

# Caracterização química de peças arqueológicas de ferro de Cabeça de Vaiamonte e Torre de Palma, em Monforte, por técnicas espectroscópicas

RITA MATOS\*

## RESUMO

A caracterização química de objetos arqueológicos de ferro é crucial para a compreensão da tecnologia usada na sua manufatura e para a sua conservação. No presente estudo<sup>1</sup> é empregue uma metodologia usando técnicas espectroscópicas para analisar e quantificar os diferentes produtos de corrosão, removidos do exterior para o interior de cada objeto estudado.

Estudaram-se comparativamente pregos de dois sítios arqueológicos portugueses representativos, respetivamente, da metalurgia do ferro indígena, pré-romana e da metalurgia romana: Cabeça de Vaiamonte, um povoado fortificado da II Idade do Ferro intermitentemente ocupado até ao séc. I d.C. e Torre de Palma, uma *villa* romana ocupada desde o séc. I, sendo que parte das estruturas edificadas foram utilizadas pelo menos até ao séc. XIV d.C.

As amostras de pregos recolhidas foram primeiramente analisadas por difração de raios-X (DRX) de pós para identificação das fases cristalinas presentes em cada camada e foram, seguidamente, analisadas por micro-análise de raios-X (SEM-EDS), para caracterização química elementar e avaliação da heterogeneidade da composição das amostras. Foram ainda estudadas por espectroscopia de Mössbauer de <sup>57</sup>Fe, para identificação de todos os compostos de ferro, cristalinos e amorfos.

O estudo comparativo dos resultados finais revela que as amostras de pregos de Cabeça de Vaiamonte têm maior quantidade de óxidos de ferro e mais fases magnéticas do que as de pregos de Torre de Palma. Estes resultados estão

\* Museu Nacional de Arqueologia, Praça do Império, 1400-206 Lisboa, Portugal. E-mail: ritapereiramatos@gmail.com

<sup>1</sup> Parte deste estudo foi apresentado pela autora no âmbito da dissertação de mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural, realizado na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (Matos, 2010), sob orientação da Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria de Deus Carvalho e co-orientação de Prof.<sup>a</sup> Doutora Fernanda Costa.

de acordo com o facto de os objetos de ferro provenientes de Cabeça de Vaia-  
monte serem mais antigos do que os de Torre de Palma e mostram que as técni-  
cas usadas constituem um contributo para a caracterização química de objetos  
arqueológicos.

Palavras-chave: caracterização química – ferro arqueológico – DRX – SEM/EDS –  
espectroscopia de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$

#### ABSTRACT

Chemical characterization of archaeological iron objects it is fundamental in  
understanding the technology of objects making and for its conservation. In this  
study<sup>1</sup> we made use of a methodology using spectroscopic techniques to analyze  
and to quantify the different corrosion products removed from the exterior to the  
interior of each studied object.

Iron nails from two archaeological sites were studied and compared, “Cabeça  
de Vaiamonte”, a hillfort of Iron Age II with non-steady occupation till 1st century  
AD and, “Torre de Palma”, a roman *villa* inhabited from 1st. century and some  
of builded structures used the until the 14th century AD; representative of native  
(pre-roman) and roman iron production technology.

The samples, taken from the nails, were analyzed by powder X-ray analysis to  
make an identification of crystalline phases present in every layer. The SEM/EDS  
results enabled an elemental chemical characterization and gave the indication of  
the heterogeneous composition of the samples. The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy  
was used to identify all the present iron compounds either crystalline or  
amorphous.

The comparative study of final results shows that the samples belonging  
to nails of the oldest site, “Cabeça de Vaiamonte”, exhibit a bigger quantity of  
iron oxides than those ones of “Torre de Palma”. These results are in agreement  
with the fact that the iron objects from “Cabeça de Vaiamonte” are older than  
those from “Torre de Palma” and show that the analytical techniques used give a  
contribute for the chemical characterization of archaeological objects.

Keywords: chemical characterization – archaeological iron – XRD – SEM/EDS –  
 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy

## 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho pretende caracterizar quimicamente objetos de ferro provenientes de dois sítios arqueológicos, de cronologias diferentes e em que há uma elevada probabilidade de os objetos serem de produção local. Este trabalho de caracterização química de objetos de ferro tem sido muito pouco desenvolvido para o caso do território atualmente português.

Para o estudo<sup>2</sup> escolheram-se objetos de ferro provenientes das estações arqueológicas de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma, sítios de diferentes cronologias e representativos da metalurgia do ferro pré-romana e romana.

A tecnologia do ferro condiciona a sua microestrutura, a forma como se deteriora e se corrói. Objetos arqueológicos em ferro não intervencionados apresentam um aspeto muito diferente do original, adquirindo uma massa de produtos de corrosão volumosa e disforme, que pode ser totalmente oca no seu interior. Genericamente, o processo de corrosão ocorre em camadas mais ou menos estratificadas: a camada exterior, a camada interior, a camada “nuclear” e o substrato metálico (quando existe), este mais representativo, de um ponto de vista físico-químico, do que seriam a composição química e as características microestruturais do objeto após o seu fabrico.

As amostras de pregos recolhidas foram analisadas por diferentes técnicas, primeiramente, por difração de raios-X (DRX) de pós para identificação das fases cristalinas presentes em cada camada, e foram, posteriormente, analisadas por micro-análise de raios-X (SEM-EDS), para caracterização química elementar e

<sup>2</sup> Para estudo de objectos arqueológicos em ferro foi necessário ter acesso a estes, o que foi possível graças a um protocolo estabelecido entre a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) e o Museu Nacional de Arqueologia (MNA).

avaliação da heterogeneidade da composição das amostras. Foram ainda estudadas por espectroscopia de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , para identificação de produtos de corrosão do ferro, cristalinos e amorfos.

A análise dos resultados obtidos revelou que as amostras de pregos de Cabeça de Vaiamonte apresentavam uma composição parcialmente diversa da dos pregos de Torre de Palma.

## 2. OS SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS DE CABEÇA DE VAIAMONTE E DE TORRE DE PALMA, EM MONFORTE

Cabeça de Vaiamonte está localizada no Alto Alentejo, distrito de Portalegre, no concelho de Monforte, freguesia de Vaiamonte. É um sítio emblemático da II Idade do Ferro, balizado entre o século V e os séculos II-I a.C. Trata-se de um povoado fortificado pré-romano do Sudoeste peninsular, tipologicamente enquadrado no tipo VII, i.e. situado sobre outeiro ou cerro isolado, com controlo visual da paisagem envolvente mas destacando-se nesta (cf. Berrocal-Rangel, 1992, p. 209; Fabião, 1996, p. 38; Fabião, 1998, p. 147). Na Fig. 1 apresenta-se uma vista aérea de Cabeça de Vaiamonte.

O sítio foi escavado por equipas do Museu Nacional de Arqueologia dirigidas por Manuel Heleno, entre 1951 e 1964, e mais tarde por Manuel Farinha dos Santos, tendo sido recolhida uma enorme quantidade de objetos de que se salienta, pela riqueza, a diversidade e abundância, o espólio da Idade do Ferro. A enorme quantidade de espólio recolhido ainda está muito por estudar (cf. Fabião, 1996, p. 35-39; Fabião, 1998, p. 149-174). No entanto, em virtude da insuficiência de registos de escavação e da não conservação das estruturas arqueológicas não é possível determinar com exatidão as áreas escavadas, a extensão dos trabalhos e quais as estruturas identificadas.

O sítio de Cabeça de Vaiamonte foi ocupado durante o Bronze Final, seguramente durante a II Idade do Ferro e nos séculos II-I a.C., por contingentes militares romanos, durante o processo de romanização. Contudo, não se pode precisar no I milénio a. C. se a ocupação foi continuada ou teve fases de ocupação e de abandono (cf. Fabião, 1996, p. 41-66).



Fig. 1 – A Cabeça de Vaiamonte (Monforte) (retirado do Google earth).

Torre de Palma localiza-se igualmente no Alto Alentejo, distrito de Portalegre, no concelho de Monforte, freguesia de Vaiamonte. O sítio é sobretudo conhecido pela sua sumptuosa *villa* romana, ver Fig. 2.

Torre de Palma foi alvo de vários estudos arqueológicos. Foi-lhe dada mais atenção do que a Cabeça de Vaiamonte devida à sua riqueza arqueológica. Destacam-se as campanhas de escavação de Manuel Heleno decorridas entre 1947 e 1956 (cf. Heleno, 1962), as de Dom Fernando de Almeida, realizadas de

1971 a 1972 (cf. Almeida, 1972-74), os trabalhos da equipa luso-francesa efetuados desde 1991 até 1995 (cf. Lancha e André, 2000), e as escavações da equipa americana dirigida por Maloney, realizadas de 1983 a 2000 (cf. Maloney, 1999-2000).

As escavações foram profusamente documentadas: há plantas, o acervo está identificado por compartimentos e abundante registo fotográfico, patente no arquivo fotográfico do Museu Nacional de Arqueologia.

Torre de Palma foi ocupada durante a Idade do Ferro, o período romano e parte das estruturas edificadas continuaram a ser usadas pelo menos até ao século XIV (cf. Langley *et al.*, 2007, p. 231). A época pré-romana é atestada pela necrópole sidérica de finais do

século VII a. C. até ao século V a. C., e pelo espólio cerâmico e metálico aí recolhido. Provavelmente também terá havido um ou mais complexos de cariz rural, que desapareceram com a posterior ocupação e edificação romanas (cf. Langley *et al.*, 2007, p. 265, 270).

A *villa* romana de Torre de Palma era uma *villa* auto-sustentável (Mackinnon, 2000, p. 138), implantada em local privilegiado, com uma envolvente rica em recursos naturais e com o rio Palma nas suas imediações (Maloney, 2000; Lancha e André, 2000). Na paisagem envolvente encontravam-se as fontes de matérias-

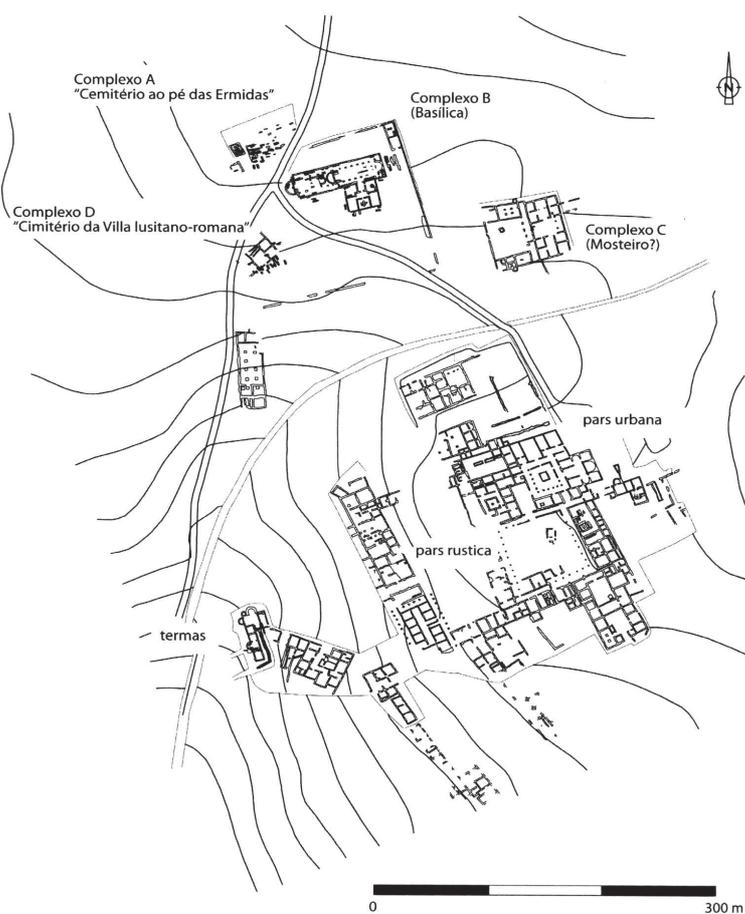


Fig. 2 – Planta do sítio de Torre de Palma (Langley *et al.*, 2007, p. 232)

-primas de quase todos os materiais usados na construção da *villa*, nomeadamente, os afloramentos de xisto e de calcário; os granitos róseos e cinzentos, provenientes das imediações de Monforte (Hale, 2000, p. 142; Lancha e André, 2000, p. 96-7); e a argila, eventualmente usada para tijolos e telhas. O mármore de Estremoz e os recursos das minas, a norte, forneciam metais e as florestas envolventes, madeira para fins diversos (Hale, 2000, p. 142).

Estabelecida no século I d. C., a *villa* sofreu ampliações durante os séculos III-IV: com um balneário monumental e uma basílica, a qual terá sido acrescentada para Oeste, com um batistério cruciforme duplo e um edifício que se pensa ser um mosteiro. A basílica continuou a ser usada pelo menos até ao século XIV, embora a parte nascente tivesse sido abandonada, sendo conhecida até ao presente como ermida de São Domingos (cf. Soares, Curvo e Lima, 1758; Boaventura e Banha, 2006; Langley, 2006; Langley *et al.*, 2007, p. 231).

No que concerne ao objeto de estudo, caracterização de peças arqueológicas de ferro, a escolha dos sítios de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma não foi aleatória.

A seleção de Cabeça de Vaiamonte deve-se ao facto de ser seguramente um povoado da II Idade do Ferro e, portanto, os objetos de ferro daí provenientes terem uma elevada probabilidade de serem pré-romanos e, logo, representativos da metalurgia do ferro pré-romana.

A escolha da *villa* romana de Torre de Palma prende-se com a grande longevidade do sítio (com muitos séculos de ocupação), e com o facto de ser possível caracterizar todos os seus objetos de ferro como pertencentes à época romana. Representam pois, um bom indicador da metalurgia do ferro romana.

A proximidade geográfica destes dois sítios, a 5 km de distância um do outro, sugere a possibilidade de exploração das mesmas fontes de matérias-primas. É provável que o local utilizado para recolha dos minérios usados fosse a mina da Herdade da Tinoca, localizada no concelho de Arronches, próximo de Monforte. Situada sobre um filão de pirite (bissulfureto de ferro) e calcopirite (sulfureto de ferro e cobre) e de calcosite (sulfuretos de cobre), esta mina foi explorada durante o período Romano (cf. Domergue, 1987, p. 523) e provavelmente durante o período pré-romano pois, era a que ficava mais próximo dos dois sítios. Tal, torna-os locais privilegiados para analisar comparativamente as tecnologias de fabrico do ferro, procurando averiguar as possíveis diferenças caracterizadoras de dois processos siderúrgicos à partida, diferentes.

### 3. CORROSÃO DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS EM FERRO

Há poucos objetos que tenham resistido à corrosão ou que estejam em bom estado de conservação, o que dificulta tanto o seu estudo tipológico como

tecnológico.

A tecnologia do ferro condiciona a microestrutura deste, a forma como ele se deteriora e corrói. Os objetos arqueológicos em ferro não intervencionados apresentam um aspeto muito diferente do original devido à corrosão que sofreram, adquirindo uma massa de produtos de corrosão volumosa e disforme, que pode ser totalmente oca no seu interior.

A estrutura de corrosão dos objetos arqueológicos de ferro, provenientes de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma, em princípio, traduzirá o que já está documentado na literatura específica para objetos provenientes de contexto de enterramento.

Genericamente, o processo de corrosão do ferro ocorre em camadas mais ou

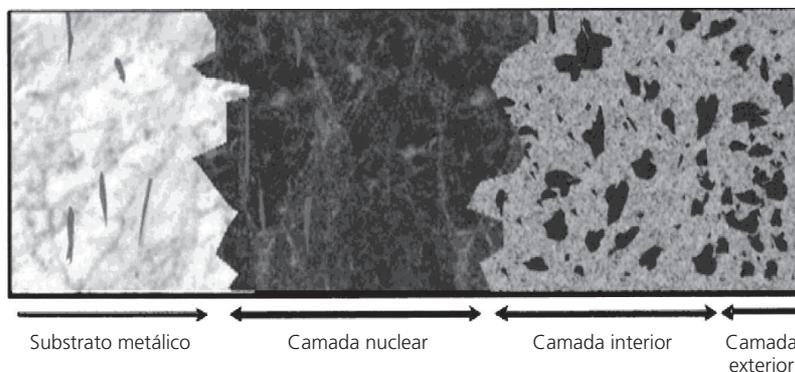


Fig. 3 – Diagrama de uma secção transversal de um objeto de ferro arqueológico (adaptado de Saheb *et al.* 2007, p. 70).

menos estratificadas, Fig. 3: a camada exterior, a camada interior, a camada nuclear e o substrato metálico (quando existe), sendo este o mais representativo do que seriam a composição química e as características microestruturais do objeto de ferro após o seu fabrico (cf. Neff *et al.*, 2005, Reguer *et al.*, 2007; Saheb *et al.*, 2007; Selwyn, 2004).

A camada exterior (Selwyn, 2004, p. 105) ou solo (Neff *et al.*, 2005, p. 523; Reguer *et al.*, 2007, p. 61) é composta por terras do solo sem produtos de corrosão (Neff *et al.*, 2005, p. 523, Reguer *et al.*, 2007, p. 61), ou ainda, por uma mistura de produtos de corrosão do ferro (tipicamente oxi-hidróxidos de ferro III), cimentados com partículas do solo, sujidades, argila e areias (Selwyn, 2004, p. 105).

A camada interior, ou "*transformed medium*", contém produtos de corrosão e marcadores provenientes do solo, como grãos de quartzo (Neff *et al.*, 2005, p. 523; Reguer *et al.*, 2007, p. 61), ou só por produtos de corrosão do ferro (Selwyn, 2004, p. 105). Esta camada interior correspondia, provavelmente, à antiga superfície original do objeto, mas deslocou-se durante o processo de corrosão (Neff *et al.*, 2005, p. 523; Reguer *et al.*, 2007, p. 61)<sup>3</sup>. A superfície original,

<sup>3</sup> O limite da superfície original preserva a forma do objecto e, em contexto de enterramento e antes do início do processo de corrosão, constitui um separador entre a superfície do artefacto e o solo envolvente (cf. Bertholon e Relier, 1990, p. 106; Bertholon, 2000). Durante o processo de corrosão, o limite da superfície original pode ser deslocado devido à formação de camadas de produtos de alteração abaixo e acima daquele. Os primeiros, os produtos de corrosão internos, ocorrem por baixo da superfície original e identificam-se pela existência de inclusões de escórias, que

geralmente, situa-se na interface das camadas interior e nuclear (Scott e Eggert, 2009, p. 97).

A camada "nuclear", ou "*dense product layer*", densa, é formada por produtos de óxidos de ferro, oxi-hidróxidos de ferro, cloretos e/ou carbonatos de ferro (Neff *et al.*, 2005, p. 523; Reguer *et al.*, 2007, p. 61).

O substrato metálico (Neff *et al.*, 2005, p. 523; Reguer *et al.*, 2007, p. 61), ou núcleo (Selwyn, 2004, p. 105) é composto por ferro metálico, exceto no caso de o objeto estar todo mineralizado (Selwyn, 2004, p. 105), e apresenta inclusões de escória provenientes da redução do ferro durante o processo de fabrico, evidenciando uma heterogeneidade característica do processo pré-industrial de fabrico de objetos de ferro (Neff *et al.*, 2005, p. 523; Reguer *et al.*, 2007, p. 61).

#### 4. TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO SIDERÚRGICA NA ÉPOCA PRÉ-ROMANA E ROMANA

##### 4.1. A tecnologia de produção siderúrgica

O aparecimento da siderurgia deve-se a melhorias introduzidas nos fornos de fundição e ao uso de fundentes ricos em ferro, que proporcionaram, inadvertidamente, a que ferro ou resíduos de ferro dúctil ficassem agarrados às paredes do forno (Tylecote, 1980, p. 188-189; Charles, 1980, p. 165-167; Gómez, 1999, p. 188).

Os fatores determinantes da tecnologia siderúrgica são a abundância de minérios com elevado teor de ferro e a sua redutibilidade, o elevado teor de ferro dos seus minérios (Cottrell, 1975, p. 187). O ferro puro nunca foi usado na Antiguidade e o termo ferro forjado designa um aço com um baixo teor de carbono, inferior a 5% (Hodges, 1989, p. 81). Só a partir do século XIX d. C., o desenvolvimento tecnológico permitiu atingir a temperatura de fusão para obtenção de ferro puro, ferrite ( $\alpha$ -Fe), 1540° C (Tylecote, 1976, p. 40; Tylecote, 1980, p. 209; Cottrell, 1975, p. 187).

Até então, os minérios previamente preparados eram introduzidos no forno de redução de ferro, alimentado com carvão de madeiras diversas, gorduras e excrementos de animais (Gómez, 1999, p. 23). Um jato de ar, proveniente do manuseamento de foles ou de um canal de ventilação (cf. Cottrell, 1975, p. 187; De Man, 2006, p. 145), assegurava a combustão continuada do carvão.

A uma temperatura de 800° C, o ferro era extraído dos seus minérios por um processo de redução por carbono, geralmente sob a forma de carvão vegetal. A rea-

---

se denominam genericamente de marcadores do substrato metálico. Os segundos, os produtos de corrosão externos, surgem acima da superfície original e contêm marcadores exteriores nomeadamente, minerais característicos do solo, como por exemplo, o quartzo (Neff *et al.*, 2005, p. 518). No processo descrito, a superfície original pode, apenas, ser deslocada, ou ainda, ser destruída devido a alterações topotáticas, isto é, mudanças de uma fase sólida para outra através do rearranjo dos átomos, e ao crescimento das camadas de corrosão (cf. Scott e Eggert, 2009, p. 97).

ção química principal de extração de ferro era a da redução da hematite por monóxido de carbono, o que originava ferro metálico sólido e dióxido de carbono. Tal implicava que dentro do forno houvesse uma quantidade suficiente de monóxido de carbono, para que se efetivasse a redução, e que se mantivessem temperaturas entre 1150 a 1350° C, para separar grande parte da ganga contida no minérios de ferro (Scott e Eggert, 2009, p. 1-2), ou seja, impurezas, silicatos ou óxidos, tipicamente óxido de alumínio e sílica (Selwyn, 2004, p. 90; Gómez, 1999, p. 40).

O elevado ponto de fusão destes silicatos fazia com que se adicionassem fundentes para que se formasse escória, i.e. silicatos com menor ponto de fusão do metal a extrair, que, não se misturando com este podiam ser removidos durante todo o moroso processo de redução dos minérios (Gómez, 1999, p. 23-24, 40; Selwyn, 2004, p. 90). No entanto, o rendimento térmico dos fornos tornava este passo tecnologicamente difícil, pois estava condicionado ao combustível empregado, carvão vegetal, à capacidade isolante do forno, ao volume do forno e à existência de uma ventilação adequada (cf. Gómez, 1999, p. 40).

A massa de ferro obtida, também designada *esponja de ferro* ou *lupas*, era heterogênea e formada por agregados porosos e desagregáveis, compostos maioritariamente por ferro metálico, ferrite ( $\alpha$ -Fe), no estado sólido contendo inclusões de escórias (Tylecote, 1980, p. 209; Cottrell, 1975, p. 187; Scott e Eggert, 2009, p. 2) solidificadas (Gener, 2010, p. 198), bocados de carvão e fragmentos de minério não reduzido (Gener, 2010, p. 198; Scott e Eggert, 2009, p. 2).

Para esta massa de ferro poder ser utilizada no fabrico de objetos, tinha de ser trabalhada à forja, aquecida até ficar em brasa, ao rubro branco (cerca de 1200° C) e martelada (Cottrell, 1975, p.188, 197; Gener, 2010, p. 199; Gómez, 1999, p. 33; Scott e Eggert, 2009, p. 2). O ferro metálico, ou ferrite ( $\alpha$ -Fe), ao ser aquecido a temperaturas acima de 910° C, passava a austenite ( $\gamma$ -Fe), fase metálica relativamente fácil de forjar (Scott e Eggert, 2009, p. 2). Diferentes peças poderiam formar uma outra maior, juntando-se e martelando-as quando estivessem à temperatura de rubro branco (Hodges, 1989, p. 86).

O trabalho de deformação plástica da massa metálica, melhorava as suas propriedades mecânicas (Cottrell, 1975, p. 618), fechando ou "soldando" cavidades, alongando partículas de escórias, ou outras inclusões, pela força da compressão provocada pelo martelar, e eliminando, por efeito da temperatura, algumas das escórias liquefeitas ou pastosas (Cottrell, 1975, p. 618; Gener, 2010, p. 199). Com eliminação da maioria da escória, obtinham-se barras compactas e densas (Cottrell, 1975, p. 188-189).

O ferro forjado era, seguidamente, submetido a tratamentos térmicos para melhorar as suas propriedades e adaptar-se à função do objeto a produzir. Os tratamentos podiam, ou não, alterar a composição química da massa ferrosa. A *cementação*, ou tratamento de endurecimento da superfície, era usada para

aumentar a dureza do ferro, através da introdução de carbono na composição: o ferro, durante o processo de forja, era submetido à temperatura de rubro vermelho, entre 900° C e 1000° C, e colocado depois, a 900° C, entre as brasas de carvão durante oito horas, segundo os trabalhos experimentais de Tylecote e Gilmour (1985, p. 16; Rovira Llorens, 2007, p. 32-33). A camada superficial produzida era dura, excelente para ferramentas de corte e espadas, e podia ser trabalhada a quente, à forja. As barras de ferro *cementado* podiam, posteriormente, ser soldadas entre si, martelando-as a quente, o que originava uma estrutura de lamelas finas, alternadamente duras e macias (Cotrell, 1975, p. 199).

O ferro podia ser posteriormente sujeito a outros tratamentos térmicos sem alteração da sua composição nomeadamente, podia ser temperado, i.e. arrefecido rapidamente por imersão em água (ou azeite). Podia seguidamente, ser *revenido* para melhorar a sua resistência à fratura, (*tenacidade*), através de ligeiro aquecimento, ou ainda ser *recozido*, isto é, ser amaciado, por um novo aquecimento ao rubro (Cotrell, 1975 p. 199; Rovira Llorens, 2007, p. 35).

#### 4.2. Tecnologia de produção siderúrgica no território Português durante a Idade do Ferro

O primeiro contacto das comunidades indígenas com objetos de ferro ocorreu antes da chegada dos fenícios, no contexto da internacionalização do Bronze Final Português em consequência de trocas entre o Atlântico e o Mediterrâneo Central e Oriental, em que se destacaram como centros de troca a Sardenha e o Oeste Peninsular Central (Lo Schiavo, 1991; Ruiz-Galvéz Priego, 1993; Ruiz-Galvéz Priego, 1998, p. 274; Arruda, 2008, Arruda, 2010, p. 441; Vilaça, 2006, p. 93). Contudo, as relações estabelecidas entre Ocidente e Oriente, ocasionais e estritamente comerciais, não tiveram impacto suficiente para alterarem de forma marcada a realidade social das comunidades que usaram aqueles objetos e que, sublinhe-se, não dominavam a tecnologia siderúrgica (cf. Vilaça e Cunha, 2005; Arruda, 2010, p. 441)<sup>4</sup>.

A aceitação e reação das comunidades do Bronze Final ao ferro e aos artefactos de ferro produzidos foi heterogénea, como atesta a diversidade de contextos em que estes foram encontrados e que incluem solos de habitat, fossas detriticas e deposições rituais (Vilaça, 2006, p. 98).

A circulação de objetos de ferro, associada à sua produção e ao seu uso quotidiano, intensifica-se sobretudo na II Idade do Ferro, período estreitamente ligado

<sup>4</sup> No quadro do Bronze Final, a parcial aceitação do ferro, por algumas comunidades indígenas, não se pode relacionar com o facto de os minérios de ferro serem muito abundantes e/ou por ser um material cujas propriedades físicas e mecânicas se destacavam. O ferro aparece em contextos de pujante metalurgia bronze, em comunidades que detinham o conhecimento da produção de artefactos em bronze (Budd e Taylor, 1995, p. 140; Vilaça, 2006, p. 98). Os ferros do Bronze Final caracterizam-se por bimetalismo. Este conceito tem duas acessões: uma relacionada a produção de artefactos com dois metais, e outra, ligada à presença, em contexto de deposição, de peças do metal A par de outras do metal B (cf. Vilaça, 2006, p. 96).

à presença de fenícios. A influência destes nas comunidades indígenas foi tão profunda que, a partir do século VII a.C. é difícil a demarcação do que é fenício daquilo que é indígena. A implementação da tecnologia siderúrgica, da produção e da utilização mais generalizada de artefactos em ferro é, provavelmente, indissociável da permanência de fenícios no território atualmente português pois, estes detinham o conhecimento e o domínio tecnológico necessários à produção artefactual em ferro (cf. Arruda, 1999-2000; Arruda, 2005, p. 50-53; Arruda, 2010, p. 441-447).

Na época pré-romana, antes de serem introduzidos no forno, os minérios de ferro eram tostados no fogo com o objetivo de eliminar restos de enxofre e a água existente sob a forma de humidade ou combinada com os óxidos de ferro, e de facilitar a fragmentação mecânica daqueles devido à diminuição da sua coesão sob o efeito da temperatura (cf. Gener, 2010, p. 196).

A fragmentação dos minérios em pedaços mais pequenos por processos físicos, e.g.: trituração e a martelagem, fazia com que, havendo maior número fragmentos e logo maior quantidade de superfícies de contacto expostas às condições do forno, fosse mais fácil o processo de redução dos minérios (cf. Gener, 2010, p. 196; Gómez, 1999, p. 23-24).

Os minérios previamente preparados eram introduzidos no forno de redução de ferro. Estes fornos desenvolveram-se a partir estruturas muito simples, comportando pouca produção de matéria ferrosa, evoluindo para outras que forneciam melhores condições para a redução, admitiam temperaturas mais elevadas, apresentavam um maior arejamento e comportavam mais mineral (Gener, 2010, p. 213).

Os primeiros fornos que se conhecem (pré-romanos) consistiam numa fossa no solo, de dimensões não muito grandes para não custar a aquecer e eram cobertos de material refratário. Colocava-se o mineral, o carvão e o fundente, e injetava-se ar através de tubeiras. Pelo contrário, os fornos romanos de maiores dimensões, tinham uma chaminé para que houvesse mais ar e a temperatura pudesse ser mais elevada, e apresentavam maior capacidade para colocar minério. Estes fornos eram concebidos para se extrair a escória por sangramento e por isso, foram designados *fornos de sangramento* (cf. Gener, 2010, p. 214).

#### **4.3. Tecnologia de produção siderúrgica no território Português durante o período Romano**

A grande contribuição do império romano para o desenvolvimento da metalurgia não foi em inovação mas, sobretudo na sua organização, havendo uma grande e disseminada produção das técnicas já existentes (Garcia Romero, 2007, p. 81).

A diferença entre a exploração mineira pré-romana e romana reside na escala e quantidade de extração de minérios, passa-se de uma extração artesanal para industrial. Tal, espelha-se na quantidade de escorial encontrado, que mostra o interesse de Roma na exploração mineira e a força de trabalho envolvida neste

processo (cf. Bustamante Álvarez *et al.*, 2008, p. 164).

A exploração de ferro fez-se quase por todo o território português, como mostra a existência de muitas jazidas de superfície. Salientam-se como áreas de extração de grande escala a Guarda (em Marmeleiro, Pousafoles do Bispo e Cabeço das Fráguas), a Serra de Reboredo, a norte do Rio Douro, (Cabeço da Mua, Ferraria do Carvalhal, Carvalhosa), e a zona entre a Marinha Grande, Leiria e Porto de Mós (cf. Alarcão, 1988, 79).

No Sul de Portugal, grande parte da extração mineira romana efetuou-se na Faixa Piritosa Ibérica, faixa de mineralização primária do bissulfureto de ferro (pirite) com sulfureto de ferro e cobre (calcopirite), apresentando massas com sulfuretos vários de zinco e chumbo (cf. Bustamante Álvarez *et al.*, 2008, p. 164).

Antes de serem introduzidos no forno, na época romana, os minérios eram moídos e passados por um crivo para se obterem bocados do mesmo tamanho. A seguir eram lavados passando por uma crivagem hidráulica seguida de sedimentação; os grãos de ganga, como eram menos pesados, eram arrastados pela água e os de minério depositavam-se no fundo. Finalmente o minério separado era carregado para o forno (cf. Garcia Romero, 2007, p. 82-91).

O aumento da escala de produção de metais deve-se à melhoria das técnicas (e.g.: uso de fornos de poço com foles e um maior desenvolvimento dos fornos de taça grande, em vez dos fornos de ventilação forçada (forno de tiro induzido) e dos pequenos fornos de taça (Garcia Romero, 2007, p. 81).

## 5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE OBJETOS DE FERRO PRÉ-ROMANOS E ROMANOS

Tylecote 1976, refere que, em termos gerais, os ferros romanos têm uma redução significativa do teor de fósforo relativamente ao dos primórdios da Idade do Ferro. Este autor refere que, apesar disso, foram encontrados muitos exemplos de ferros romanos com elevado teor de fósforo e com pouco teor de carbono (ferros não carburizados), no entanto, não refere o local e nem que contexto esses ferros foram encontrados. No período Romano, verifica-se um emprego mais sistemático do endurecimento por têmpera do material ferroso e a sua cementação (ou carbonação) para obter objetos mais resistentes a esforços mecânicos. Este facto evidencia um maior conhecimento da tecnologia siderúrgica relativamente à Idade do Ferro (Tylecote, 1976, p. 53-56).

No que diz respeito ao território português, o estudo da tecnologia de produção siderúrgica romana e pré-romana em Portugal revela-se difícil, pelo facto de haver poucas análises químicas de objetos de ferro e de a escassa informação estar dispersa pela literatura da especialidade. Apesar de haver descrições de objetos de ferro, os estudos relativos ao processo siderúrgico em si mesmo são poucos; de

entre eles destaca-se o trabalho *O estudo analítico de pregos romanos do espólio metalúrgico de Aldeia Nova/ Olival dos Telhões (Almendra, Vila Nova de Foz Côa)* (Cosme e Martins, 2000, p. 215-222). As análises elementares realizadas revelaram um ferro muito puro que os autores pensam ser consequência do trabalho à forja do metal.

## 6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA (DA TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO SIDERÚRGICA) DE OBJETOS DE FERRO PRÉ-ROMANOS E ROMANOS

### 6.1. Metodologia de seleção e estudo de peças arqueológicas

#### 6.1.1. Metodologias de seleção

Embora o acervo museológico das coleções de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma e, mais especificamente, as peças arqueológicas em ferro abranjam tipologias variadas, o tipo de objeto escolhido para estudo foi o prego, atendendo



Fig. 4 – Fotografia de cavilhas e pregos-cavilhas, em ferro, provenientes de Cabeça de Vaiamonte.



Fig. 5 – Fotografia de cavilhas e pregos-cavilhas, em ferro, provenientes de Torre de Palma.

à natureza sacrificial de recolha de amostras, à quantidade de amostras requeridas e à necessidade de escolha de objetos museologicamente não relevantes, não intervencionados e numericamente representativos do grupo da coleção escolhida, Fig. 4 e Fig. 5<sup>5</sup>.

Para permitir estabelecer comparações entre pregos de um mesmo grupo e entre grupos de pregos, pelo menos com um certo grau de certeza associado, foram selecionados três pregos de cada sítio arqueológico.

A morfologia irregular dos pregos, sublinhada pelos produtos de corrosão, dificultou a separação visual das amostras em camadas – exterior, interior e nuclear. As amostras foram recolhidas com limas de diamante e homogeneizadas num almofariz. Nalguns casos, analisou-se o substrato metálico, isento de produtos de corrosão, exposto por corte transversal de

<sup>5</sup> Durante este processo de selecção, foi fundamental o apoio do arqueólogo, Prof. Doutor Carlos Fabião (UNIARQ/ Dep. História, Faculdade de Letras, Univ. Lisboa).

uma secção de prego.

### 6.1.2. Técnicas analíticas usadas para estudo: DRX, SEM/EDS e Espectroscopia de Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

As amostras foram analisadas por difração de raios-X (DRX) de pós, micro-análise de raios-X (SEM/EDS) e espectroscopia de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

#### *Difração de Raios-X (DRX)*

A difração de raios-X (DRX) de pós possibilitou a identificação das fases cristalinas presentes em amostras de camadas da estrutura de corrosão dos pregos, importante na avaliação de diferenças qualitativas no perfil estratigráfico dos pregos, substrato metálico incluído. As fases presentes poderão ser indiciadoras do processo de corrosão, detetando fatores cinéticos e/ou termodinâmicos, os quais podem ser influenciados pelo contexto deposicional das peças arqueológicas.

#### *Microscopia eletrónica de varrimento e micro-análise de raios-X (SEM/EDS)*

A microanálise de raios-X (SEM/EDS) permitiu complementar os resultados de DRX e explorar as heterogeneidades da composição das amostras em estudo através da caracterização química elementar.

A heterogeneidade da composição química, decorrente da tecnologia de produção de objetos de ferro, é acentuada em contexto deposicional, conferindo-lhes uma superfície irregular e um perfil de corrosão relativamente estratificado e complexo, não totalmente compreendido.

#### *Espectroscopia de Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$*

A espectroscopia de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  foi utilizada no estudo dos produtos de corrosão do ferro. Esta técnica é muito útil para o estudo de produtos de corrosão do ferro porque permite uma identificação inequívoca daqueles compostos e, além disso, porque não requer uma preparação especial de amostras, não havendo por isso alteração dos produtos de corrosão nem interferências com outras espécies metálicas.

## 6.2. Procedimento Experimental

### 6.2.1. Condições de aquisição de resultados

No que diz respeito às condições de aquisição de resultados, os dados de difração de raios-X (DRX) foram coligidos à temperatura ambiente usando um difractómetro de raios-X Philips PW1720, com monocromador de grafite, acoplado a um goniómetro vertical, de geometria Bragg-Brentano, e associado a um computador com sistema de software para aquisição de dados (APD

Philips (v.35B)). Foi utilizada a radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ), e os padrões de difração foram adquiridos numa gama de  $10\text{-}70^\circ$  e de  $10\text{-}90^\circ$  de  $2\theta$ , com incrementos de  $0,020^\circ$  e velocidade (tempo por passo) de 2 (s). O aparelho foi calibrado com um padrão de silício usando a reflexão a  $76,345^\circ$ . O tempo por passo foi mantido nas diferentes gamas de varrimento, garantindo que as condições de aquisição de dados eram equivalentes.

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) foi executada com um microscópio eletrónico JEOL JSM-700 1F associado a um espectrómetro de raios-X (análise por espectroscopia de dispersão de energias (EDS)) da Oxford instruments INCA-sight, a 25 keV.

Os espectros de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  foram obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de azoto líquido (78 K) usando uma fonte de radiação gama de  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  (fonte de cobalto 57 numa matriz de ródio).

Para além das medidas experimentais, a análise dos espectros Mössbauer foi efetuada com software adequado (Brand, 2008).

A identificação dos compostos correspondentes a cada subespectro foi feita por comparação com dados da literatura (R. Balasubramaniam *et. al.*, 2003 e outros).

## 6.2.2. Apresentação e discussão de resultados

### 6.2.2.1. Resultados obtidos por DRX e SEM/EDS

Os difratogramas e respetivos resultados de DRX (valores médios) referentes a amostras características da camada exterior de pregos de Cabeça de Vaiamonte

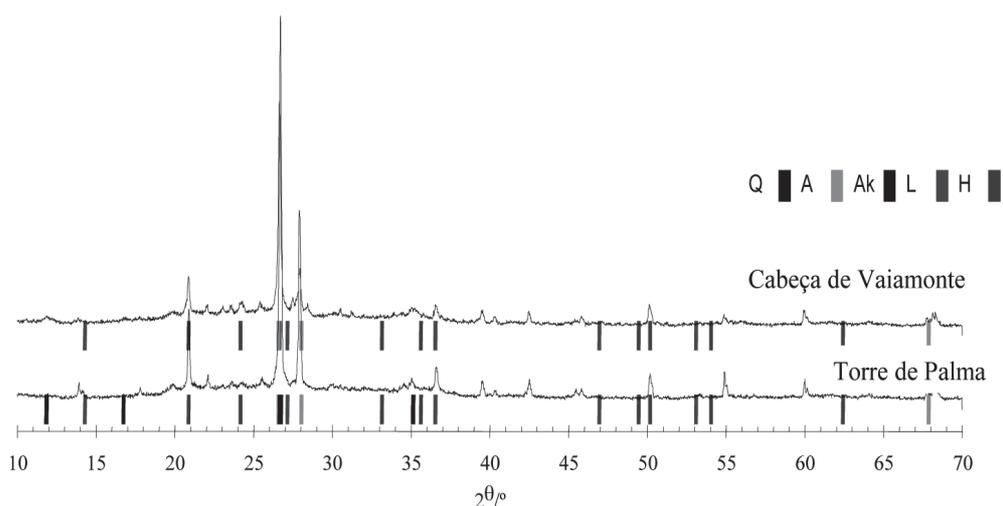


Fig. 6 – Difratogramas de amostras da camada exterior de pregos de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Para simplificar as fases cristalinas detectadas são referidas da seguinte forma: kianite,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (A); akakaganéite,  $\beta\text{-FeOOH}$  (Ak);  $\alpha\text{-Fe}$  (F); goetite,  $\alpha\text{-FeOOH}$  (G); hematite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (H); lepidocrocite,  $\gamma\text{-FeOOH}$  (L); magnetite/maghemite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (M); e quartzo,  $\text{SiO}_2$  (Q).

e de Torre de Palma estão apresentados na Fig. 6 e na Tabela 1. A Tabela 2 resume os resultados obtidos por SEM/EDS para as mesmas amostras.

	Fase cristalina							
	Q	A	Ak	G	L	H	M	F
	I (%)							
CV	98	24	–	–	3	2	–	–
TP	100	23	1	–	1	1	–	–

Tabela 1 – Intensidade relativa dos picos mais intensos (valores médios) referentes às diferentes fases cristalinas detetadas por DRX nas amostras da camada exterior de pregos de Cabeça de Vaiamonte (CV) e de Torre de Palma (TP).

elemento	Camada exterior	
	CV	TP
	% atómica	
Si	30,04	38,91
Fe	40,42	50,50
Al	10,26	4,93
K	2,40	1,07
P	4,24	2,30
Ca	1,05	1,07
Cl	0,98	0,33
Ti	0,44	–
Mg	3,12	0,50
Na	7,08	0,40

Tabela 2 – Resultados de análises elementares globais de SEM/EDS (valores médios) da camada exterior de pregos de Torre de Palma (TP) e de Cabeça de Vaiamonte (CV).

Os resultados da camada exterior sublinham a influência do contacto com o solo. Identificaram-se fases do tipo  $\text{SiO}_2$  (Q) e/ou de  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (A), muito cristalinas, e oxihidróxidos.

As análises de SEM/EDS revelam que o elemento maioritário é o ferro, o que demonstra que os oxihidróxidos existentes são pouco cristalinos embora estejam presentes em maior quantidade.

A Fig. 7 e a Tabela 3 apresentam os difratogramas e respetivos resultados de amostras características de uma camada interior. A Tabela 4 sintetiza os correspondentes resultados de SEM/EDS.

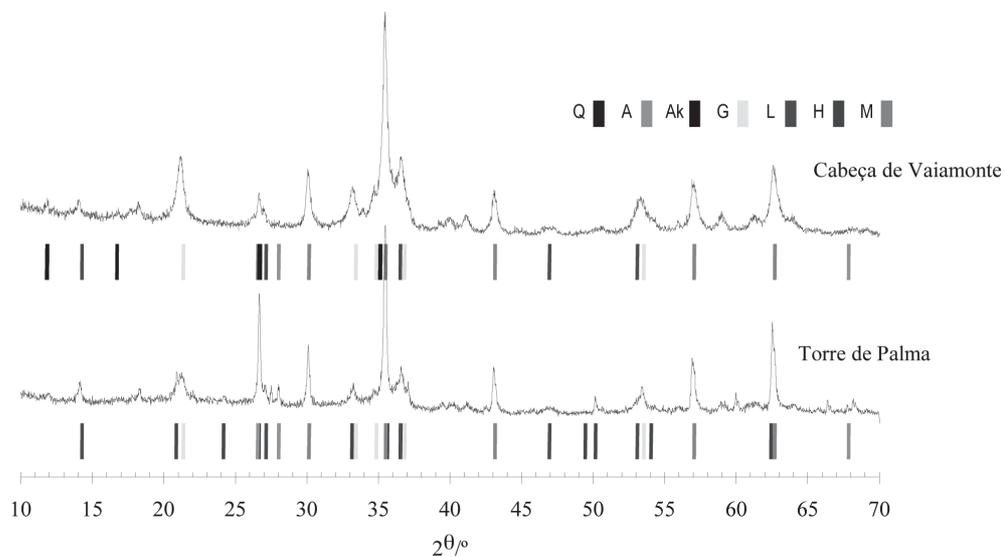


Fig. 7 – Difractogramas de amostras da camada interior de pregos de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma.

Fase cristalina								
	Q	A	Ak	G	L	H	M	F
	I (%)							
CV	-	7	5	33	22	-	92	-
TP	38	14	-	23	13	3	100	-

Tabela 3 – Intensidade relativa dos picos mais intensos (valores médios) referentes às diferentes fases detetadas nas amostras da camada interior de pregos de Cabeça de Vaiamonte (CV) e de Torre de Palma (TP).

elemento	Camada interior	
	CV	TP
	% atómica	
Si	4,30	12,32
Fe	92,08	78,98
Al	2,36	3,54
K	0,14	0,65
P	0,65	1,96
Ca	0,15	2,54
Cl	0,26	-
Ti	0,07	-

Tabela 4 – Resultados de análises elementares globais de SEM/EDS (valores médios) da camada interior de pregos de Cabeça de Vaiamonte (CV) e de Torre de Palma (TP).

Os resultados de DRX evidenciam que esta camada é composta por fases do tipo  $\text{SiO}_2$  (Q) e/ou de  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (A), óxidos –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (M) (magnetite/maghemite) – e oxihidróxidos de ferro –  $\alpha\text{-FeOOH}$  (G) (goetite) e  $\gamma\text{-FeOOH}$  (L) (lepidocrocite).

As análises de SEM/EDS mostram que o elemento maioritário é o ferro, existindo silício e alumínio em pequenas quantidades.

A Fig. 8 e a Tabela 5 apresentam os difratogramas e respectivos resultados de amostras características de uma camada nuclear. A Tabela 6 resume os resultados obtidos por SEM/EDS.

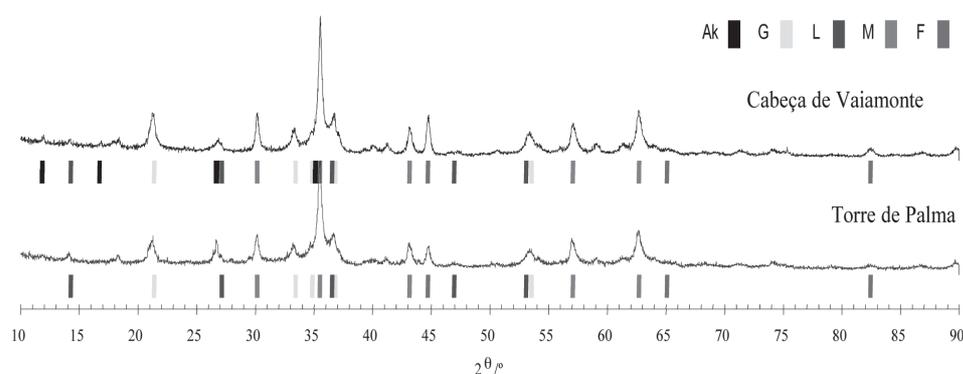


Fig. 8 – Difratogramas de amostras da camada nuclear de pregos de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma.

Os resultados de DRX obtidos para Cabeça de Vaiamonte (CV) e Torre de Palma (TP) mostram que esta camada é constituída só por produtos da corrosão do ferro, sobretudo por  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (M) (magnetite/maghemite) e  $\alpha\text{-FeOOH}$  (G) (goetite). Identificaram-se também  $\gamma\text{-FeOOH}$  (L) (lepidocrocite), e  $\alpha\text{-Fe}$ .

Fase cristalina								
	Q	A	Ak	G	L	H	M	F
	I (%)							
CV	-	-	3	25	5	-	100	28
TP	-	-	-	25	6	-	100	18

Tabela 5 – Intensidades relativas dos picos mais intensos (valores médios) referentes às diferentes fases cristalinas detetadas por DRX nas amostras da camada nuclear de Cabeça de Vaiamonte (CV) e de Torre de Palma (TP).

elemento	Camada nuclear	
	CV	TP
	% atômica	
Si	1,42	0,74
Fe	97,85	98,44
Al	-	-
P	0,44	0,42
Ca	0,05	0,39
Cl	0,25	-

Tabela 6 – Resultados de análises elementares globais de SEM/EDS (valores médios) da camada nuclear de pregos de Cabeça de Vaiamonte (CV) e de Torre de Palma (TP).

A identificação de ferrite ( $\alpha$ -Fe), material constituinte do prego, deve-se ao substrato metálico, limado na recolha das amostras, em consequência da forma irregular das camadas de corrosão e da heterogeneidade morfológica dos pregos.

A identificação de silício, por SEM/EDS, em pequenas quantidades deve-se à sua inclusão nos produtos de corrosão.

Os difratogramas obtidos quer para o substrato metálico de pregos de Cabeço de Vaiamonte, quer para o substrato metálico de pregos de Torre de Palma eram semelhantes. A Fig. 9 apresenta um difratograma típico do substrato metálico, como observado para pregos de Cabeça de Vaiamonte e para pregos de Torre de Palma.

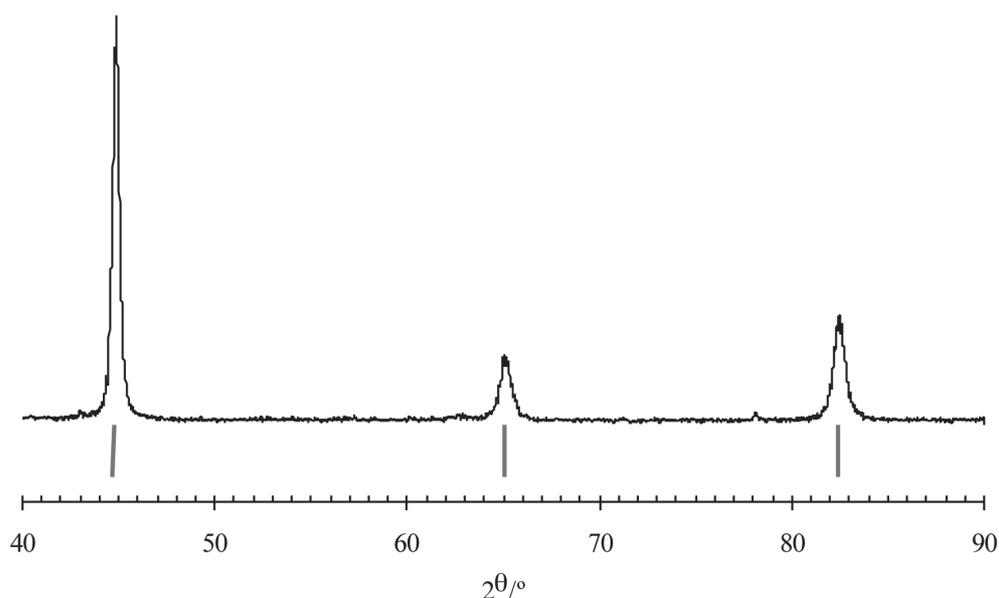


Fig. 9 – Difratograma típico da superfície de um prego de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma.

O difratograma demonstra que, o substrato metálico dos pregos provenientes de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma são constituídos por  $\alpha$ -Fe, não sendo identificada qualquer outra fase cristalina.

Por SEM/EDS só se detetou ferro. Tal, não significa que os pregos sejam só constituídos por ferro puro, outros elementos metálicos podem existir em quantidades vestigiais, mas não são detetáveis por SEM/EDS.

#### 6.2.2.2. Resultados obtidos por Espectroscopia de Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

As Fig. 10 e Fig. 11 apresentam os espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  adquiridos à temperatura ambiente, representativos das diferentes camadas (exterior, interior e

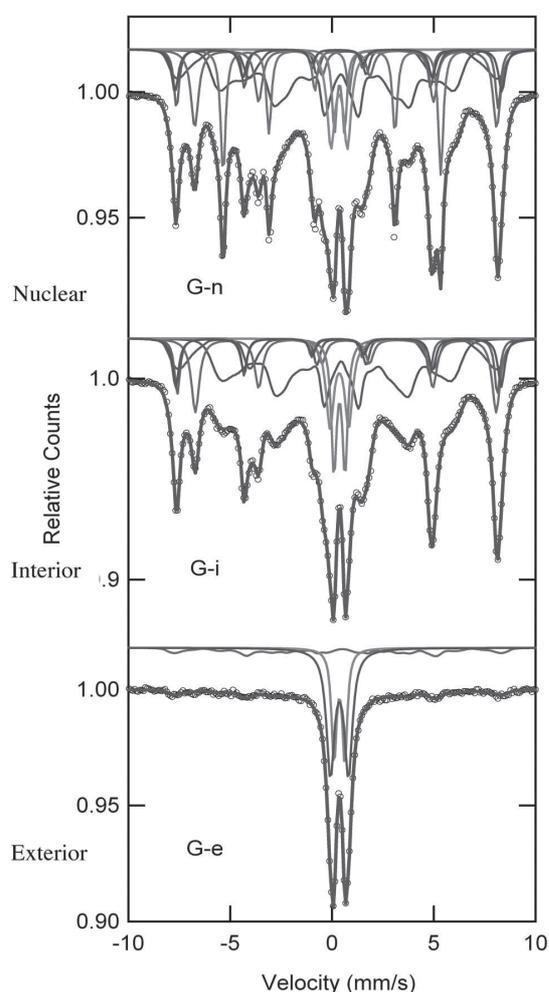


Fig. 10 – Espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  representativos de cada camada (exterior, interior e nuclear) dum prego proveniente de Cabeça de Vaiamonte. Círculos – pontos experimentais; linhas – subespectros resultantes da análise. A curva a cheio, sobre os pontos experimentais, é o resultado da soma de todos os subespectros. Espectros adquiridos à temperatura ambiente.

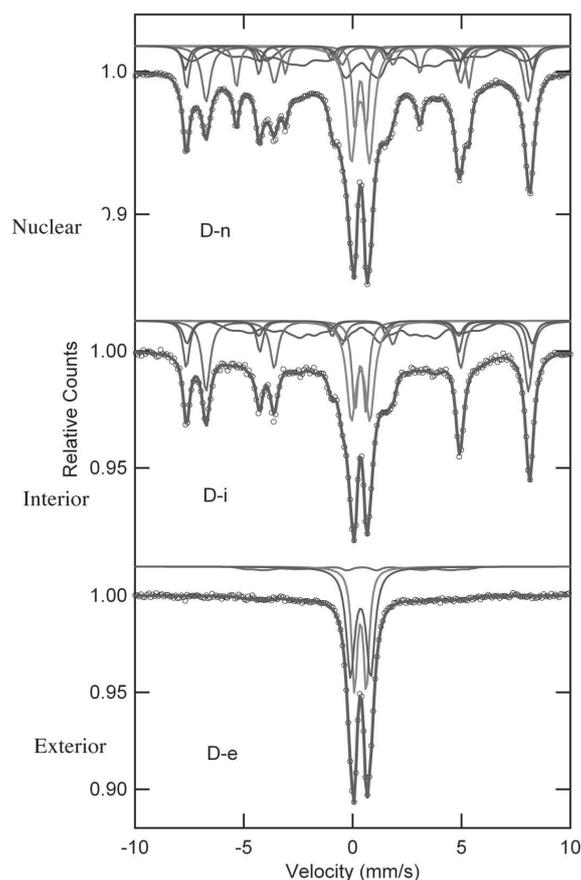


Fig. 11 – Espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  das camadas exterior, interior e nuclear de um prego proveniente de Torre de Palma. Círculos – pontos experimentais; linhas – subespectros resultantes da análise. A curva a cheio, sobre os pontos experimentais, é o resultado da soma de todos os subespectros. Espectros adquiridos à temperatura ambiente.

nuclear) respectivamente de um prego proveniente de Cabeça de Vaiamonte e de outro de Torre de Palma.

A análise de cada espectro, utilizando software adequado, permitiu identificar os compostos presentes, por comparação com trabalhos anteriormente publicados (Murad e Jonhston, 1987; Oh *et al.*, 1998; Wagner e Kyek, 2004).

A camada exterior é composta de goetite magnética e superparamagnética e de lepidocrocite. Tal, conjugado com os resultados de DRX e de SEM/EDS sugere uma mistura de produtos de corrosão do ferro cimentados com fases características do solo.

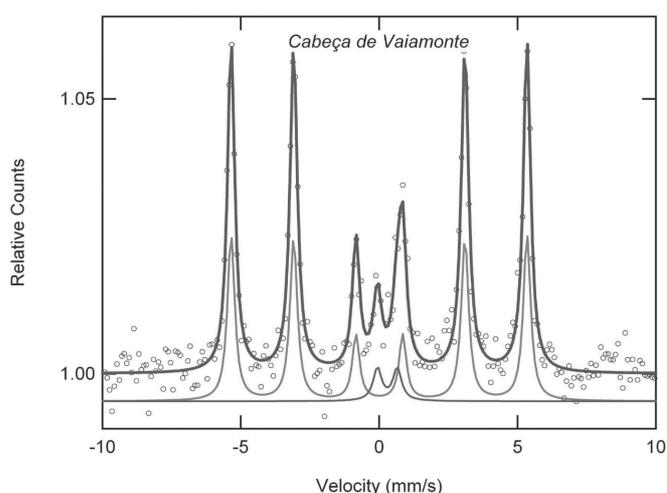


Fig. 12 – Espectro de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  da superfície de um prego de Cabeça de Vaiamonte, obtido em modo de reflexão.

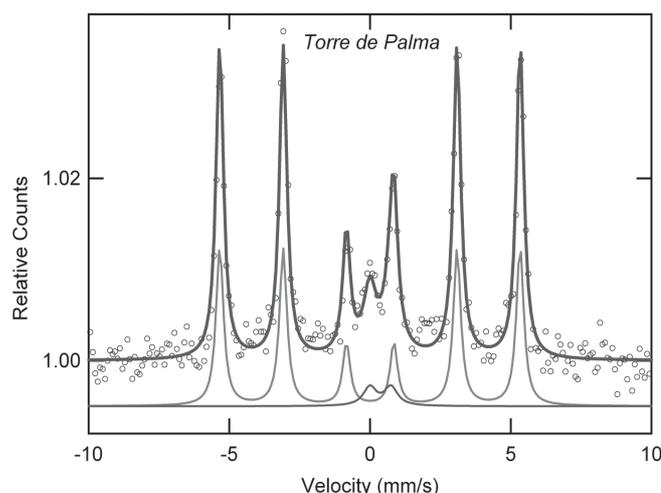


Fig. 13 – Espectro de Mössbauer da superfície de um prego proveniente de Torre de Palma, obtido em modo de reflexão, depois de removidas as três camadas de produtos de corrosão.

A camada interior de pregos de Torre de Palma tem quantidade relativa de magnetite superior à de Cabeça de Vaiamonte mas a de goetite magnética é inferior à de Cabeça de Vaiamonte, corroborando os resultados de difração de raios-X (DRX). Ao contrário dos resultados de difração de raios-X (DRX) identifica-se hematite na amostra de Cabeça de Vaiamonte e não na de Torre de Palma.

A camada nuclear tem ferrite ( $\alpha\text{-Fe}$ ), hematite e fases paramagnéticas.

As Fig. 12 e Fig. 13 ilustram os espectros obtidos, em geometria de reflexão, para os substrato metálico de pregos de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma.

Os espectros mostram que o substrato metálico é constituído essencialmente por  $\alpha\text{-Fe}$ , identificado pelo seu sexteto característico. Identifica-se também um óxido de Fe (III), correspondente a um dobleto mal definido, consequência da oxidação rápida da superfície limpa do prego.

Genericamente, como ilustra a Fig. 14, por espectroscopia de Mössbauer observa-se que, quanto mais próxima do substrato metálico a camada está, maior é a quantidade de fases magné-

ticas nela presentes. Isto prende-se com o facto de os oxihidróxidos paramagnéticos se formarem primeiro e evoluírem, com o decurso do tempo, para fases magnéticas.

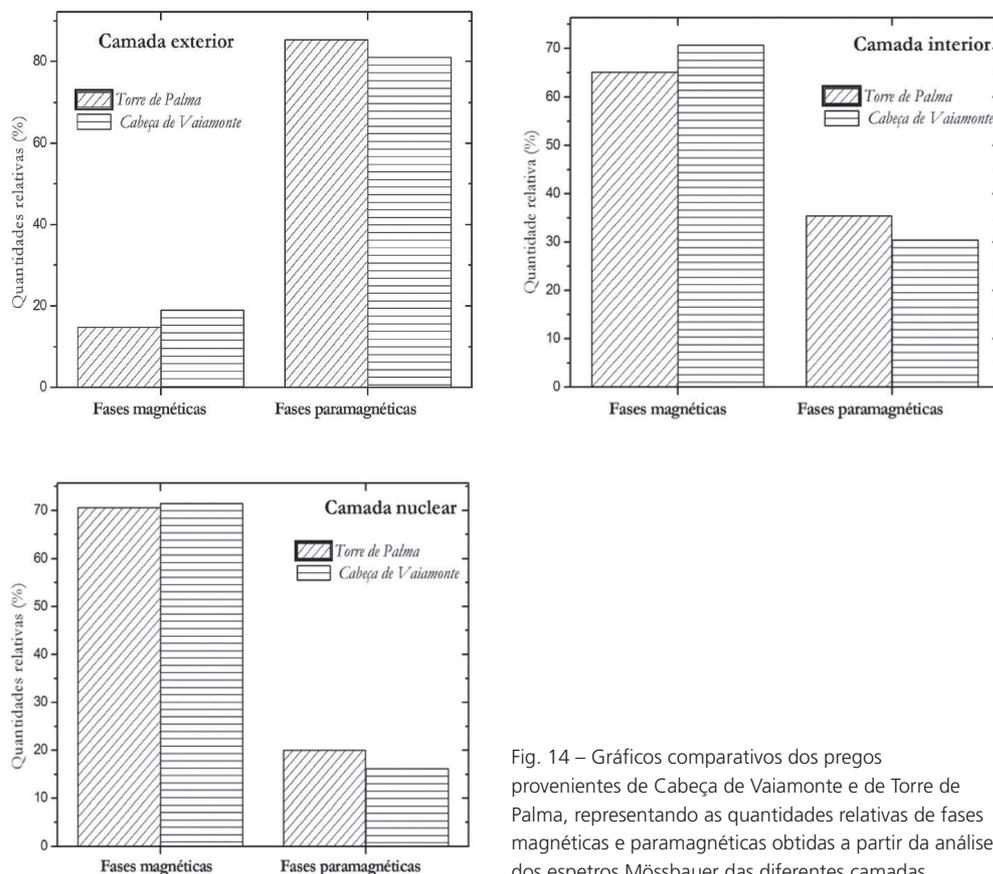


Fig. 14 – Gráficos comparativos dos pregos provenientes de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma, representando as quantidades relativas de fases magnéticas e paramagnéticas obtidas a partir da análise dos espectros Mössbauer das diferentes camadas.

Constata-se que, em todas as camadas de corrosão, os pregos de Cabeça de Vaiamonte têm mais fases magnéticas do que os de Torre de Palma, o que parece indicar cronologias mais antigas. Este facto está com grande probabilidade relacionado com a maior idade dos objetos provenientes de Cabeça de Vaiamonte (II Idade do Ferro).

Verifica-se, ainda, nos gráficos, um aumento das fases cristalinas do exterior para o interior das camadas de corrosão dos pregos: deteta-se na camada exterior fases pouco cristalinas, e.g.: goetite e lepidocrocite, mas, na camada nuclear, identificam-se essencialmente compostos cristalinos de elevada estabilidade magnética, como a magnetite.

### 6.3. Conclusões

A análise dos resultados baseou-se na determinação do tipo de compostos detetados e sua percentagem relativa nos diferentes produtos de corrosão, removidos, por camadas, do exterior para o interior de cada objeto e na conjugação de resultados obtidos por difração de raios-X de pós, análises de micro-análise de raios-X e espectroscopia de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

A complementaridade das técnicas analíticas foi muito importante para o estudo empreendido. A técnica de espectroscopia de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  técnica permitiu determinar, com mais exatidão, as percentagens relativas das diferentes fases identificadas por DRX e outras amorfas. Os resultados SEM/EDS e de espectroscopia de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  puseram em evidência que, apesar da elevada cristalinidade dos silicatos, verificada por DRX, estas fases não são maioritárias na camada exterior e interior de pregos de Cabeça de Vaiamonte e de Torre de Palma.

Os oxí-hidróxidos não cristalinos, com o tempo, transformam-se em fases cristalinas do tipo goetite, evoluindo para óxidos de ferro como a magnetite, normalmente o composto final da corrosão. Os objetos com maior quantidade de compostos magnéticos, são os mais antigos pois, são compostos que demoram mais tempo a formarem-se e quanto maior a quantidade, mais tempo decorreu, o que remete para cronologias mais antigas.

As amostras de pregos de Cabeça de Vaiamonte têm mais produtos de corrosão magnéticos do que os de Torre de Palma, mais recentes, o que está de acordo com a cronologia do sítio de Cabeço de Vaiamonte, mais antigo do que o de Torre de Palma.

Os processos de corrosão dos pregos e os produtos formados nesses processos são semelhantes quer em Torre de Palma, quer em Cabeça de Vaiamonte evidenciando que os solos de enterramento dos dois sítios não alteraram muito os processos de corrosão, provavelmente por serem quimicamente semelhantes, dada a proximidade geográfica dos dois sítios. Os substratos metálicos eram constituídos essencialmente por ferrite ( $\alpha\text{-Fe}$ ). Contudo, o substrato metálico de pregos de Cabeça de Vaiamonte, uma vez exposto ao ar, oxida-se mais depressa do que o de pregos de Torre de Palma. Esta maior celeridade na oxidação pode refletir uma diferente tecnologia usada nos dois sítios e nas duas épocas (II Idade do Ferro e Período Romano) e pode dever-se a impurezas presentes no ferro. O recurso a outras técnicas analíticas, por exemplo, fluorescência de raios-X, poderia ajudar a elucidar melhor esta questão.

Os resultados obtidos evidenciam que as técnicas usadas constituem um contributo para a caracterização de objetos arqueológicos em ferro. No entanto, para os validar, é importante proceder à análise de um número mais significativo de peças de cada sítio arqueológico.

## 7. OBSERVAÇÕES FINAIS

O trabalho desenvolvido evidencia o contributo da informação físico-química fundamental para o conhecimento dos materiais a nível da sua tecnologia e da sua conservação. De facto, não são apenas as condições ambientais que podem, ou não, promover com maior ou menor celeridade a deterioração dos objetos de ferro da Idade do Ferro, mas também a sua constituição química, que contribui para a sua oxidação mais acelerada do que a dos objetos do período Romano. Recorde-se que os solos de enterramento não influenciaram de forma marcada a corrosão e que os processos de corrosão foram semelhantes para os pregos dos dois sítios. Assim a constituição química dos objetos arqueológicos deve ser tida em consideração na prioridade a estabelecer para a sua conservação e tratamento. No caso em questão, no âmbito de um plano de conservação e de tratamento, o espólio de ferro da Idade do Ferro deve ter prioridade relativamente ao do Período Romano, pois degrada-se mais rapidamente.

Em termos gerais, no armazenamento do espólio em ferro, deve-se criar condições para mitigar as causas de deterioração. Estas podem passar por medidas preventivas sem intervenção nos objetos, ou pela realização de tratamentos de conservação com vista à estabilização físico-química das peças. Após tratamento, é necessário acondicionar e armazenar os objetos em locais com condições que retardem ou parem a sua corrosão e deterioração, idealmente em ambientes com 18° C de temperatura e humidade relativa entre 15% a 35%. O presente trabalho constitui uma primeira abordagem e tentativa de sistematização das problemáticas da tecnologia de fabrico de objectos arqueológicos de ferro, das suas implicações e/ou interligações no processo de deterioração e conservação desse tipo de espólio.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio e sugestões do Prof. Doutor Carlos Fabião, e especialmente, os comentários e as sugestões da Dr.<sup>a</sup> Ana Ávila de Melo que contribuíram para dar um novo fôlego ao presente texto.

## BIBLIOGRAFIA

- ALARCÃO, J. (1988) – *Roman Portugal*. Warminster: Aris & Phillips Ltd. Vol. 1.
- ALMEIDA, F. (1972-1974) – Torre de Palma (Portugal): A basílica Paleocristã e Visigótica. *Archivo Español de Arqueología*. Madrid. 45-47, p. 103-112.
- ARRUDA, A. M., (1999-2000) – *Los fenícios en Portugal: Fenícios y mundo indígena en el centro y sur de Portugal*. Barcelona: Universitat Pompeu Fabra. (Cuadernos de Estudios Mediterráneos).
- ARRUDA, A. M. (2005) – O 1.º milénio a.n.e. no Centro e no Sul de Portugal: leituras possíveis no início de um novo século, *O Arqueólogo Português*. Lisboa. S. 4, 23, p. 9-156.
- ARRUDA, A. M. (2010) – Fenícios no território actualmente português e nada ficou como antes. In BANDERA ROMERO, M. L.; FERRER ALBELDA, E., coord. – *El Carambolo: 50 años de un tesoro*. Sevilla: Universidad de Sevilla, Secretariado de Publicaciones. p. 439-45.
- BALASUBRAMANIAM, R.; KUMAR, A. V. R.; DILLMANN, P. (2003) – Characterization of rust on ancient Indian iron. *Current Science*. 85:11, p. 1546-1555. [Em linha ] Disponível em (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09005241>).
- BARRIL VICENTE, M. (2007) – En los orígenes: la metalisteria prerromana. *Sautuola*. Santander. XIII, p. 59-78.
- BERTHOLON, R. (2000) – *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques: caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*. Paris: Université Paris I. (UFR d'art et d'archéologie).
- BERTHOLON, R.; RELIER, C., ed. (1990) – *La conservation en archéologie. Méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*. Paris: Maisson.
- BERROCAL-RANGEL, L. (1992) – *Los Pueblos Célticos del Suroeste de la Península Ibérica*. Madrid: Universidad Complutense. (Complutum Extra; 2).
- BOAVENTURA, R.; BANHA, C. (2006) – As ânforas da região de Monforte: Contributo para o conhecimento do comércio rural romano. *O Arqueólogo Português*. Lisboa. S. 4, 24, p. 369-399.
- BRAND, R. A (2008) – *WinNormos-for-Igor Mös-sbauer spectra fitting software, v. 2.0.*, Universität-GH-Duisburg. Starnberg: Wissel GmbH.
- BUDD, P.; TAYLOR, T. (1995) – The fairie smith meets the bronze industry: magic versus science in the interpretation of prehistoric metal-making. *World of Archaeology*. Vol. 27: 1, p. 133-143.
- BUSTAMANTE ÁLVAREZ, M.; PÉREZ MACÍAS, J. A.; MARTINS, A., (2008) – Sigillatas claras de Aljustrel: a crise do século II d.C. nas minas do Sudoeste Ibérico. *Revista Portuguesa de Arqueologia*. Lisboa. 11:1, p. 163-181.
- CHARLES, J. A. (1980) – The Coming of copper and copper-based alloys and iron. In WERTIME, T.; MUHLY, J., eds – *The Coming of iron Age*. Yale: University Press. p. 151-181.
- COSME, S. R.; MARTINS, C. M. B (2000) – Estudo analítico do espólio metalúrgico de aldeia nova/olival dos Telhões (Almedra, Vila Nova de Foz Côa). In JORGE, V. O., coord. ed. – *3.º congresso de Arqueologia Peninsular*. Porto: ADECAP – Associação para o Desenvolvimento da Arqueologia Peninsular. Vol. 9, p. 215-221
- COTTRELL, A. H. (1975) – *Introdução à metalurgia*. 3.ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. p. 810.
- CRONYN, J. M. (1990) – *The elements of archaeological conservation*. Londres: Routledge. p. 326.
- DE MAN, A. (2006) – Actividade metalúrgica na Casa de Cantaber. In *Actas III Simpósio sobre a Mineração e Metalurgia Históricas no Sudoeste Europeu*. Lisboa: Instituto Português do Património Arquitectónico; Fundação para a Ciência e Tecnologia. p. 141-151.
- DOMERGUE, C. (1987) – *Catalogue des mines et fonderies antiques de la Péninsule Iberique*. Madrid: Casa de Velazquez; Paris: Diffusion de Bocard. Tomo II.
- FABIÃO, J. C. (1996) – O povoado fortificado da Cabeça de Vaia Monte (Monforte). *A cidade – Revista Cultural de Portalegre*. Nova Série, 11, p. 35-84.

- FABIÃO, J. C. (1998) – *O mundo indígena e a sua Romanização na área céltica do território hoje Português*. Lisboa: Faculdade de Letras de Lisboa da Universidade de Lisboa. Tese de doutoramento em arqueologia, policopiado.
- GARCIA ROMERO, J. (2007) – La transformación del mineral. *Sautuola*. Santander. XIII, p. 81-98.
- GENER MORET, M. (2010) – Tecnologia de la metalurgia del hierro. In MONTERO, I. coord. – *Manual de Arqueometalurgia. Cursos de Formación Permanente para Arqueólogos, 1*. Madrid: Museo Arqueológico Regional de la Comunidad de Madrid; Sección de Arqueología de CDI de Madrid. p. 189-232.
- GÓMEZ, P. R. (1999) – *Obtención de metales en la Prehistoria de la Península Ibérica*, Oxford: B.A.R. p. 238. (BAR International Series; 755).
- HEALY, J. F. (1978) – *Mining and metallurgy in the Greek and ancient Roman world, Aspects of Greek and Roman Life*. London: Thames and Hudson. p. 316.
- HELENO, M. (1962) – A villa lusitano-romana de Torre de Palma (Monforte). *O Arqueólogo Português*. Lisboa. S. 2, 4, p. 313-338.
- HODGES, H. (1989) – *Artifacts an introduction to early materials and technology*. London: Duckworth. p. 251.
- LANCHA, J.; ANDRÉ, P. (2000) – *A villa de Torre de Palma*. Lisboa: Instituto Português de Museus. 2 vol. (Col. Corpus dos mosaicos Romanos de Portugal; II).
- LANGLEY, M. (2006) – Est in agris. A spatial analysis of roman villae in the region of Monforte, Alto Alentejo, Portugal. *Revista Portuguesa de Arqueologia*. Lisboa. 2, p. 317-328.
- LO SCHIAVO, F. (1991) – La Sardaigne et ses relations avec le Bronze final Atlantique, L'Age du Bronze Atlantique. In CEVILLOT, C.; COFFYN, A., dir. – *Actes du 1er Colloque du Parc Archéologique de Beynac*. Beynac-et-Cazenac: Association des Musées du Sarladais. P. 213-226.
- MACKINNON, M. (2000) – O papel dos animais na economia rural da Lusitânia romana: zooarqueologia de Torre de Palma. *A cidade – Revista Cultural de Portalegre*. Lisboa. 13-14, p. 129-140.
- MALONEY, S. (1999-2000) – As escavações da Universidade de Louiseville na *Villa de Torre de Palma*, Portugal 1983-2000: Alguns resultados preliminares. *A cidade – Revista Cultural de Portalegre*. Lisboa. 13-14, p. 105-120.
- MATOS, R. (2010) – *Estudos de datação de peças de ferro arqueológicas por técnicas espectroscópicas*, Lisboa: Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Dissertação de mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural, policopiado.
- MURAD, E.; JOHNSTON, J. H. (1987) – *Iron Oxides and Oxyhydroxides*. In LONG, G. J., ed. lit. – *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. New York: Plenum. 2, p. 507-582.
- NEFF, D.; DILLMANN, P.; BELLOT-GURLET; BERANGER, G. (2005) – Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science*. 47, p. 513-535. [Em linha] Disponível em (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X04001635>)
- OH, S. J.; COOK, D.C.; TOWNSEND, H. E. (1998) – Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interactions*. 112, p. 59-65.
- PLEINER, R. (1980) – Early iron metallurgy in Europe. In WERTIME, T. A.; MUHLY, J. D., eds. lts. – *The Coming of Iron Age*. Londres: Yale University Press. p. 375-415.
- REGUER, S.; NEFF, D.; REMAZEILLES, C.; GUILLMINOT, E.; NICOT, F.; PÉLÉ, C.; MEGUELATI, M.; MIRAMBET, F.; DILLMANN, P.; REFAIT, P.; HUET, N.; MIELCAREK, F.; REBIÈRE; BERTRAND, L. (2007) – Desalination of iron archaeological artefacts: understanding of chlorine removal mechanisms of the corrosion layers supported by characterisation techniques. In *Inovative investigation of metal artefacts, Interim meeting of the ICOM-CC Metal group, Amsterdam 17-21 September 2007*. Amsterdam: Rijksmuseum. 2, p. 60-68.
- ROVIRA LLORENS, S. (2007) – Arqueometria de la estructura metalográfica y del trabajo metalúrgico. *Sautuola*. Santander. XIII, p. 31-44.
- RUIZ-GÁLVEZ PRIEGO, M. (1993) – El occidente de la Península Ibérica, punto de encuentro entre el Mediterraneo y el Atlántico a fines de la Edad del Bronze. *Complutum*. 4, p. 41-68.
- RUIZ-GÁLVEZ PRIEGO, M. (1998) – *La Europa Atlántica en la Edad del Bronze*. Barcelona: Crítica.

- SAHEB, M.; NEFF, D.; DILLMANN, P.; MATTHIESEN, H. (2007) – Long term corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils. In *Inovative investigation of metal artefacts, Interim meeting of the ICOM-CC Metal group, Amsterdam 17-21 September 2007*. Amsterdam: Rijksmuseum. 2, p. 69-75.
- SCOTT, D. A.; EGGERT G. (2009) – *Iron and steel in art, Corrosion colorants and conservation*. Londres: Archetype Publications. p. 196.
- SELWYN, L. (2004) – *Metals and corrosion a handbook for the conservation professional*. Canada: Canadian Conservation Institute. p. 223
- SOARES, P.<sup>e</sup> J.; CURVO, P.<sup>e</sup> M.; LIMA, F. G. – Relação da vila de Monforte, e o seu termo pertencente ao Bispado de Elvas. In *Diccionario geographico de Portugal, Tomo XXIV Informação Paroquial n.º 179 (1175 a 1214)*. [Manuscrito]. 1758. Acessível no Arquivo Nacional Torre do Tombo, Lisboa, Portugal.
- TYLECOTE, R. F. (1976) – *A history of metallurgy*. Londres: The metals society.
- TYLECOTE, R. F. (1980) – Furnaces, crucibles, and slags. In WERTIME, T. A.; MUHLY, J. D., eds. lts. – *The Coming of Iron Age*. Londres: Yale University Press. p. 183-228.
- TYLECOTE, R. F.; MERKEL, J. F. (1985) – Experimental Smelting techniques: achievements and future, Furnaces and Smelting technology In CRADDOCK, P. T.; HUGHES, M. J., eds. lts. – *Furnaces and Smelting Technology in Antiquity*. Londres: British Museum Press. p. 3–20. (British Museum Occasional Paper; 48).
- TYLECOTE, R. F.; GILMOUR, B. J. J. (1986) – *The metallography of early ferrous edge tools and edged weapons*. Oxford: B.A.R. (BAR International Series; 155).
- VILAÇA, R.; CUNHA, E. (2005) – A roça do Casal do meio (Calhariz, Sesimbra): novos contributos. *Al-madan*. II série, 13, p. 48-57.
- VILAÇA, R. (2006) – Artefactos de ferro em contextos do Bronze Final do território português novos contributos e reavaliação dos dados. *Complutum*. Madrid. 17, p. 81-102.
- WAGNER, F. E.; KYEK, A. (2004) – Mössbauer spectroscopy in archaeology: Introduction and experimental considerations. *Hyperfine Interactions*. 154, p. 5–33.
- WALDBAUM, J. C. (1980) – The first archaeological appearance of Iron and the transition to the Iron Age. In WERTIME, T.; MUHLY, J., eds. – *The Coming of iron Age*. Yale: University Press. p. 69-98.