most of the samples from the two archaeological sites. This compound is a specific biomarker for the use of oil from seEDX of *Brassicaceae* as illuminant in both Monte Molião and Santa Barbara dos Padrões

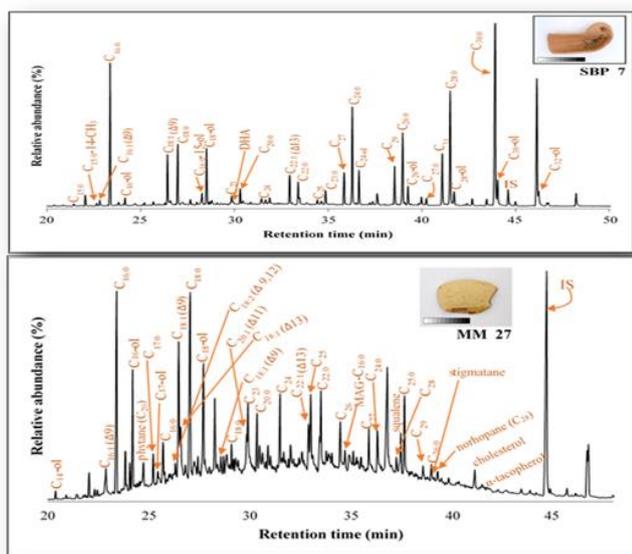


Figure 1- GC-MS chromatograms of samples SPB 7 (Santa Bárbara dos Padrões) and MM27 (Monte Molião)

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the financial support of Fundação para a Ciência e Tecnologia through the project UID/Multi/04449/2013 (POCI-01-0145-FEDER-007649)

REFERENCES

- [1] Arruda, A. M., Soura, E., Bargão, P., & Lourenço, P. (2008). Monte Molião (Lagos): resultados de um projecto em curso. *Xelb 8 (Actas Do 5o Encontro de Arqueologia Do Algarve, 25 a 27 de Outubro de 2007)*, 161–192.
- [2] Arruda, A. M., & Sousa, E. (2012). *Ânforas Republicanas De Monte Molião (Lagos, Algarve, Portugal)*. *SPAL*, 21, 93–133.
- [3] Calado, J. E. (2012). *O Santuário de Santa Bárbara de Padrões – uma Perspectiva Religiosa e Artística na Lusitânia dos Séculos I a III d. C.* Master thesis, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- [4] Evershed, R. P., Heron, C., & Goad, L. J. (1990). Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *The Analyst*, 115(10), 1339.
- [5] Correa-Ascencio, M., & Evershed, R. P. (2014). High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction. *Analytical Methods*, 6(5), 1330.

