

Vestígios arqueometalúrgicos do povoado calcolítico fortificado do Porto das Carretas (Mourão)

PEDRO VALÉRIO*, ANTÓNIO M. MONGE SOARES*, MARIA DE FÁTIMA ARAÚJO*, CARLOS TAVARES DA SILVA**, JOAQUINA SOARES**

RESUMO

Apresenta-se o estudo dos vestígios metalúrgicos provenientes da fase campaniforme do povoado calcolítico fortificado do Porto das Carretas (Mourão). A composição química dos materiais foi obtida através das técnicas não invasivas de espectrometria de fluorescência e de micro-fluorescência de raios X dispersivas de energias. O conjunto de minérios compreende um exemplar muito rico em cobre, muito provavelmente uma malaquite, com impurezas de estanho. Os restantes dois fragmentos apresentam teores elevados de cobre e ferro, resultantes, presumivelmente, de uma mistura de malaquite e limonite. Os artefactos metálicos, atribuíveis ao complexo campaniforme internacional, são constituídos por cobre com teores significativos de arsénio, incluindo-se deste modo perfeitamente na metalurgia habitual deste horizonte cultural. De qualquer modo, é de sublinhar a ausência de arsénio nos minérios encontrados, quando, pelo contrário, esse elemento se encontra em quantidades significativas nos artefactos metálicos. A admitir-se uma relação entre estes e os minérios, terá então de se aceitar igualmente que minérios ricos em arsénio terão sido adicionados aos primeiros em alguma fase do processo metalúrgico, o que levanta alguns problemas relativamente ao que é geralmente aceite para a metalurgia coeva do sudoeste da Península Ibérica.

Palavras-chave: arqueometalurgia – Calcolítico Campaniforme – cobres arsenicais – fluorescência de raios X – micro-fluorescência de raios X

* Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém. E-mail: pvalerio@itn.pt; amsoares@itn.pt; faraujo@itn.pt

** Centro de Estudos Arqueológicos, MAEDS, Av. Luísa Todi, 162 – 2900-451 Setúbal. E-mail: cea.maeds@mail.telepac.pt

ABSTRACT

We present the study of metallurgical remains from the bell beaker phase of the chalcolithic enclosed settlement of Porto das Carretas (Mourão). The chemical composition of the materials has been obtained through non invasive techniques, namely energy dispersive X-ray fluorescence and energy dispersive micro X-ray fluorescence spectrometries. The assemblage of ores includes a specimen very rich in copper, most likely malachite with tin impurities. The two remaining fragments show high contents of copper and iron, suggesting a mixture of malachite and limonite. The metallic artefacts, ascribed to the international bell beaker complex, are composed of copper with significant arsenic contents, being thus perfectly included in the usual metallurgy of this cultural context. It is important to stand out the absence of arsenic in the ores, while on the other hand, significant amounts of this element were found in the metallic artefacts. Considering a relation between ores and artefacts, the results suggest that arsenic rich ores must have been added in some phase of the metallurgical process, which arises some issues regarding the established general assumptions for the south western Iberian Peninsula coeval metallurgy.

Keywords: Archaeometallurgy – Bell Beaker – arsenical copper – X-ray Fluorescence – Micro X-ray Fluorescence

1. INTRODUÇÃO

O povoado calcolítico do Porto das Carretas foi identificado em 1985 durante as prospecções arqueológicas efectuadas no âmbito do estudo de impacte ambiental do empreendimento do Alqueva (Mascarenhas, Soares e Tavares da Silva, 1986). O sítio, com uma dimensão máxima de um hectare, localiza-se no concelho de Mourão (Fig. 1), sobre um terraço do rio Guadiana, uma implantação típica de pequena fortificação calcolítica do Sudoeste peninsular (Tavares da Silva e Soares, 2002).

A intervenção arqueológica levada a cabo no povoado permitiu verificar que, neste sítio arqueológico, a sequência estratigráfica correspondia a duas fases de ocupação – a primeira enquadrável no Calcolítico Pleno e a mais recente pertencente ao Calcolítico Campaniforme (grupo estilístico internacional). A fase mais antiga terminou com um incêndio que afectou toda a área ocupada, destruindo não só a fortificação, mas também as estruturas de habitat. Por sua vez, a fase campaniforme, cujas datações por radiocarbono disponíveis situam no terceiro quartel do III Milénio a.C. (Soares, Soares e Tavares da Silva, 2007), correspondia a um complexo de estruturas de habitat desenvolvidas em torno de uma torre central. Pertencente a esta última fase, foi encontrada o que parece ser a base de um forno de planta circular com 1,6 m de diâmetro. Dele restava uma placa de argila cozida, assente sobre uma base de blocos lajiformes de xisto. Este forno teria tido provavelmente um aproveitamento metalúrgico, uma vez que, na sua envolvente foram encontrados alguns restos dessa natureza, designadamente três fragmentos de artefactos metálicos e alguns restos de minérios, os quais foram objecto do estudo aqui apresentado.

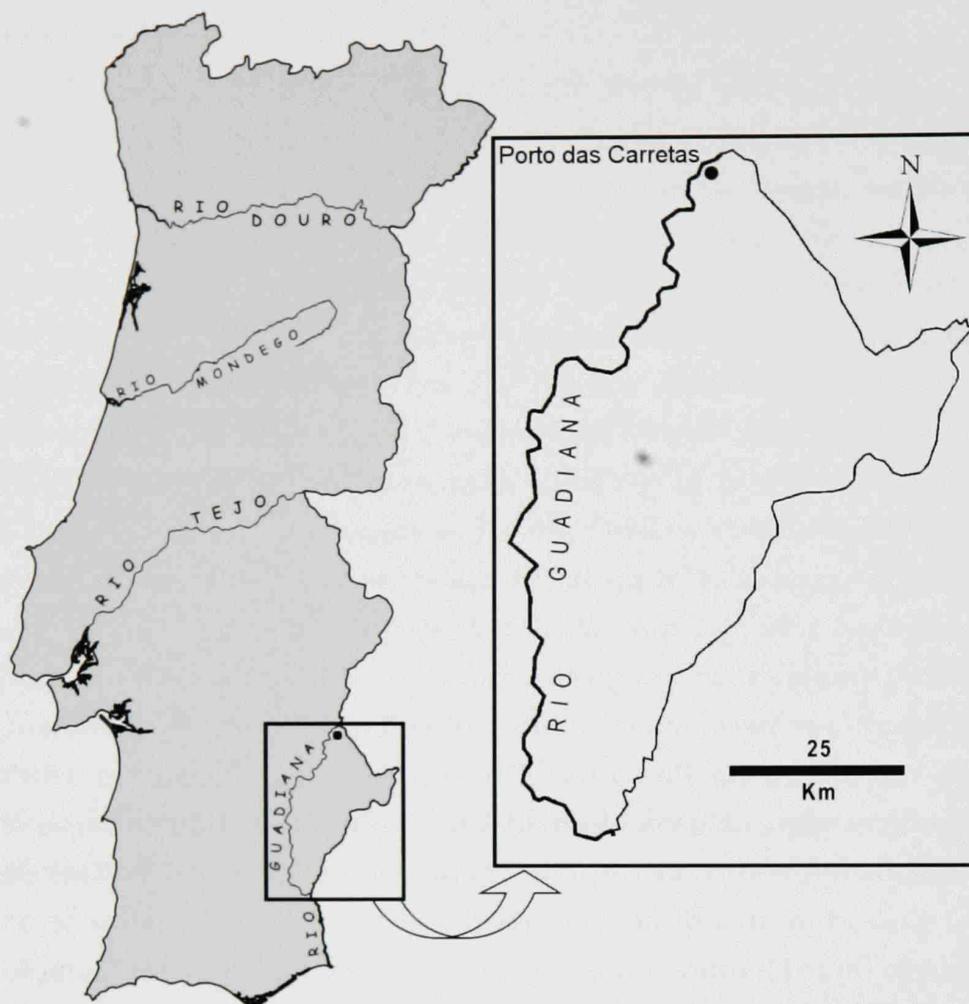


Fig. 1 – Localização do povoado calcolítico do Porto das Carretas no território nacional.

2. ESTUDO ARQUEOMETALÚRGICO

A caracterização química de artefactos arqueológicos deve ser conduzida mediante o recurso a métodos que não danifiquem ou que, em último caso, danifiquem o mínimo possível os objectos em estudo. No que diz respeito à análise química de artefactos metálicos arqueológicos, o método de espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias (EDXRF), é um dos mais utilizados, pois conjuga as características de análise não invasiva e multielementar com uma elevada sensibilidade para os elementos químicos usualmente presentes nas ligas metálicas de cobre.

No entanto, o fraco poder de penetração da radiação X neste tipo de materiais de elevado número atómico determina a análise de apenas uma camada superficial do artefacto (Tate, 1986). No tipo de materiais em apreço este facto pode constituir

um problema, dado que estes se encontram usualmente cobertos por uma camada de corrosão superficial (Balasubramaniam, Laha e Srivastava, 2004; Ingo *et al.*, 2006; Walker, 1980). Esta camada de alteração superficial encontra-se enriquecida em determinados elementos da liga, podendo igualmente conter compostos de corrosão formados em associação com elementos do solo, em especial com o ferro (Gonçalves, Valério e Araújo, 2005; Soares, Araújo e Cabral, 1994; Sousa, Valério e Araújo, 2004). Assim sendo, sempre que a eliminação da corrosão superficial não for aconselhável, por danificar o artefacto em causa ou desestabilizar o seu lento processo de corrosão, qualquer tipo de análise química superficial encontra-se necessariamente afectada pela camada de alteração superficial, sendo indispensável uma cuidadosa interpretação dos resultados.

Nos últimos anos, alguns destes inconvenientes têm vindo a ser superados através da utilização de métodos de microanálise (Araújo *et al.*, 2003; Figueiredo *et al.*, 2007). Este tipo de métodos, como por exemplo a micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias (Micro-EDXRF), permite analisar uma área muito reduzida da amostra (<0,1x0,1 mm²), sendo necessário remover a camada de corrosão apenas nessa pequena superfície. Deste modo, torna-se possível caracterizar a composição da liga metálica original do artefacto com um mínimo de impacto sobre este.

2.1. Materiais arqueológicos

Tal como se referiu anteriormente, a metalurgia do cobre encontra-se atestada apenas na fase campaniforme do povoado, através de um número reduzido de fragmentos de artefactos metálicos e minérios encontrados em associação com o eventual “forno” metalúrgico. Os materiais do Porto das Carretas que à partida se considera estarem de alguma forma relacionados com actividades metalúrgicas podem ser classificados em três grupos (Quadro I).

Quadro I – Materiais de eventual carácter metalúrgico do sítio arqueológico do Porto das Carretas

Artefactos	Minérios	Outros
Espátula	Minério I	“Argila vitrificada”
Fragmento (lâmina?)	Minério II	
Fragmento disforme	Minério III	

O primeiro grupo engloba três artefactos metálicos, tendo o maior e aparentemente melhor conservado sido identificado como uma espátula (Fig. 2).

O conjunto é rematado por mais dois exemplares – um fragmento, possivelmente, de uma lâmina (Fig. 3) e um outro fragmento, este disforme (Fig. 4). Um outro grupo engloba diversos minérios – um de cor verde (minério I) e dois exemplares (minérios II e III) que apresentam uma amálgama de áreas verdes e castanho-amareladas (Fig. 5A). O último grupo de materiais é constituído por um pequeno fragmento de uma “argila vitrificada” com aspecto de pedra-pomes (Fig. 5B), dos exemplares analisados, o único proveniente de nível arqueológico correspondente à primeira fase de ocupação do Porto das Carretas.

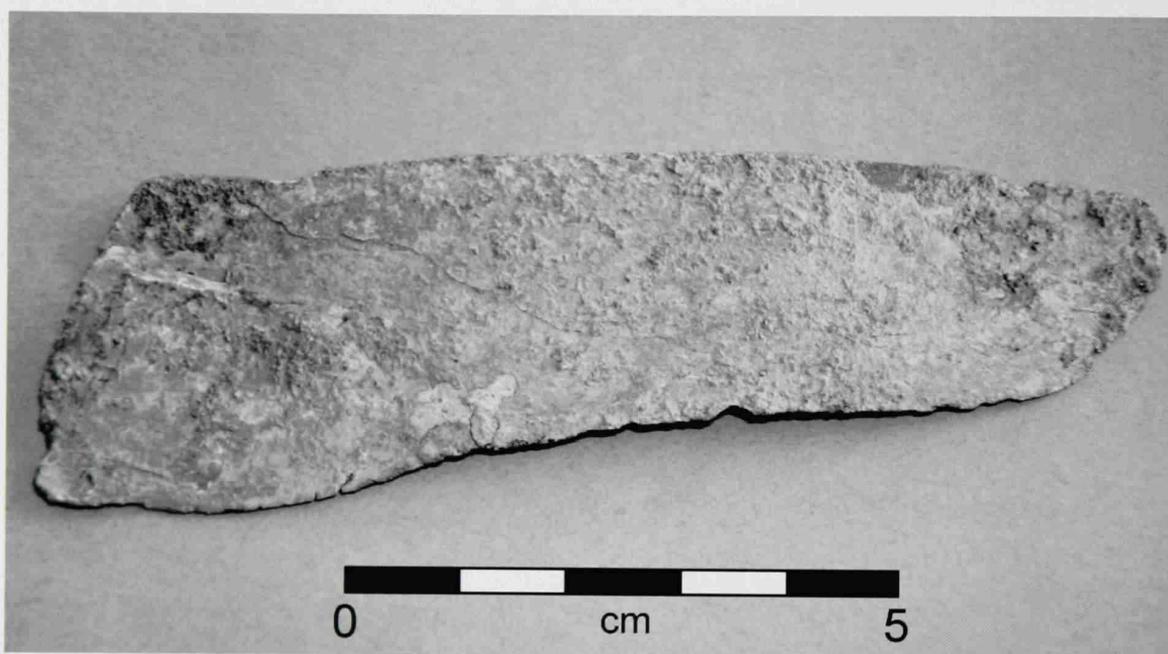


Fig. 2 – Espátula do Porto das Carretas (corte A/D; sector 36; quadrado K-O/12; camada 2B2).



Fig. 3 – Fragmento (lâmina?) do Porto das Carretas (corte A/D; sector 36; quadrado K-O/12; camada 2B2).



Fig. 4 – Fragmento disforme do Porto das Carretas (corte H; sector 36; quadrado G-I/18-19; camada 2B2).

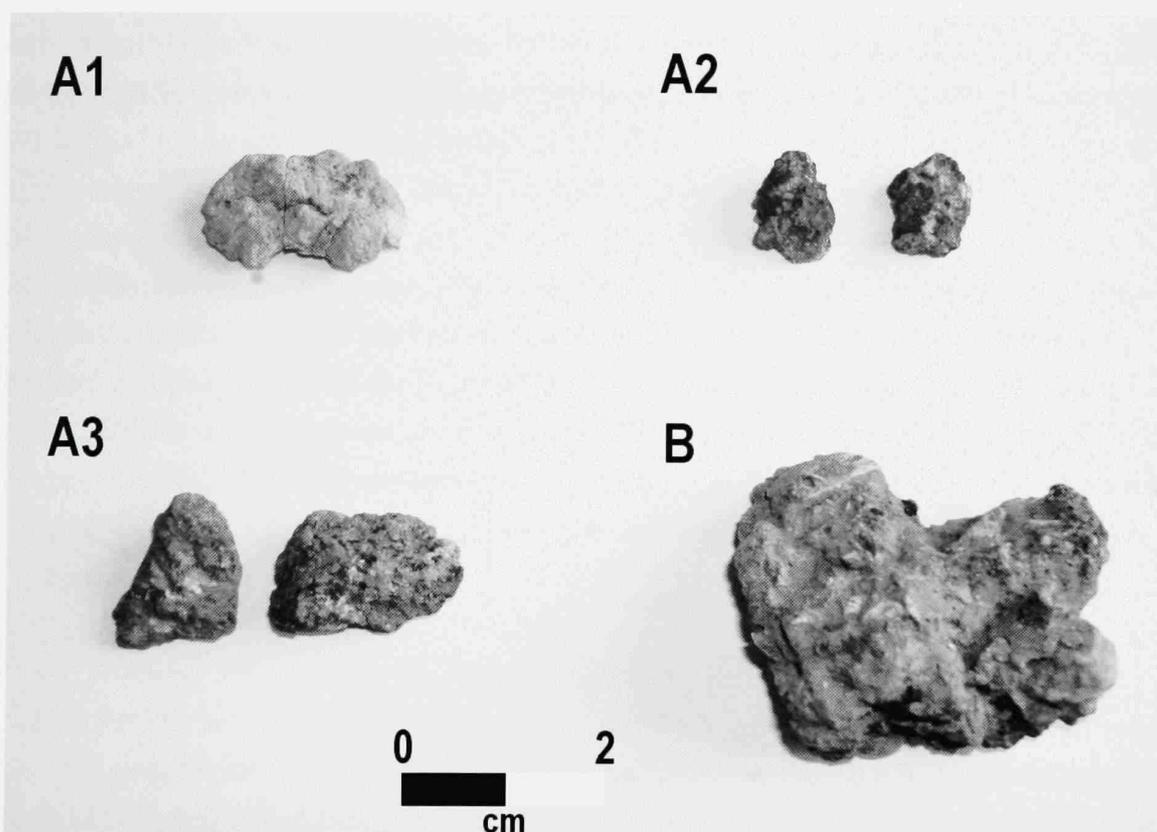


Fig. 5 – Minérios do Porto das Carretas – A1: minério I (corte A; sector 36; quadrado K-N/2; camada 2B2); A2: minério II (corte AC; sector 36; quadrado J6; camada 2B1) e A3: minério III (corte A; sector 36; quadrado K5; camada 2B1); e B – fragmento de “argila vitrificada” (corte H; sector 36; quadrado GI; camada 4B2).

2.2. Espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias

2.2.1. Metodologia

A caracterização química não invasiva dos vestígios arqueometalúrgicos do Porto das Carretas foi efectuada num espectrómetro de fluorescência de raios X dispersivo de energias (Kevex 771). O sistema encontra-se equipado com uma ampola de ródio, diversos alvos secundários e respectivos filtros de radiação, de forma a otimizar as condições de excitação da amostra em

estudo. Os raios X característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra são colimados a 90° e recolhidos num detector de Si(Li) com uma área activa de 30 mm^2 e uma resolução de 175 eV para a energia de 5,9 keV (Mn- K_α).

Tendo em conta a composição química esperada das amostras metalúrgicas em estudo, foram seleccionadas duas condições de análise de forma a otimizar a detecção dos elementos químicos presentes em cada artefacto. Na primeira utilizou-se a radiação monocromática proveniente do alvo secundário de prata, com uma diferença de potencial de 35 kV e uma intensidade de corrente de 0,5 mA. Na segunda condição, recorreu-se ao alvo secundário de gadolínio, a uma diferença de potencial de 57 kV e uma intensidade de corrente de 1,0 mA. Cada espectro foi obtido com um tempo real de acumulação de 300 s.

A análise quantitativa foi efectuada segundo o método dos parâmetros fundamentais (He e Van Espen, 1991), conjuntamente com coeficientes de calibração experimentais calculados através da análise de um material de referência – Phosphor Bronze 551 (British Chemical Standards). A exactidão do método foi estimada através da quantificação de materiais de referência – Phosphor Bronze 552 (British Chemical Standards) e Bronze 5 (Des Industries de la Fonderie), obtendo-se erros de cerca de 1 % para o elemento maioritário (cobre) e erros inferiores a 10 % para os restantes elementos químicos.

2.2.2. Amostragem

Os três artefactos metálicos foram analisados em lados opostos, sem qualquer tipo de tratamento da superfície a analisar, de forma a identificar possíveis heterogeneidades superficiais. Pelo contrário, dado que os fragmentos de minérios apresentavam uma superfície muito irregular, estes foram cortados e analisados na superfície plana obtida após esta operação – o terceiro fragmento de minério apresentava indicações de se poder desintegrar durante a operação de corte, razão pela qual apenas se procedeu a uma análise qualitativa desta amostra.

2.3. Espectrometria de micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias

2.3.1. Metodologia

As análises de micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias foram realizadas num espectrómetro ArtTAX Pro, equipado com uma ampola de raios X de molibdénio e um detector de silício com uma resolução de 160 eV para a energia de 5,9 keV (Mn- K_α). O espectrómetro possui uma câmara fotográfica CCD e três diodos de luz para posicionamento do feixe de excitação na área da

amostra a analisar. A elevada colimação do feixe primário, conjugada com a resolução do sistema de posicionamento, permitem atingir uma resolução espacial de cerca de 70 μm (Bronk *et al.*, 2001).

Os ensaios foram realizados com a radiação primária proveniente da ampola de molibdénio, com uma diferença de potencial de 40 kV e uma intensidade de corrente de 0,5 mA. Cada espectro foi obtido com um tempo real de acumulação de 300 s.

A análise quantitativa foi efectuada através do método dos parâmetros fundamentais (He e Van Espen, 1991) e recorrendo a uma calibração experimental obtida através da análise do mesmo material de referência utilizado no método anterior. A exactidão deste método foi estimada através da quantificação dos materiais de referência utilizados para a fluorescência de raios X, obtendo-se erros semelhantes aos obtidos anteriormente para essa técnica.

2.3.2. Amostragem

A espátula apresentava uma pequena zona sem camada de corrosão superficial, a qual foi analisada sem qualquer tipo de tratamento. No caso do fragmento de lâmina e do fragmento disforme, procedeu-se à limpeza superficial de uma pequena área ($<2 \times 2 \text{ mm}^2$) numa das extremidades de cada artefacto de forma a permitir, tal como para a espátula, a caracterização da liga metálica original. Cada artefacto foi analisado em três “pontos” distintos para identificar possíveis heterogeneidades composicionais.

3. RESULTADOS

Os resultados das análises por EDXRF aos artefactos metálicos do Porto das Carretas (Quadro II) mostram que estes são constituídos por ligas de cobre com teores significativos de arsénio. Nos dois fragmentos metálicos foram ainda identificados vestígios de bismuto. Os teores de ferro obtidos encontram-se seguramente enriquecidos devido à existência de compostos de corrosão formados em associação com elementos do solo, pelo que não se podem considerar característicos dos materiais analisados.

Quadro II – Resultados da análise por EDXRF aos artefactos do Porto das Carretas

(média \pm desvio padrão; valores em %; n.d. – não detectado; vest. – vestígios)

Descrição	Cu	As	Fe	Bi
Espátula	90,1 \pm 0,1	9,0 \pm 0,2	0,96 \pm 0,04	n.d.
Fragmento (lâmina?)	94,9 \pm 0,2	4,0 \pm 0,2	0,50 \pm 0,08	vest.
Fragmento disforme	95,6 \pm 0,9	3,3 \pm 0,4	0,43 \pm 0,13	vest.

De forma a melhor caracterizar as ligas metálicas destes três artefactos, estes foram igualmente analisados por Micro-EDXRF (Quadro III). De referir, em primeiro lugar, a esperada redução generalizada dos teores de arsénio e ferro, relativamente aos valores obtidos nas análises superficiais. No entanto, verifica-se que a ordenação dos artefactos relativamente ao teor de arsénio se mantém aproximadamente constante.

Quadro III – Resultados das análises por Micro-EDXRF aos artefactos do Porto das Carretas

(média \pm desvio padrão; valores em %; n.d. – não detectado)

Descrição	Cu	As	Fe	Bi
Espátula	94,0 \pm 0,5	5,9 \pm 0,5	0,12 \pm 0,06	n.d.
Fragmento (lâmina?)	96,3 \pm 0,1	3,6 \pm 0,1	< 0,10	n.d.
Fragmento disforme	98,3 \pm 0,3	1,6 \pm 0,3	< 0,10	n.d.

No caso dos artefactos do Porto das Carretas, verificamos que a espátula e o fragmento de “lâmina” são constituídas por ligas com teores elevados de arsénio, as quais poderiam, inclusivamente, ser substancialmente endurecidas por martelagem (Hunt Ortiz, 2003). Pelo contrário, o fragmento disforme apresenta um teor de arsénio que, segundo o mesmo autor, não seria suficiente para beneficiar o comportamento da liga metálica, em termos do aumento da sua dureza por martelagem. No entanto, convém referir que tal não indica necessariamente que os primeiros artefactos foram sujeitos a qualquer tipo de tratamento termomecânico, questão que apenas uma análise metalográfica poderia resolver.

Os teores reduzidos de ferro encontrados nos dois fragmentos metálicos (o procedimento de limpeza superficial não foi aplicado à espátula, podendo a área “limpa” analisada conter algum tipo de compostos de alteração), sugerem um bom refinamento das matérias-primas utilizadas (veja-se por exemplo Craddock e Meeks, 1987). Na Península Ibérica o processo primitivo de redução de minérios de cobre seria conduzido em fornalhas não convencionais, provavelmente simples vasilhas cerâmicas abertas e aquecidas pelo topo (Rovira e Ambert, 2002). Estes apresentam-se particularmente adaptados aos minérios existentes – bastante ricos em metal e cuja redução não apresenta grandes dificuldades (Rovira, 2002a). Nesta região do sul do território nacional existem diversos vestígios da utilização deste processo metalúrgico primitivo – Castelo Velho de Safara (Moura), Porto Mourão (Moura), São Brás 1 (Serpa) e Três Moinhos (Beja), (Soares *et al.*, 1996).

O bismuto, que aparecia como elemento vestigial nas análises superficiais de dois dos artefactos examinados, deverá encontrar-se abaixo do limite de detecção da técnica de Micro-EDXRF nas ligas metálicas analisadas.

Relativamente aos minérios encontrados no Porto das Carretas, as análises demonstraram que estes são constituídos maioritariamente por cobre, não apresentando, no entanto, quaisquer vestígios de arsénio (Quadro IV).

Quadro IV — Resultados das análises por EDXRF aos minérios do Porto das Carretas

(valores em %; n.d. – não detectado)

Descrição	Cu	Sn	Fe
Minério I	99,1	0,2	0,7
Minério II	81,4	n.d.	18,6

O primeiro minério será eventualmente uma malaquite (carbonato de cobre) com teores reduzidos de impurezas – ferro e estanho. O segundo exemplar apresenta uma maior heterogeneidade, que se revela macroscopicamente por uma mistura de cores verdes e castanho-amareladas, a que correspondem teores elevados de cobre e ferro, respectivamente. As análises por Micro-EDXRF confirmam claramente essa heterogeneidade composicional (Fig. 6), pelo que este exemplar corresponderá, provavelmente, a um minério composto por

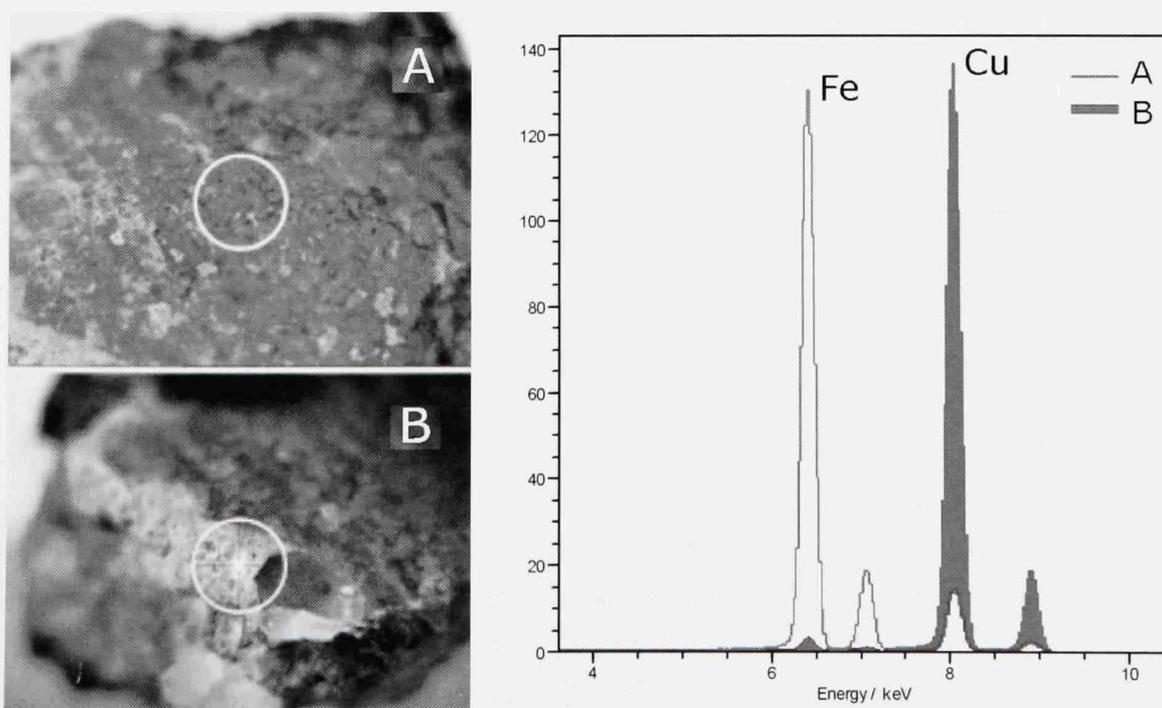


Fig. 6 – Minério II do Porto das Carretas e espectros de Micro-EDXRF das áreas A e B, contendo elevados teores de ferro e cobre, respectivamente.

malaquite e limonite (óxido de ferro). O mesmo se passa com o terceiro minério, o qual contém também teores elevados de cobre e de ferro, não tendo, no entanto, estes sido quantificados devido à impossibilidade de obter uma superfície plana (os fragmentos, friáveis, indiciam poder desintegrar-se durante a operação de corte).

Por fim, no fragmento de “argila vitrificada” apenas foi identificado o elemento ferro, de entre os elementos ditos “metalúrgicos” (bem como outros elementos químicos que aparecem habitualmente na constituição das argilas). Seccionado, foi possível observar pequeníssimos fragmentos alterados de rochas e minerais (por ex., grãos de quartzo) dispersos numa matriz acastanhada e muito porosa.

4. DISCUSSÃO

Dos resultados anteriormente apresentados para o conjunto de vestígios arqueometalúrgicos do Porto das Carretas convém separar, desde logo, o fragmento de “argila vitrificada”, pertencente à primeira fase de ocupação do sítio. O aspecto deste exemplar é semelhante ao de alguns fragmentos encontrados em revestimentos de fornalhas metalúrgicas como, por exemplo, naqueles provenientes do Castelo Velho de Safara (Soares, Araújo e Cabral, 1985). Por outro lado, este tipo de materiais também é encontrado nas denominadas muralhas vitrificadas (Díaz-Martínez *et al.*, 2005). Materiais deste tipo resultam de argilas que foram sujeitas a temperaturas muito elevadas, superiores aos 1000 °C, as quais originam a fusão total ou parcial de alguns dos seus constituintes, bem como volatilização de outros e a formação de novos minerais. O fragmento do Porto das Carretas é muito pequeno, o que lhe possibilitaria uma certa mobilidade nos sedimentos que o envolviam. Dado o contexto não selado em que foi encontrado, não é possível atribuir-lhe, com alguma probabilidade, uma funcionalidade ou uma origem precisas. Deste modo, tanto poderá ter resultado das actividades metalúrgicas eventualmente desenvolvidas no povoado, como do incêndio com que terminou a primeira fase de ocupação do sítio arqueológico.

Relativamente aos restantes materiais não será de estranhar a existência de minérios de cobre, sendo de assinalar no minério I a presença de estanho como impureza. A presença deste elemento em minérios de cobre não é muito comum, sendo no entanto conhecidos alguns materiais em cobre com impurezas de estanho, como por exemplo os artefactos do Cerro do Castelo de Santa Justa – 0,1 % a 0,2 % de estanho (Gonçalves, Gil e Seruya, 1989). Diversos fragmentos de minério de cobre parcialmente reduzidos encontrados em El

Llanete de los Moros demonstraram igualmente possuir teores comparáveis de estanho (Hunt Ortiz, 2003). Os restantes fragmentos (minério II e III) serão provavelmente, como referimos, uma mistura de malaquite e limonite, apresentando-se ainda, pelo menos no caso do minério II, bastante ricos na matéria-prima de interesse – o cobre.

No que diz respeito aos artefactos metálicos atribuíveis à ocupação calcolítica campaniforme do Porto das Carretas, verificou-se que estes apresentam teores significativos de arsénio, sendo portanto perfeitamente enquadráveis na metalurgia coeva da bacia do Guadiana (Soares *et al.*, 1996). Dois dos exemplares apresentam mesmo teores de arsénio que poderiam conduzir ao aumento da dureza da liga, caso os artefactos tenham sido sujeitos a tratamentos termomecânicos. Bastante interessante é o facto de todos os exemplares de minério encontrados não apresentarem quaisquer vestígios de arsénio e, por conseguinte, não poderem por si só dar origem aos artefactos em cobre arsenical encontrados no povoado.

Note-se que estes resultados colocam alguns problemas perante o que é conhecido e geralmente aceite acerca da arqueometalurgia do cobre, isto é, os cobres arsenicais aparecem nos contextos arqueológicos peninsulares mais antigos onde a metalurgia se encontra atestada (Ruiz-Taboada e Montero-Ruiz, 1999) e terão resultado da redução de minérios de cobre (óxidos e carbonatos) com teores significativos de arsénio. Deste modo, a presença de arsénio no artefacto não é deliberada, mas sim resultante do minério utilizado (com um teor de arsénio variável), das condições de redução e de eventuais tratamentos de forja sofridos após o vazamento (ver por exemplo Rovira, 2002a). No entanto, em trabalho anterior (Soares, Araújo e Cabral, 1994), perante os dados conhecidos para os povoados calcolíticos da bacia do Guadiana, propunha-se uma evolução da metalurgia pré-histórica distinta, no referente ao cobre, para esta região do Guadiana: i) em contextos do Neolítico Final/Calcolítico Inicial surge a utilização esporádica do cobre nativo; ii) no Calcolítico Pleno utiliza-se o cobre “puro” obtido a partir da fusão redutora de óxido e carbonatos, sendo objecto de trabalhos mineiros as jazidas de Rui Gomes, Monte do Judeu e, possivelmente também, as da região de Barrancos; iii) no Calcolítico Final (horizonte campaniforme) o cobre “puro” é substituído pelo cobre arsenical na manufactura dos artefactos; iv) ao início da Idade do Bronze, na bacia do Guadiana, não corresponde qualquer avanço tecnológico relativamente aos processos metalúrgicos anteriormente utilizados, continuando a usar-se o cobre arsenical; v) no Bronze Final surgem os artefactos em liga de cobre e estanho.

O número pouco significativo de dados com carácter metalúrgico recuperado no Porto das Carretas não modifica o atrás enunciado sobre a arqueometalurgia da região. Apenas sugere que se continuam a utilizar carbonatos de cobre e que, ao contrário do que outros investigadores têm proposto com base na evidência arqueológica obtida em diversos sítios calcolíticos peninsulares (Bayona *et al.*, 2003; Rovira, 2002a), a obtenção de cobre arsenical durante o Calcolítico Campaniforme resulta de uma adição deliberada de minérios de arsénio aos minérios de cobre, possivelmente durante as operações de redução (ver por exemplo Lechtman e Klein, 1999; Soares, 2005), pelo menos, nesta região da bacia do Guadiana.

Faltam, por outro lado, dados no Porto das Carretas que permitam alguma inferência sobre outros aspectos importantes relacionados com a tecnologia utilizada nas operações de redução, designadamente se foram utilizados fornos como em Cabezo Juré – também na bacia do Guadiana (Bayona *et al.*, 2003; Sáez *et al.*, 2003), ou se, pelo contrário, se utilizaram as vasilhas de redução, abundantes em contextos arqueometalúrgicos calcolíticos e da Idade do Bronze peninsulares (Gómez Ramos, 1998; Müller, Rehren e Rovira, 2004; Pérez Macías, 1996; Rovira, 2002b; Rovira, 2002a). Não foram encontrados, no Porto das Carretas, quaisquer restos de vasilhas de redução e o que foi interpretado como forno metalúrgico terá, porventura, um diâmetro demasiado grande (1,6 m), tendo em conta o que é conhecido para Cabezo Juré, em que os fornos metalúrgicos aí descobertos têm aproximadamente apenas cerca de 1 m de diâmetro (Sáez *et al.*, 2003).

Também outros vestígios metalúrgicos, tais como escórias, cadinhos e pingos de fundição, estão ausentes do acervo arqueológico recuperado no Porto das Carretas, o que não permite outras ilações sobre as operações metalúrgicas que terão tido lugar neste sítio arqueológico. Deverá mesmo notar-se que os vestígios metalúrgicos ou com eventual carácter metalúrgico que foram encontrados no Porto das Carretas são tão escassos que não deixa de ser legítimo colocar a dúvida se durante a ocupação campaniforme do sítio terá sido aí praticada a metalurgia.

5. CONCLUSÕES

A escassez ou a inexistência, mesmo, de vestígios habitualmente considerados como indicadores de uma actividade metalúrgica, bem como a fragilidade da atribuição desse carácter a alguns dos exemplares recuperados na ocupação campaniforme do Porto das Carretas, levam a pôr a questão

se, neste sítio arqueológico, foi efectuado algum tipo de operações metalúrgicas. Mesmo admitindo a sua existência durante a fase mais tardia, não é possível, com os dados de campo obtidos, caracterizar com precisão tais actividades.

De qualquer modo, é de sublinhar a ausência de arsénio em todos os restos de minérios recolhidos em escavação, quando pelo contrário, esse elemento se encontra em quantidades significativas nos únicos três artefactos metálicos encontrados. A admitir-se uma relação entre os minérios e os artefactos recolhidos no povoado, terá então de se admitir também que minérios ricos em arsénio terão sido adicionados aos primeiros em alguma fase da produção dos artefactos referidos.

Por fim, é de realçar que a composição química dos artefactos metálicos em causa, todos eles atribuíveis ao complexo campaniforme internacional, não constitui excepção ao que é habitual para este horizonte cultural, isto é, nesta fase os cobres arsenicais com um teor maior ou menor de arsénio, quaisquer que sejam as teorias explicativas e os dados associados à arqueometalurgia deste horizonte, são praticamente uma constante.

AGRADECIMENTOS

Os ensaios de espectrometria de Micro-EDXRF foram efectuados na Unidade de Investigação VICARTE – “Vidro e Cerâmica para as Artes”, associada ao Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, a cujos responsáveis se agradece as facilidades concedidas na utilização do equipamento.

BIBLIOGRAFIA

- ARAÚJO, M. F.; PINHEIRO, T.; VALÉRIO, P.; BARREIROS, A.; SIMIONOVICI, A.; BOHIC, S.; MELO, A. (2003) – Analysis of a roman Centaurus from Canas de Senhorim (Portugal) – Comparative study using EDXRF and SRXRF. *Journal de Physique IV*. Strasbourg. 104, p. 523-526.
- BALASUBRAMANIAM, R.; LAHA, T.; SRIVASTAVA, A. (2004) – Long term corrosion behaviour of copper in soil: a study of archaeological analogues. *Materials and Corrosion*. New York. 55:3, p. 194-202.
- BAYONA, M. R.; ROVIRA, S.; NOCETE, F.; SÁEZ, R.; NIETO, J. M.; ALEX, E. (2003) – The prehistoric metallurgy of Cabezo Juré (Alosno, Huelva, Spain): the metal objects production. *Proceedings of the International Conference Archaeometallurgy in Europe*. Milan: Associazione Italiana di Metallurgia. p. 175-184.
- BRONK, H.; ROHRS, S.; BJEUMIKHOV, A.; LANGHOFF, N.; SCHMALZ, J.; WEDELL, R.; GORNY, H. E.; HEROLD, A.; WALDSCHLAGER, U. (2001) – ArtTAX – A new mobile spectrometer for Energy-Dispersive Micro X-Ray Fluorescence spectrometry on art and archaeological objects. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. Heidelberg. 371:3, p. 307-316.
- CRADDOCK, P. T.; MEEKS, N. D. (1987) – Iron in ancient copper. *Archaeometry*. Oxford. 29:2, p. 187-204.
- DÍAZ-MARTÍNEZ, E.; SOARES, A. M. M.; KRESTEN, P.; GLAZOVSKAYA, L. (2005) – Evidence of wall vitrification at the Late Bronze Age settlement of Passo Alto (Vila Verde de Ficalho, Serpa, Portugal). *Revista Portuguesa de Arqueologia*. Lisboa. 8:1, p. 151-161.
- FIGUEIREDO, E.; VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F.; SENNA-MARTINEZ, J. C. (2007) – Micro-XRF surface analyses of a bronze spearhead: lead content in metal and corrosion layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. Amsterdam. 580:1, p. 725-727.
- GÓMEZ RAMOS, P. (1998) – Estudio preliminar de vasijas de reducción y crisoles inéditos del yacimiento campaniforme del Camino de la Yesera (Getafe, Madrid). *CuPAUAM*. 25:1, p. 119-134.
- GONÇALVES, V. S.; GIL, F. B.; SERUYA, A. I. (1989) – A metalurgia do cobre nos Cerros do Castelo de Corte João Marques e Santa Justa. In GONÇALVES, V. S., ed. lit. – *Megalitismo e Metalurgia no Alto Algarve Oriental, uma Aproximação Integrada*. Lisboa: UNIARQ. p. 479-481.
- GONÇALVES, V. S.; VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F. (2005) – The copper metallurgy of Monte Novo dos Albardeiros (Reguengos de Monsaraz, Évora). *O Arqueólogo Português*. Lisboa. S. 4, 23:1, p. 231-256.
- HE, F.; VAN ESPEN, P. J. (1991) – General approach for quantitative energy dispersive X-ray fluorescence analysis based on fundamental parameters. *Analytical Chemistry*. Heidelberg. 63, p. 2237-2244.
- HUNT ORTIZ, M. A. (2003) – *Prehistoric mining and metallurgy in south west Iberian Peninsula*. Oxford: Archaeopress. (BAR International Series; 1188).
- INGO, G. M.; DE CARO, T.; RICCUCCI, C.; ANGELINI, E.; GRASSINI, S.; BALBI, S.; BERNARDINI, P.; SALVI, D.; BOUSSELMI, L.; CILINGIROGLU, A.; GENER, M.; GOUDA, V. K.; AL JARRAH, O.; KHOSROFF, S.; MAHDJOUR, Z.; AL SAAD, Z.; EL-SADDIK,

- W.; VASSILIOU, P. (2006) – Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin. *Applied Physics A*. 83:4, p. 513-520.
- LECHTMAN, H.; KLEIN, S. (1999) – The production of copper-arsenic alloys (arsenic bronze) by cosmelting: modern experiment, ancient practice. *Journal of Archaeological Science*. Amsterdam. 26:5, p. 497-526.
- MASCARENHAS, J. M.; SOARES, J.; TAVARES da SILVA, C. (1986) – O património histórico-cultural e os estudos de impacte ambiental: proposta de metodologia para a avaliação do impacte ambiental de barragens. *Trabalhos de Arqueologia do Sul*. 1, p. 7-16.
- MÜLLER, R.; REHREN, T.; ROVIRA, S. (2004) – Almizaraque and the early copper metallurgy of southeast Spain: New data. *Madridier Mitteilungen*. Berlin. 45, p. 33-56.
- PÉREZ MACÍAS, J. A. (1996) – *Metalurgia extractiva prerromana en Huelva*. Huelva: Universidad de Huelva.
- ROVIRA, S. (2002a) – Metallurgy and society in prehistoric Spain. In OTTAWAY, B.; WAGER, E., eds. lits. - *Metals and Society*. Oxford: Archaeopress (BAR International Series; 1061), p. 5-20.
- ROVIRA, S. (2002b) – Early slags and smelting by-products of copper metallurgy in Spain. In BARTELHEIM, M., PERNICKA, E. e KRAUSE, R., eds. lits. – *The beginnings of metallurgy in the old world*. Rahden: Verlag Marie Leidorf GmbH, p. 83-98.
- ROVIRA, S.; AMBERT, P. (2002) – Vasijas cerámicas para reducir minerales de cobre en la Península Ibérica Y en la Francia meridional. *Trabajos de Prehistoria*. Madrid. 59, p. 89-105.
- RUIZ-TABOADA, A.; MONTERO-RUIZ, I. (1999) – The oldest metallurgy in western Europe. *Antiquity*. York. 73:282, p. 897-902.
- SÁEZ, R.; NOCETE, F.; NIETO, J. M.; CAPITAN, M. A.; ROVIRA, S. (2003) – The extractive metallurgy of copper from Cabezo Jure, Huelva, Spain: Chemical and mineralogical study of slags dated to the third millennium BC. *The Canadian Mineralogist*. Ottawa. 41, p. 627-638.
- SOARES, A. M. M. (2005) – A metalurgia de Vila Nova de São Pedro. Algumas reflexões. In ARNAUD, J. M.; FERNANDES, C. V., eds. lits. – *Construindo a memória. As coleções do Museu Arqueológico do Carmo*. Lisboa: Associação dos Arqueólogos Portugueses, p. 179-188.
- SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F.; ALVES, L.; FERRAZ, M.T. (1996) – Vestígios metalúrgicos em contextos Calcólíticos e da Idade do Bronze no sul de Portugal. In MACIEL, M.J., ed. lit. – *Miscellanea em Homenagem ao Professor Bairrão Oleiro*. Lisboa: Edições Colibri. p. 553-579.
- SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F.; CABRAL, J. M. P. (1985) – O Castelo Velho de Safara: vestígios da prática da metalurgia. *Arqueologia*. Porto. 11, p. 87-94.
- SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F.; CABRAL, J. M. P. (1994) – Vestígios da prática de metalurgia em povoados calcólíticos da bacia do Guadiana, entre o Ardila e o Chança. *Arqueologia en el entorno del Bajo Guadiana*. Huelva. p. 165-200.
- SOARES, A. M. M.; SOARES, J.; SILVA, C. T. (2007) – A datação pelo radiocarbono das fases de ocupação do Porto das Carretas – algumas reflexões sobre a cronologia do Campaniforme. *Revista Portuguesa de Arqueologia*. Lisboa. 10:2, p. 127-134.

SOUSA, A. C.; VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F. (2004) – Metalurgia antiga do Penedo do Lexim (Mafra): Calcolítico e Idade do Bronze. *Revista Portuguesa de Arqueologia*. Lisboa. 7:2, p. 97-117.

TATE, J. (1986) – Some problems in analysing museum material by nondestructive surface sensitive techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. Amsterdam. 14, p. 20-23.

TAVARES da SILVA, C.; SOARES, J. (2002) – Porto das Carretas. Um povoado calcolítico fortificado do vale do Guadiana. *Al-madan*. Almada. II série, 11, p. 176-180.

WALKER, R. (1980) – Corrosion and preservation of bronze artifacts. *Journal of Chemical Education*. Madison. 4, p. 277-280.