

# 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



# ESTUDO DAS EVIDÊNCIAS DE PRODUÇÃO METALÚRGICA NO OUTEIRO REDONDO (SESIMBRA)

Filipa Pereira<sup>1,2\*</sup> / Maria João Furtado<sup>1,2</sup> / António M. Monge Soares / Maria Fátima Araújo<sup>2</sup> / Rui J.C. Silva<sup>1</sup> / João Luís Cardoso<sup>3</sup>

1. CENIMAT/I3N, Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal;

2. Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Estrada Nacional 10, ao km 139,7, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal;

3. Universidade Aberta, Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras (Câmara Municipal de Oeiras), Rua Silva Porto, 16, Funchalinho, 2825-834 Trafaria, Portugal.

\* Autor Correspondente: fsp@campus.fct.unl.pt; fpereira@ctn.ist.utl.pt; filipa.peralta@gmail.com (tel.: +351 212 948 562; fax: +351 212 948 558)

## RESUMO

O Outeiro Redondo (Sesimbra) é um sítio arqueológico importante da Estremadura Portuguesa, predominantemente ocupado durante o Calcolítico Pleno/Final (segunda metade do III Milénio a.C.). Este estudo foca-se na caracterização elementar e microestrutural de 12 artefactos em liga de cobre e de um fragmento de cadinho provenientes deste sítio, contribuindo assim para o conhecimento da metalurgia primitiva naquela região. A metodologia aplicada consistiu em espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias, microscopia óptica, microscopia electrónica de varrimento com microanálise de raios-X e microdureza Vickers. O arsénio está presente em todos os fragmentos metálicos, quer como impureza (<2 wt%), quer como elemento de liga (>2 wt%), os quais apresentam constituintes microestruturais característicos de diversos processos termomecânicos. O cadinho mostra evidências de uso em operações metalúrgicas de redução de minérios.

## ABSTRACT

The pre-historic settlement of Outeiro Redondo located near Sesimbra is an important archaeological site of the Portuguese Estremadura region, predominantly occupied during the Full/Late Chalcolithic period (second half of the 3<sup>rd</sup> millennium B.C.). The present study focuses on the elemental and microstructural characterization of a group of 12 copper-based artefacts and a crucible fragment recovered from this settlement, contributing to the understanding of the Chalcolithic metallurgy in this geographic area. The applied methodology consisted of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, optical microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometry and Vickers microhardness. Arsenic is present in all the metallic fragments, – whether as impurity (<2 wt%), or as an alloying element (>2 wt%) – which exhibit microstructural features characteristic of several thermomechanical processes. The crucible shows evidence of use in metallurgical operations, namely smelting.

## 1. INTRODUÇÃO

O povoado fortificado do Outeiro Redondo (OR) localiza-se próximo da vila de Sesimbra, sede do concelho do mesmo nome. Situa-se na região da Estremadura Portuguesa, e por ser um povoado

com ocupação calcolítica, da segunda metade do III Milénio a.C. (Cardoso, 2010; Cardoso, Soares e Martins, 2010/11), torna-se importante no estudo da metalurgia deste período, tal como outros grandes povoados (Vila Nova de S. Pedro, Leceia, Zambujal) também com evidências de produção de

metal nesta região (Müller e Soares, 2008; Soares e Cabral, 1993; Soares & *alii*, 1996) (Figura 1).

Das escavações arqueológicas efectuadas no OR foi recuperada uma diversificada colecção metalúrgica, consistindo num fragmento de cadinho com vestígios de uso e em doze fragmentos de artefactos metálicos, que se agrupam em várias tipologias, embora maioritariamente utensílios como anzóis, serras, uma espátula e um punção (Cardoso, 2010).

O uso intencional ou não de arsénio para fabricar uma liga mais dura (Rovira, 2004), assim como a eventual relação entre tipologia e conteúdo em arsénio (Müller e Soares, 2008, Müller e Pernicka, 2009; Pereira & *alii*, 2013) são questões em que o estudo deste tipo de colecção pode ser útil e assim contribuir para a caracterização da produção metalúrgica durante o Calcolítico nesta área.

## 2. COLECÇÃO METÁLICA

Dos 12 artefactos do conjunto (Figura 2), apenas 2 parecem estar completos (um punção e um anzol, OR02 e OR05, respectivamente). As tipologias reconhecíveis são maioritariamente de cariz utilitário (serras, anzóis, punção, espátula). Para além dos artefactos metálicos, no conjunto consta também um fragmento de cadinho (Figura 2).

## 3. METODOLOGIA

Amostraram-se por corte os fragmentos dos artefactos metálicos com tipologia determinada, montando-se de seguida em resina epóxida (5 casos), ou efectuou-se a remoção superficial da camada de produtos de corrosão numa pequena área, no caso de artefactos inteiros ou indeterminados (7 casos). Quanto ao fragmento de cadinho, foi amostrada uma zona com escória aderente tendo-se montado a amostra também em resina. Em todos os casos, o polimento final foi dado com pasta de diamante de 1/4 µm de granulometria. Todos os artefactos foram inicialmente analisados por espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias (EDXRF). Os artefactos metálicos, depois de polidos nas áreas amostradas, foram ainda analisados por micro-espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias (micro-EDXRF) para a determinação da composição elementar e depois observados no microscópio óptico (OM) para a caracterização da sua microestrutura, com obser-

vações em campo claro (BF), campo escuro (DF) e sob luz polarizada (PL). As áreas polidas foram contrastadas com uma solução de cloreto férrico (e observadas em BF). Sete amostras foram também analisadas por microscopia electrónica de varrimento acoplada a microanálise de raios-X (SEM-EDS). As medidas de microdureza Vickers foram efectuadas aplicando uma força de 0,2 Kgf (HV<sub>0,2</sub>) durante 10 s num equipamento Zwick-Roell Indentec ZHVµ. Os pormenores relativos à preparação de amostras, bem como aos equipamentos, técnicas e procedimentos analíticos foram anteriormente descritos (Figueiredo & *alii*, 2007; Pereira & *alii*, 2013).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Composição de liga

Quanto ao cadinho, verificou-se por EDXRF que o bordo interior era o mais rico em cobre e arsénio (em ambas as faces do cadinho foram também detectados outros elementos como Fe, Ca, Rb e Sr, constituintes da argila em que foi manufacturado). Os resultados obtidos por micro-EDXRF indicam que os artefactos metálicos são de cobre com arsénio (entre 0,82 wt.% e 4,61 wt.%). O arsénio pode ser considerado como elemento de liga acima dos 2 wt.%, o que acontece claramente para 4 dos artefactos, podendo ser uma impureza nos restantes. O teor em ferro foi sempre inferior ao limite de quantificação (< 0,05 wt.%), com excepção no artefacto OR11, este com 0,09 wt.% Fe (Figura 3).

As serras são o tipo de utensílio em que existe maior variabilidade nos teores de arsénio: de 0,8 a 4,6 wt.%, enquanto os anzóis têm uma composição mais regular: ~2,65 (±0,21) wt.% As. Os 2 restantes artefactos com tipologia definida (um punção e uma espátula), têm teores de arsénio que se aproximam dos 2 wt.%.

### 4.2. Caracterização Microestrutural

As principais características microestruturais destes artefactos são as maclas de recozimento e as bandas de segregação (Figura 4, esquerda), indicando que foram sujeitos a ciclos termomecânicos de martelagem e recozimento. Em cinco artefactos (uma serra, um punção, uma espátula e dois indeterminados) foram ainda observadas bandas de deformação (Figura 4, direita), o que reflecte a aplicação de um tratamento final de forjagem (i.e., acabamentos sem posterior recozimento). Apenas o artefacto OR09,

de tipologia indeterminada, e cujo teor de As é inferior a 1 wt.%, apresenta uma microestrutura que evidencia ser de um material vazado, sem processamentos adicionais (Figura 4).

Em duas serras (OR07 e OR10) e um anzol (OR14), com teores de arsénio entre 1,0 e 2,5 wt.%, foram observados claros alinhamentos de inclusões vermelhas (sob iluminação DF ou PL). Estas foram identificadas por SEM-EDS como óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), decorrente de uma decomposição eutética em sistemas Cu-O. Este eutético aparece como uma rede interdendrítica de inclusões de óxidos na matriz de  $\alpha$ -Cu (Figura 5). O trabalho mecânico (como a forjagem) contribui para fragmentar essas inclusões e dispersá-las na matriz (Figura 5).

Embora em artefactos com teores de arsénio mais elevados se observe geralmente uma diminuição ou total ausência dos óxidos de cobre devido às propriedades desoxidantes do arsénio (Hook & *alii*, 1991), nos 3 casos mencionados o teor de arsénio e/ou o trabalho mecânico não foram suficientes para, respectivamente, reduzir ou dispersar significativamente essas inclusões.

Foi observada a presença de uma fase azul-acinzentada ao longo dos limites de grão  $\alpha$ -Cu (sob iluminação BF, DF e PL no OM). Esta fase foi identificada por SEM-EDS como  $\text{Cu}_3\text{As}$  ( $\gamma$ ) (Figura 6). A sua formação é atribuída a um fenómeno da segregação inversa, muito comum nos cobres arsenicais (Craddock, 1995) (Figura 6).

Os fragmentos de cadinho observados por OM e SEM-EDS foram caracterizados como apresentando uma matriz de silicatos. A escória aderente continha nódulos metálicos de Cu+As, para além de óxidos e carbonatos de cobre. Estes vestígios indiciam que este cadinho poderá ter sido usado num processo de redução, para extracção do cobre do minério.

#### 4.3. Medidas de microdureza Vickers (HV)

Contraopondo os teores de arsénio com os valores de microdureza obtidas (Figura 7), verifica-se que há uma tendência para um aumento da dureza com o teor de arsénio na liga, porém outros factores têm que ser tomados em conta, como o efeito do trabalho termomecânico na microestrutura. Os valores de microdureza medidos nas zonas mais centrais foram, na sua maioria, inferiores aos obtidos nas

zonas periféricas e/ou de gume, estas últimas com maior trabalho mecânico e um consequente aumento de dureza. O artefacto OR08, apesar de apresentar maior teor em As, provavelmente terá sido sujeito a menor trabalho termomecânico, pelo que não reflete essa tendência (Figura 7).

## 5. CONCLUSÕES

A colecção do OR apresenta uma liga com grande variabilidade nos teores de arsénio presentes na liga (0,8 wt.% < As < 4,2 wt.%). O reduzido número de artefactos com tipologia identificada não permite observar alguma tendência na utilização da liga de cobre com arsénio (As > 2 wt.%). No entanto observa-se uma tendência da utilização de ligas de cobre com arsénio e os tratamentos termomecânicos efectuados: os artefactos com uma forjagem final apresentam teores de As > 2 wt.%, o que indicia uma intenção em aproveitar a maior capacidade de endurecimento destas ligas por deformação plástica, especialmente nas zonas de gume (verificado pela sua maior dureza). Esta observação está em concordância com os resultados obtidos para os artefactos de Vila Nova de São Pedro, Azambuja (Pereira & *alii*, 2013). Outros constituintes microestruturais, como as segregações típicas do sistema Cu-As (fase  $\gamma$ , mais rica em As), e a presença de inclusões de óxidos de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), mais ou menos dispersos na matriz metálica, são traços comuns aos artefactos destas povoações.

Estes resultados sugerem que, apesar do aparente domínio dos processos termomecânicos no fabrico destes artefactos, não havia ainda um aproveitamento claro e controlado do efeito do teor de As na optimização das propriedades destas ligas.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi efectuado no âmbito do projecto Metalurgia Primitiva no Território Português – EarlyMetal (PTDC/HIS-ARQ/110442/2008) financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). O CENIMAT/I3N agradece à FCT o financiamento através do Projecto Estratégico – LA 25 – 2013-2014 (PEst-C/CTM/LA0025/2013). A primeira autora agradece também a bolsa de doutoramento (SFRH/BD/78107/2011).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARDOSO, João Luís (2010) – O povoado calcolítico fortificado do Outeiro Redondo (Sesimbra): Resultados das escavações efectuadas em 2005, In GONÇALVES, Victor; SOUSA, Ana Catarina, eds. – *Transformação e Mudança no Centro e Sul de Portugal: o quarto e o terceiro milénios a.n.e.* Cascais: Câmara Municipal de Cascais, pp. 97-129.

CARDOSO, João Luís, SOARES, António M.M., MARTINS, José M.M. (2010/2011) – Fases de ocupação e cronologia absoluta da fortificação calcolítica do Outeiro Redondo (Sesimbra). *Estudos Arqueológicos de Oeiras*. Oeiras: Câmara Municipal de Oeiras. 18, pp. 553-78.

CRADDOCK, Paul T. (1995) – *Early metal mining and production*. Cambridge: University Press, pp. 284-292.

FIGUEIREDO, Elin, VALÉRIO, Pedro, ARAÚJO, Maria Fátima & SENNA-MARTINEZ, João Carlos (2007) – Micro-EDXRF surface analysis of a bronze spear head: Lead content in metal and corrosion layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 580, pp. 725-727.

MÜLLER, Roland, SOARES, António M.M. (2008) – Traces of Early Copper Production at the Chalcolithic Fortification of Vila Nova de São Pedro (Azambuja, Portugal). *Madrider Mitteilungen*. Wiesbaden. 49, pp. 94-114.

MÜLLER, Roland, PERNICKA, Ernst (2009) – Chemical analyses in archaeometallurgy: a view on the Iberian Peninsula. In KIENLIN, Tobias L.; ROBERTS, Ben, eds. – *Metals and Society: Studies in honour of Barbara S. Ottaway*. Bonn: Verlag Dr. Rudolf Habelt GMBH, pp. 296-306.

PEREIRA, Filipa, SILVA, Rui J.C., SOARES, António M.M., ARAÚJO, Maria Fátima (2013) – The role of arsenic in Chalcolithic copper artefacts: insights from Vila Nova de São Pedro (Portugal). *Journal of Archaeological Science*. 40, pp. 2045-2056.

SOARES, António M.M., CABRAL, João M.P. (1993) – Cronologia absoluta para o Calcólítico da Estremadura e do Sul de Portugal. In *Actas do 1.º Congresso de Arqueologia Peninsular, Actas. Trabalhos de Antropologia e Etnologia*. Porto. 33: 3-4, p. 217-235.

SOARES, António M.M., ARAÚJO, Maria Fátima, ALVES, Luís, FERRAZ, M. T. (1996) – Vestígios metalúrgicos em contextos calcolíticos e da Idade do Bronze no Sul de Portugal. In *Miscellanea em Homenagem ao Professor Bairrão Oleiro*. Lisboa: Edições Colibri, p. 553-579.

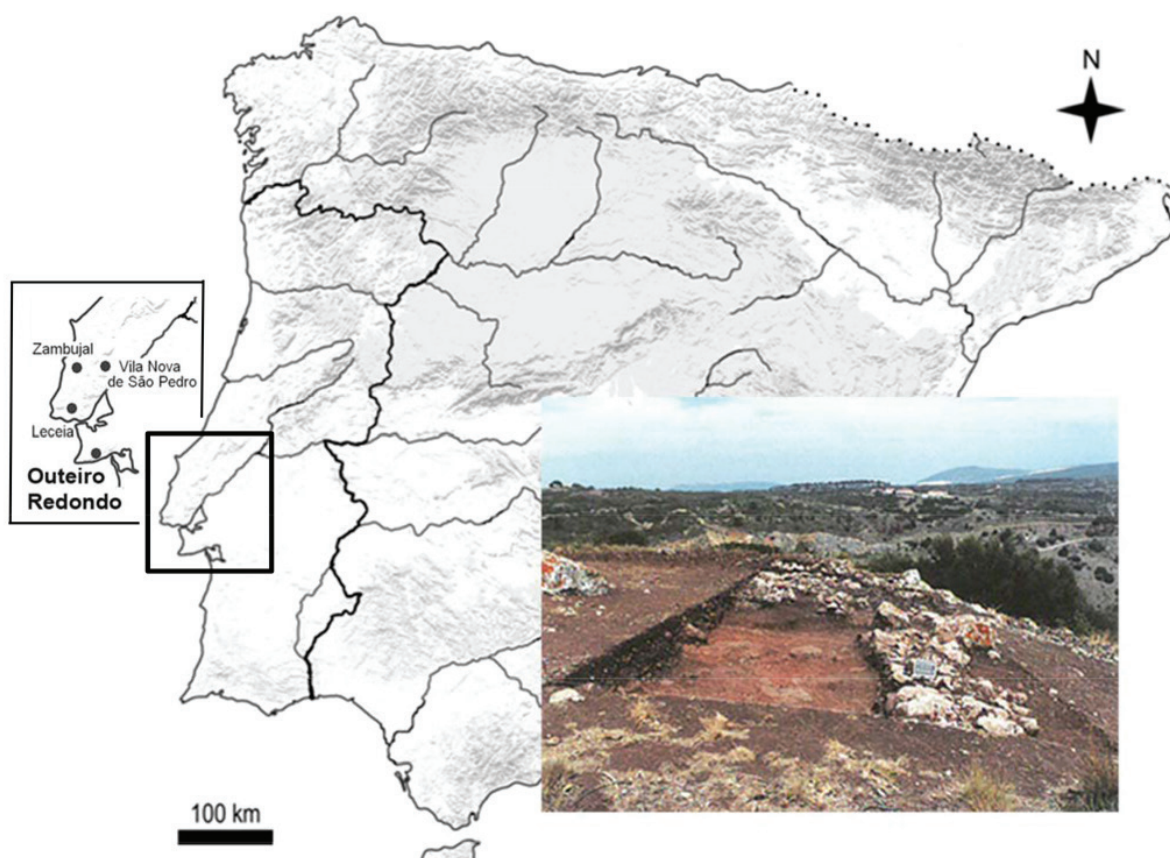
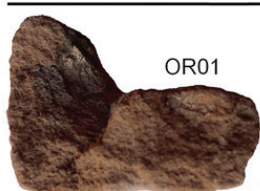
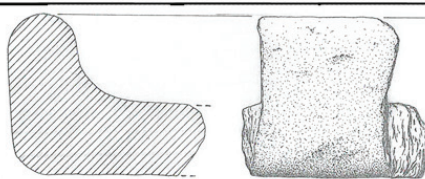


Figura 1 – Localização dos povoados pré-históricos do Outeiro Redondo (Sesimbra), Vila Nova de São Pedro (Azambuja), Leceia (Oeiras) e Zambujal (Torres Vedras). Vista geral do Outeiro Redondo.

## Cadinho



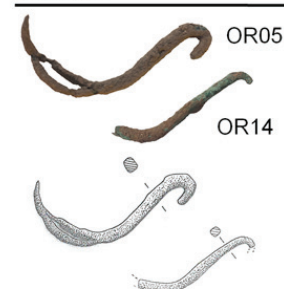
OR01



2 cm



## Anzóis



OR05

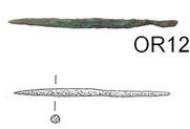
OR14

## Espátula



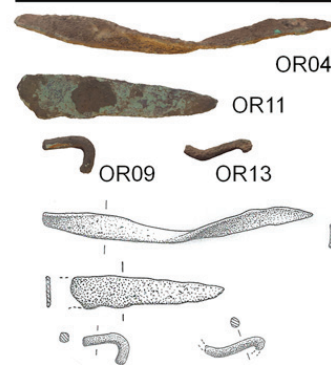
OR06

## Punção



OR12

## Indeterminados



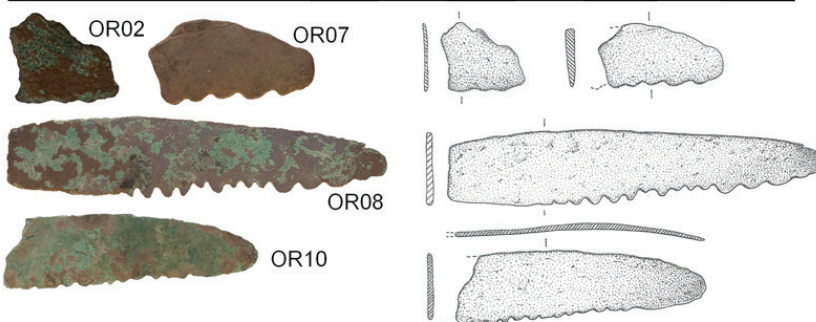
OR04

OR11

OR09

OR13

## Lâminas de serra



OR02

OR07

OR08

OR10

Figura 2 – Conjunto de artefactos recolhidos no povoado do Outeiro Redondo.

Tipologia	Ref <sup>a</sup> do artefacto	Teores Elementares (wt.%)			Zonamento	Fases presentes	Inclusões Cu-O	Microdurezas HV2,0		Sequência Operacional							
		Cu	As	Fe				Centro	Periferia/Gume								
Serras	OR02*	99,2	0,8	<0,05	P	α	P	45	67	V+(F+R)							
	OR07*	98,3	1,9	<0,05	P	α	P†	99	111	V+(F+R)							
	OR08	95,4	4,6	<0,05	P	α; γ-As	P	87	100	V+(F+R)+FF							
	OR10*	98,7	1,0	<0,05	P	α	P†	98	109	V+(F+R)							
Espátula	OR06*	98,3	1,7	<0,05	P	α	P	93	109	V+(F+R)							
		<0,05															
Punção	OR12	97,8	2,1	<0,05	P	α	-	-	-	V+(F+R)+FF							
Anzóis	OR05	96,5	2,8	<0,05	P	α	-	-	-	V+(F+R)							
		97,5	2,5	<0,05							P	α	P†	114	128	V+(F+R)+FF	
Indeterminados	OR04	97,4	2,6	<0,05	P	α	P	-	-	-	V+(F+R)+FF						
		99,2	0,8	<0,05								-	α; γ-As?	-	-	V?	
		98,1	1,9	0,09								P	α	-	-	-	V+(F+R)+FF
		98,6	1,4	<0,05								P	α	P	-	-	V+(F+R)

Figura 3 – Tabela de composições elementares e características microestruturais dos artefactos do OR. (P: Presente; V: Vazamento; F: Forjagem; R: Recozimento; FF: Forjagem Final; †: grande quantidade). Microdurezas Vickers: HV<sub>0,2</sub>; 10 s. \*amostras de artefactos montadas em resina.

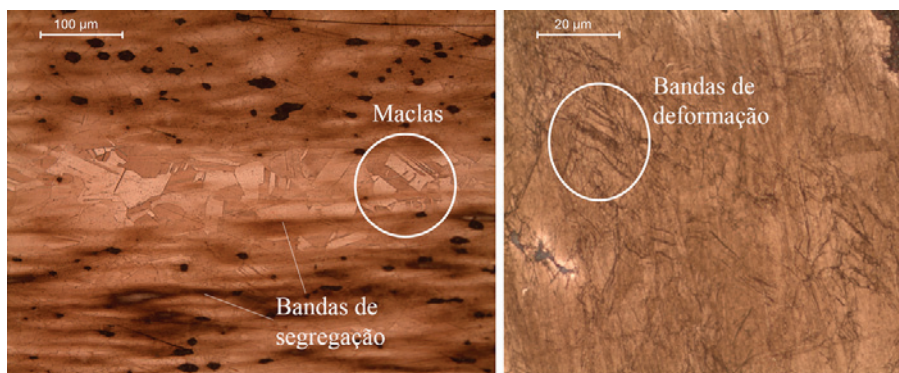


Figura 4 – Microestruturas em OM-BF (contrastadas) dos artefactos OR10 (com zonamento e maclas de recozimento) e OR14 (com bandas de deformação).

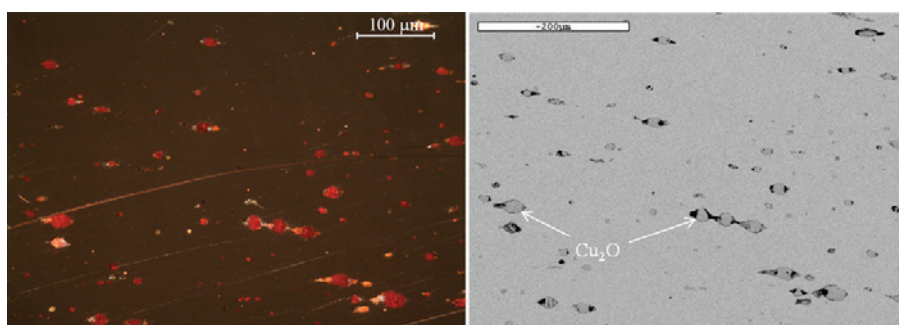


Figura 5 – Microestrutura em OM-PL e SEM-BSE do artefacto OR10 em que são visíveis as inclusões de óxidos de cobre.

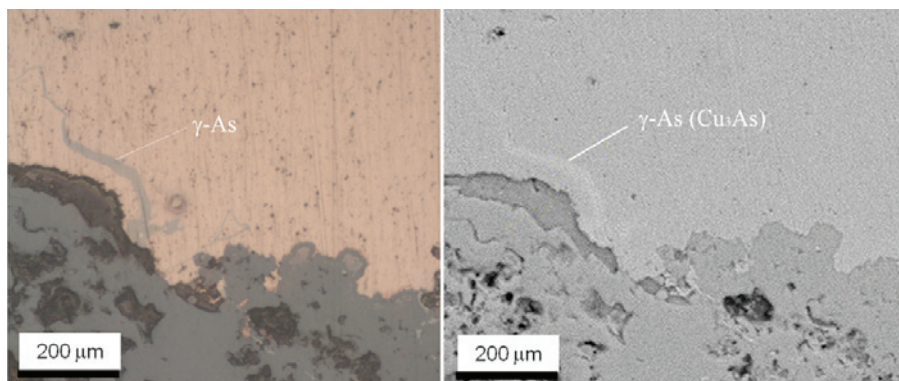


Figura 6 – Microestrutura em OM-BF e SEM-BSE do artefacto OR08 (zona do dente) em que é visível a fase rica em As.

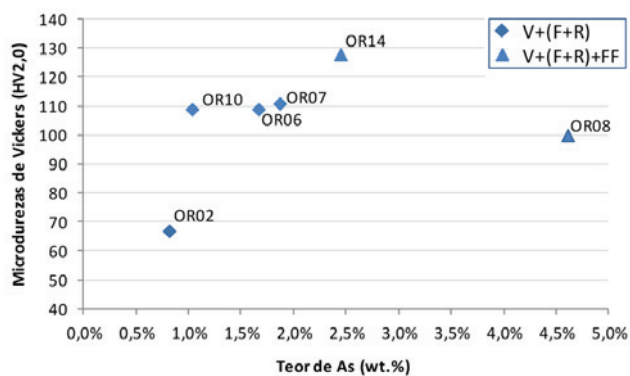
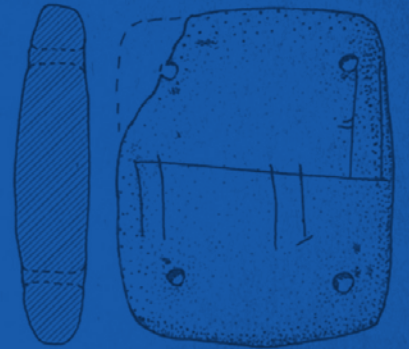
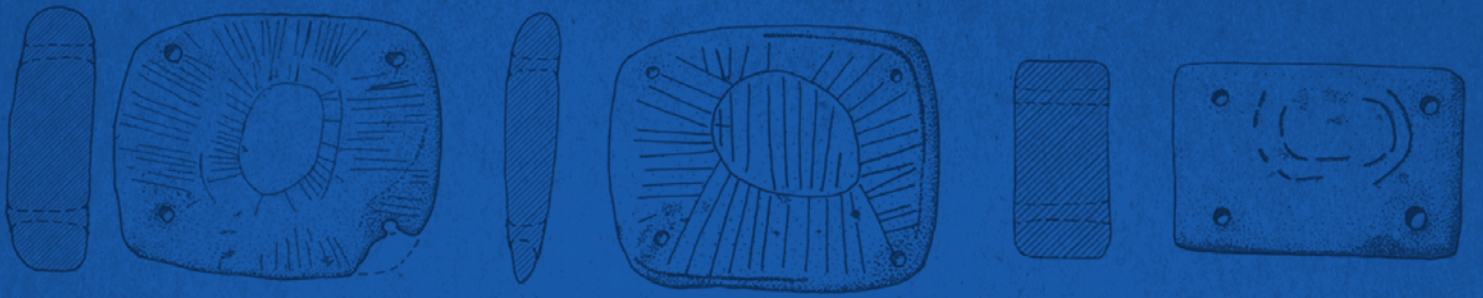
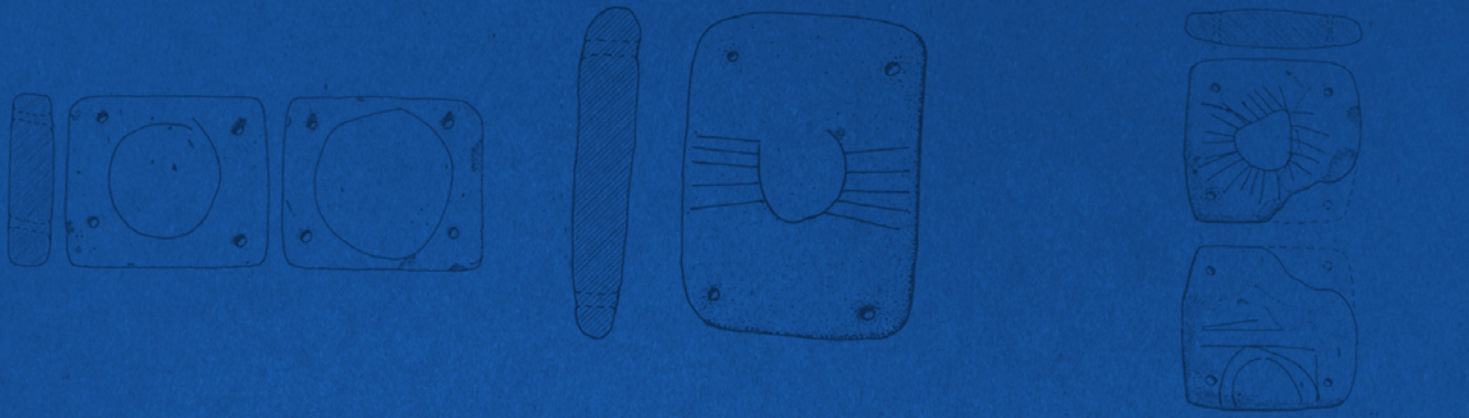
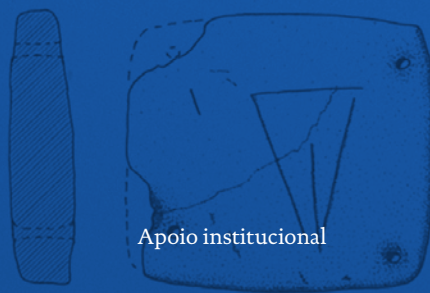


Figura 7 – Teores de As e medidas de microdureza (máximas, nos gumes/periferia) dos artefactos do OR.

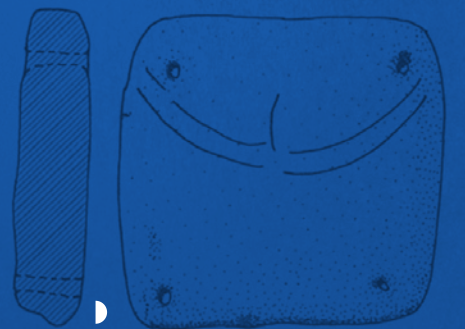


ASSOCIAÇÃO  
DOS ARQUEÓLOGOS  
PORTUGUESES

Patrocinador oficial



Apoio institucional



FUNDAÇÃO  
**Millennium**  
bcp

**BNP**  
BIBLIOTECA  
NACIONAL  
DE PORTUGAL

 GOVERNO DE  
PORTUGAL

  
Parques de Sintra  
Monte da Lua