

# ARQUEOLOGIA EM PORTUGAL

150 anos



ASSOCIAÇÃO  
DOS ARQUEÓLOGOS  
PORTUGUESES  
1863-2013

Patrocinador oficial  
FUNDAÇÃO MILLENIUM BCP

Coordenação editorial: José Morais Arnaud, Andrea Martins, César Neves  
Design gráfico: Flatland Design

Produção: DPI Cromotipo – Oficina de Artes Gráficas, Lda.  
Tiragem: 400 exemplares  
Depósito Legal: 366919/13  
ISBN: 978-972-9451-52-2

Associação dos Arqueólogos Portugueses  
Lisboa, 2013

O conteúdo dos artigos é da inteira responsabilidade dos autores. Sendo assim a Associação dos Arqueólogos Portugueses declina qualquer responsabilidade por eventuais equívocos ou questões de ordem ética e legal.

Os desenhos da primeira e última páginas são, respectivamente, da autoria de Sara Cura e Carlos Boavida.

Patrocinador oficial



Apoio institucional



# CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DO Pb EM *GLANDES PLUMBEAE* DO ALTO DOS CACOS (ALMEIRIM)

Susana Sousa Gomes<sup>1</sup>, Pedro Valério<sup>1</sup>, Maria de Fátima Araújo<sup>\*</sup>, António M. Monge Soares<sup>1</sup>, Amílcar Guerra<sup>2</sup>

1. Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa

Estrada Nacional 10, km 139,7, 2695-066 Bobadela, LRS – Portugal

2. Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1600-214 Lisboa

\* faraujo@ctn.ist.utl.pt

## RESUMO

Durante a Época Romana, o chumbo foi utilizado em larga escala, nomeadamente para fins militares, como nos projecteis de chumbo para funda (*glandes plumbeae*). Neste trabalho apresenta-se um estudo preliminar sobre a caracterização elementar e isotópica do chumbo de 24 *glandes plumbeae*, de tipologias diversas, provenientes do Alto dos Cacos (Almeirim) e possivelmente associadas ao Exército Romano da Hispânia Ulterior. Os artefactos foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X e por espectrometria de massa com plasma acoplado por indução. A análise elementar permitiu identificar a presença de alguns elementos vestigiais numa matriz de chumbo. A composição isotópica do chumbo sugere a existência de dois grupos distintos, independentemente das tipologias dos artefactos.

## ABSTRACT

During Roman times, lead was widely used, namely for military weapons, like leaden sling projectiles (*glandes plumbeae*). This work presents a preliminary study of elemental and Pb isotope analysis of 24 *glandes plumbeae* with different typologies accidentally discovered at Alto dos Cacos (Almeirim) and possibly related to the Roman army from Hispania Ulterior. The artefacts were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and quadrupole based inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-QMS). The elemental analysis indicates some trace elements in the lead matrix. The lead isotope composition analyses distinguish two groups, regardless of typologies.

## INTRODUÇÃO

A exploração crescente da prata durante o período Orientalizante, devido à influência fenícia (Hunt-Ortiz, 2003), resultou na produção de grandes quantidades de chumbo o qual, durante a Época Romana, passou a ser utilizado em larga escala. A sua aplicação foi muito vasta, desde tubagens para o sistema hidráulico de cidades e *villas*, à união de elementos de estatuária ou arquitectónicos, bem como em pequenos artefactos como pesos, artigos de joalharia e ainda para fins militares, como nos projecteis de chumbo para funda, designados em latim por *glandes plumbeae*. Guerra (1987) refere que, com base no testemunho de muitos escritores gregos, os projecteis de chumbo

para funda já eram utilizados na Grécia e no Oriente, o que também é atestado em obras de arte através de representações de fundibulários. Manufacturadas em moldes, caracterizam-se por dimensões reduzidas e de pequena resistência ao ar, tornando-se de difícil visibilidade em voo quando projectadas pela funda. Esta arma de arremesso de fácil manufactura, baixo custo, simples e letal é considerada a mais antiga da Humanidade a seguir à lança, sendo ainda utilizada nos dias de hoje (Dohrenwend, 2002).

A determinação das fontes do chumbo reveste-se da maior importância na identificação de rotas comerciais, em particular, as que se referem ao Império Romano (Craddock, 1995). Estudos de proveniência baseados na composição química revelaram ser difi-

cil estabelecer uma relação directa entre o minério e o artefacto, uma vez que ocorrem variações mineralógicas e químicas dentro de um mesmo depósito de minério. Para além disso, pode ocorrer alteração nos teores dos elementos vestigiais como consequência do processo metalúrgico de transformação do minério em metal (Vlad *et al.*, 2011). Contudo, no que se refere à composição isotópica do Pb, esta depende apenas da idade geológica do depósito de minério, não ocorrendo fraccionamento isotópico durante as diversas etapas metalúrgicas, possibilitando assim a sua utilização em estudos de proveniência de artefactos metálicos. Os estudos de proveniência com os isótopos do Pb baseiam-se nas diferentes proporções dos quatro isótopos estáveis  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  e  $^{204}\text{Pb}$  presentes nos minérios utilizados como matérias primas e que se encontram relacionados com a sua história geológica. Tal facto permite caracterizar geograficamente as fontes do metal de acordo com o padrão isotópico do Pb (Hauptmann, 2007; Stos-Gale, 2001). Neste trabalho estudou-se um conjunto de 24 *glandes plumbeae* de diversas tipologias possivelmente associadas ao Exército Romano, descoberto acidentalmente no Alto dos Cacos, Almeirim, através de um detector de metais, peças que integram um conjunto mais amplo, já sumariamente dado a conhecer (Pimenta *et al.* 2012; Guerra & Pimenta, 2013). Este tipo de vestígios encontra-se verosimilmente ligado às movimentações militares registadas na Hispânia Ulterior, muito provavelmente em período tardo-republicano, com especial incidência no período das Guerras Sertorianas (80-72 a. C.) ou das Guerras Civis entre Pompeio e César, que decorrem entre 49 e 45 a. C. (Guerra, 1987). Realizou-se análise elementar superficial semi-quantitativa (dada a existência de uma camada de corrosão) e isotópica do Pb. Os resultados sugerem a formação de dois grupos distintos, independentemente das tipologias dos artefactos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Conjunto artefactual

O conjunto de artefactos de chumbo estudados é constituído por 24 *glandes plumbeae* com diversas tipologias e processos de fabrico (moldagem e placa batida). De acordo com a nomenclatura utilizada por Guerra (1987), num estudo sobre projecteis para funda de chumbo na Lomba do Canho, estas glandes (Figura 1) podem ser classificadas da seguinte

forma (Ferreira & Sequeira, 2011): oblonga, bitroncónica, bicónica e oliviforme (uma única).

### 2.2 Metodologia analítica

A caracterização química elementar consistiu na análise não invasiva dos artefactos de chumbo por espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias (EDXRF), recorrendo a um espectrómetro KEVEX 771 (Araújo *et al.*, 1993) (Tabela 1). A determinação das razões isotópicas do Pb foi realizada num espectrómetro de massa de quadrupolo simples com plasma acoplado por indução (ICP-QMS) Elan DRC-e, PerkinElmer Sciex, *Axial Field Technology* (Tabela 2).

Para a calibração das razões isotópicas do Pb foi utilizado o material de referência certificado NIST 981 (*Common Lead Isotopic Standard*) do *National Institute of Standards and Technology* de composição isotópica:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,9371$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,9146$ ; e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,1681$ .

A preparação analítica consistiu na remoção da camada de corrosão das glandes com a ajuda de uma broca HSS DIN 338 com 1,5 mm de diâmetro, sendo em seguida retirado de cada uma, cerca de 5 mg de chumbo metálico, do interior não corroído. Em seguida, procedeu-se à dissolução do chumbo metálico em 10 ml de  $\text{HNO}_3$  a 20% bidestilado, num banho de ultra-sons a 35 °C durante 1 h, seguido de diluição de modo a que o valor total de sólidos dissolvidos a ser introduzido no nebulizador fosse inferior a 1 g/l.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise elementar não invasiva por EDXRF do conjunto das 24 glandes permitiu determinar que estas são constituídas maioritariamente por chumbo e identificar a presença de alguns outros elementos como Fe, Cu, Zn, Ag, Ba, Cd, Sn e Sb com teores baixos, mais ou menos variáveis. No entanto, os resultados obtidos na análise por EDXRF referem-se a uma camada muito superficial que se encontra muito alterada e que, em artefactos arqueológicos, apresenta normalmente materiais de solo agregados, resultando na presença de teores significativos e variáveis de Fe (Valério *et al.*, 2006), o que se verifica também nestes artefactos. Para além disto, a presença de outros elementos na camada superficial é igualmente influenciada por processos de alteração ocorridos durante o período de enterramento. Por exemplo, o Sn pode apresentar teores 4 a 5 vezes su-

periores à superfície, no caso de artefactos de bronze (Valério *et al.*, 2007). Tal facto pode explicar, pelo menos em parte, a notória variabilidade dos teores de Sn nos 24 artefactos de chumbo, variando entre <0,02 e, aproximadamente, os 4% (Figura 2).

Os resultados da composição isotópica do Pb ( $^{206}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}/^{206}\text{Pb}$ ) por ICP-QMS dos projectos de chumbo estão apresentados na Fig. 3 assinando-se as diferentes formas/tipologias.

A composição isotópica do Pb parece indicar a existência de dois grupos distintos, apesar do erro associado aos valores de desvio padrão obtidos. O grupo I é composto por glandes oblongas, bitroncocónicas e bicónicas, cujas razões isotópicas variam entre os seguintes valores:

- $^{206}/^{204}\text{Pb}$  entre 18,3420 e 18,5476;
- $^{208}/^{206}\text{Pb}$  entre 2,0792 e 2,1077;
- $^{207}/^{206}\text{Pb}$  entre 0,8451 e 0,8504.

O grupo II, constituído pelas glandes oblongas, bicónicas e oliviforme, apresenta a seguinte assinatura isotópica:

- $^{206}/^{204}\text{Pb}$  entre 18,1025 e 18,2198;
- $^{208}/^{206}\text{Pb}$  entre 2,0929 e 2,1036;
- $^{207}/^{206}\text{Pb}$  entre 0,8542 e 0,8581.

Salienta-se que o grupo II é composto apenas por artefactos que, aparentemente, apresentam teores mais reduzidos de estanho.

Dada a diversidade de tipologias e de processos de fabrico das glandes, procurou-se estabelecer alguma correlação entre essas características e as razões isotópicas de Pb, dado que poderiam ser indicativas de uma origem comum. Contudo, não foi possível associar grupos com assinatura isotópica distinta à tipologia e/ou processo de fabrico. Assim, a diversidade observada pode sugerir uma produção metalúrgica dinâmica e diferenciada, sugerindo que as glandes dos grupos I e II terão sido fabricadas com materiais de origens distintas.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado no âmbito do projecto Metalurgia Primitiva no Território Português – Earlymetal (PTDC/HIS-ARQ/110442/2008) financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). A primeira autora agradece à FCT a bolsa de doutoramento concedida (SFRH/BD/88002/2012). Os autores gostariam ainda de agradecer aos arqueólogos João Pimenta e João Sequeira a disponibilização dos artefactos para este estudo.

## BIBLIOGRAFIA

ARAÚJO, Maria F.; ALVES, Luis C.; CABRAL, João M. P. (1993) – Comparison of EDXRF and PIXE in the analysis of ancient gold coins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B75, pp. 450–453.

CRADDOCK, Paul T. (1995) – *Early metal mining and production*. Cambridge: The University Press. 363 p.

DOHRENWEND, Robert E. (2002) – The Sling – Forgotten Firepower of Antiquity. *Journal of Asian Martial Arts*. 11:2, pp. 29 – 49.

FERREIRA, Ana F. & SEQUEIRA, João (2011) – *As glandes de chumbo romanas do Alto dos Cacos, em Almeirim*. Trabalho para a unidade curricular de Arqueologia Militar, FC-SH – Universidade Nova de Lisboa, 28 p

GUERRA, Amílcar (1987) – Acerca dos projectos para fundação da Lomba do Canho (Arganil). *O Arqueólogo Português*. Lisboa. Série IV. 5, pp. 161-177.

GUERRA, Amílcar & PIMENTA, João (2013) – Os projectos de fundação de Monte dos Castelinhos e a dispersão destes materiais no território português. *Monte do Castelinho (Castanheira do Ribatejo), Vila Franca de Xira e a conquista romana do Vale do Tejo*. Vila Franca de Xira / Lisboa: Câmara Municipal / Museu Nacional de Arqueologia, p. 47-58.

HAUPTMANN, Andreas (2007) – *The Archaeometallurgy of Copper – Evidence from Faynan, Jordan*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 338p.

HUNT-ORTIZ, Mark A. (2003) – *Prehistoric mining and metallurgy in south west Iberian Peninsula*. Oxford: Archaeopress. 418 p.

PIMENTA, João; HENRIQUES, Eurico; MENDES, Henrique (2012) – *O acampamento romano do Alto dos Cacos*. Almeirim: Associação de Defesa do Património Histórico e Cultural do Concelho de Almeirim.

STOS-GALE, Sophie (2001) – The Development of Spanish Metallurgy and Copper Circulation in Prehistoric Southern Spain. *IIn: III Congresso Nacional de Arqueometria*, Eds. B.M. Gomez Tubio, M.A. Respalda and M. Luisa Padro Rodriguez. Secretariado de Publicaciones Universidad de Sevilla, pp. 445-456.

VALÉRIO, Pedro; ARAÚJO, Maria F.; SENNA-MARTINEZ, João C.; VAZ, João L. I. (2006) – Caracterização química de produções metalúrgicas do Castro da Senhora da Guia de Baiões (Bronze Final). *O Arqueólogo Português*. Lisboa. Série IV. 24, pp. 289-319.

VALÉRIO, Pedro; ARAÚJO, Maria F.; CANHA, Alexandre (2007) – EDXRF and micro-EDXRF studies of Late Bronze Age metallurgical productions from Canedotes (Portugal). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 263, pp. 477–482.

VLAD, A.-M.; NICULESCU, G.; VILLA, I.; KASPER, H.U.; CHIARIAC, C.; SÂRGIE, I. (2011) – The origin of lead Archaeological artifacts using mass spectrometry analysis. *Archaeology Ethnology & Anthropology of Eurasia*. 39:1, pp. 50-55.

Tabela 1 –Condições instrumentais de análise por EDXRF.

Alvo secundário	Diferença de potencial (kV)	Intensidade de corrente (mA)	Tempo de aquisição (s)
Ag	35,0	0,5	200
Gd	57,0	2,0	200

Tabela 2 –Condições instrumentais de análise por ICP-QMS.

Potência RF	1100 W
Fluxo do Argon	
Plasma	15 l/min
Nebulizador	0,80 l/min
<i>Dwell time</i>	
<sup>208</sup> Pb	10
<sup>207</sup> Pb	20
<sup>206</sup> Pb	20
<sup>204</sup> Pb	50
<i>Sweeps</i>	400
<i>Scan mode</i>	<i>Peak hopping</i>

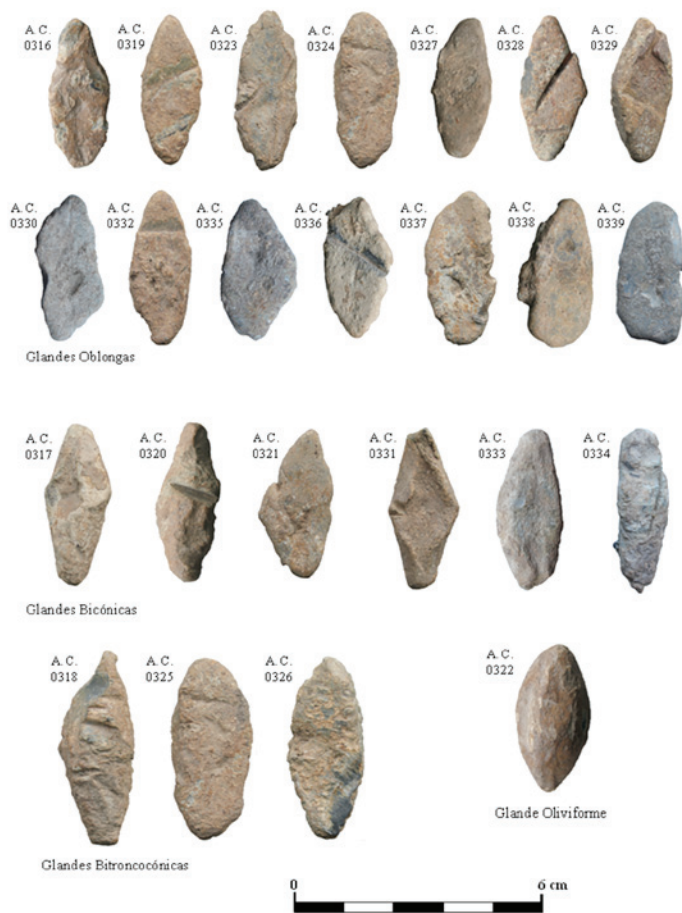


Figura 1– Projécteis de chumbo para funda (*glandes plumbeae*), provenientes do Alto dos Cacos (Almeirim), agrupados segundo a sua tipologia.

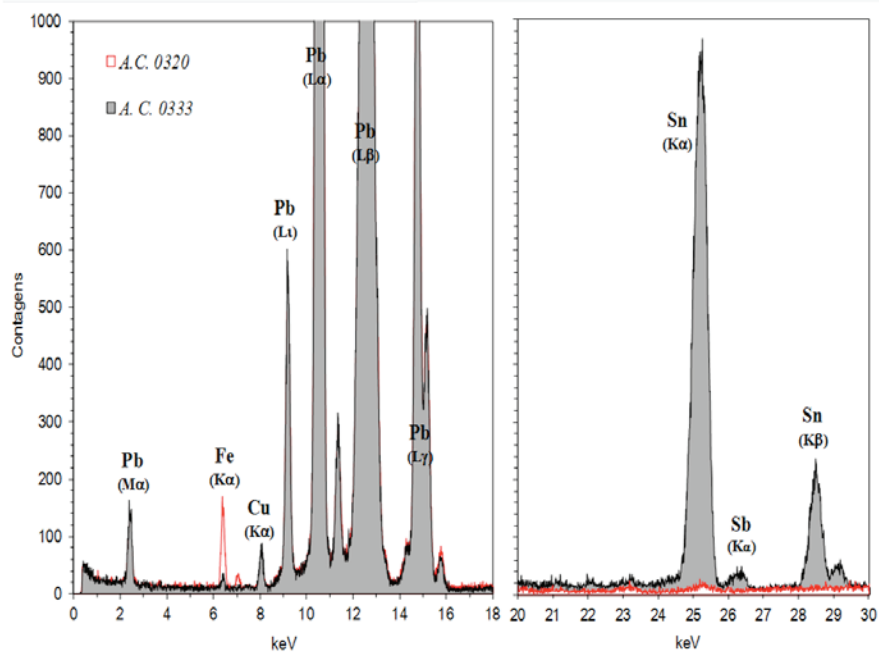


Figura 2 – Espectros por EDXRF da camada superficial dos projectéis de chumbo A.C. 0320 e A.C. 0333 (Intensidade máxima picos: PbLa = 12334; PbLb = 13128 contagens).

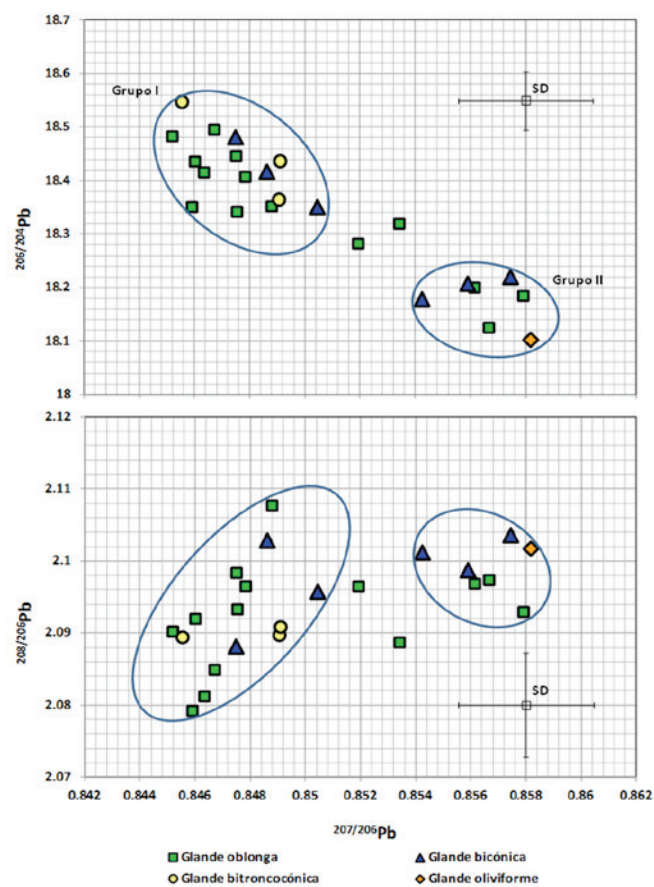
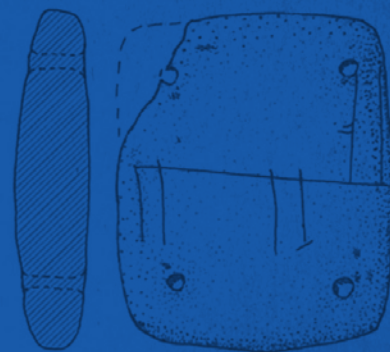
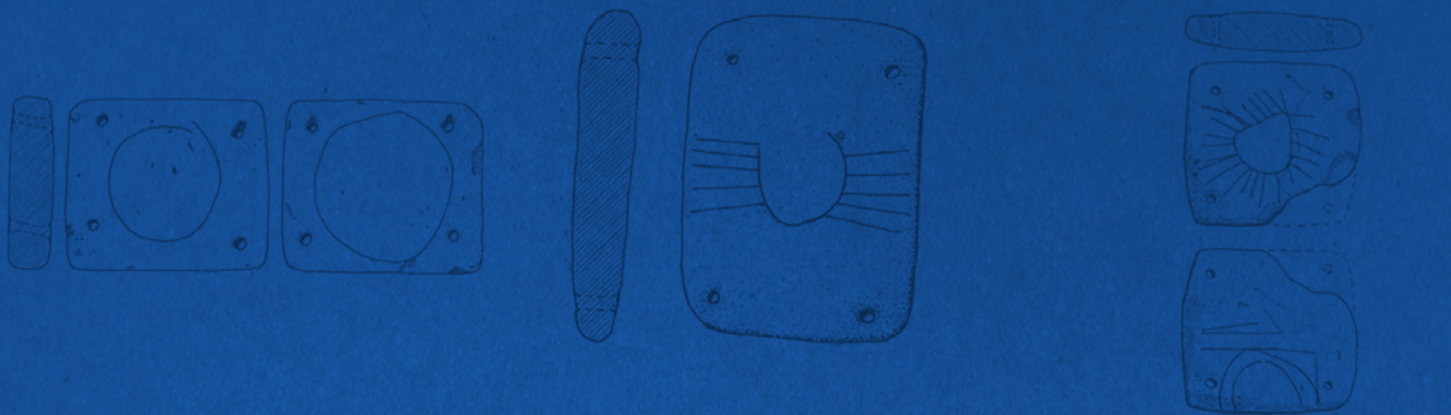


Figura 3 – Representação gráfica das razão isotópicas do chumbo  $^{206}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}/^{206}\text{Pb}$  para os projectéis de chumbo para funda.

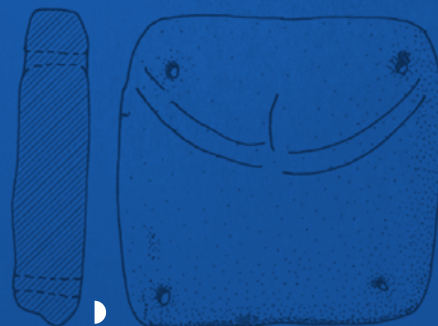


**AAP**  
ASSOCIAÇÃO  
DOS ARQUEÓLOGOS  
PORTUGUESES

Patrocinador oficial



Apoio institucional



FUNDAÇÃO  
**Millennium**  
bcp

**BNP**  
BIBLIOTECA  
NACIONAL  
DE PORTUGAL

 GOVERNO DE  
PORTUGAL

  
Parques de Sintra  
Monte da Lua