



**Susana Alves de Sousa e Silva Gomes**

Mestre em Química Tecnológica

## **O chumbo no Ocidente Peninsular em Época Romana: proveniência e técnicas metalúrgicas**

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em  
Conservação e Restauro do Património

Especialidade em Ciências da Conservação

Orientadora: Maria de Fátima Araújo, Investigadora Principal, C2TN, IST,  
Universidade de Lisboa

Co-orientadores: António Monge Soares, Investigador Principal (Aposentado), C2TN, IST,  
Universidade de Lisboa

Virgílio Hipólito Correia, Assessor Principal, Museu Monográfico de  
Conimbriga – Museu Nacional

Júri:

Presidente: José Paulo Moreira dos Santos

Arguentes: José António Paulo Mirão  
Márcia Gomes Vilarigues

Vogais: Pedro Jorge Cardoso de Carvalho  
Maria de Fátima Duarte de Araújo  
Maria Pilar Miguel dos Reis  
Luís Manuel Cerqueira Lopes



## **O chumbo no Ocidente Peninsular em Época Romana: proveniência e técnicas metalúrgicas**

Copyright © Susana Alves de Sousa e Silva Gomes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

A presente dissertação não foi escrita segundo o novo Acordo Ortográfico.



## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Maria de Fátima Araújo, António Monge Soares (C<sup>2</sup>TN) e Virgílio Hipólito Correia (MMC) a orientação, colaboração e transmissão dos seus conhecimentos e experiência científica ao longo destes quatro anos.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, o financiamento da bolsa de doutoramento SFRH/BD/88002/2012 e ao programa estratégico UID/Multi/04349/2013 do Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares do Instituto Superior Técnico (C<sup>2</sup>TN, IST).

Ao José Ruivo e Pedro Sales (Museu Monográfico de Conimbriga), Maria de Deus (Museu de Santiago do Cacém), João Pimenta e Henrique Mendes (Museu de Vila Franca de Xira), Luis Hidalgo (Consórcio de Mérida), Josefina Melina (Museu de Mérida), Nieves Medina Rosales (Aroche), e Aquilino Delgado Domínguez (Museu de Rio Tinto) por terem dedicado parte do seu tempo no Museu disponibilizando os diversos artefactos de chumbo e apoiando o processo de recolha de amostras.

Ao Pedro Valério pelo companheirismo, amizade e apoio na realização das análises das uniões das canalizações por micro-EDXRF e ao Luis Cerqueira Alves pela realização da análise destas amostras por micro-PIXE. Sempre disponíveis a ajudar a interpretar os resultados e na transmissão do conhecimento científico. Ao Joaquim Marçalo pela sua disponibilidade no esclarecimento de dúvidas e dos termos técnicos sobre espectrometria de massa. Ao Luis Ferreira pela gentileza em ter disponibilizado um local para guardar as minhas amostras de artefactos de chumbo em solução. À Ana Maria Alonso (DCR, FCT, UNL), Bruno Mourato e Luisa Oliveira (CTN, IST) pelo apoio técnico prestado em situações diversas ao longo destes anos. À Filipa Pereira pelo apoio e amizade demonstrados no caminho a percorrer na arqueometalurgia. À Filipa Lopes pela partilha de informação no pioneiro trabalho sobre o grande espólio de artefactos metálicos legado pela civilização romana em território português.

A todos que, directa ou indirectamente, contribuíram para a garantia da realização deste trabalho, em especial à Dina, Guilherme, Manuela, Silvia e Patrícia pela amizade e apoio demonstrado, mesmo nos meus dias menos bons.

À minha mãe, ao Paulo, Carlos e Cristina por me terem acompanhado na descoberta da Civilização Romana tornando mais leve, com amor e amizade, o caminho a percorrer, e à Vânia pelos longos anos de amizade e cumplicidade que nos une.

*“L'analyse scientifique est un petit chemin entre la grande voie de l'histoire et celle de la poésie, mais c'est un chemin de notre temps”*

*A. Malraux (1901 – 1976)*

*Retirado de “A química e a defesa do património cultural”, Adília Alarcão, SPQ, 28, 1987*

*“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to  
understand more, so that we may fear less”  
Marie Curie (1867 – 1934)*

## RESUMO

Este trabalho teve como objectivo identificar a proveniência de artefactos de chumbo e as técnicas metalúrgicas utilizadas em Época Romana. Foram investigadas as grandes redes hidráulicas de *Conimbriga*, *Augusta Emerita* e *Mirobriga*, cidades da *Lusitania*, e ainda algumas canalizações de *Arucci/Turobriga*, *Fuente Seca* e *Cortalago*, sítios da *Baetica*. Para além destes, foram estudados outros artefactos, nomeadamente projecteis de funda, de cronologia Tardo-Republicana, provenientes do Alto dos Cacos e Monte dos Castelinhos, ambos situados na bacia do Tejo entre *Olisipo* e *Scallabis*.

Efectuou-se a caracterização elementar e a determinação das razões isotópicas de Pb em 135 amostras por espectrometria de massa (ICP-QMS). Os resultados indicam que 89 artefactos, na sua maioria de Época Imperial, foram manufacturados com chumbo reciclado contendo solda de Sn. Por outro lado, as variações dos teores em Ag, Cu e Ni, indiciam que o chumbo não reciclado seria obtido por redução de litargírio ou galenas não argentíferas.

A assinatura isotópica do Pb dos artefactos apresentou semelhanças significativas com os depósitos mineiros da Península Ibérica, nomeadamente minérios da Zona da Ossa Morena ou uma mistura de chumbo desta zona com minérios da Faixa Piritosa Ibérica. Esta mistura sugere um chumbo resultante da redução de litargírio, um subproduto da copelação da prata. No caso dos artefactos de cronologia Tardo-Republicana observaram-se ainda semelhanças com minérios da Faixa Costeira da Catalunha e Almeria.

A análise de 24 amostras de uniões de canalização por microespectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias e por microespectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas, permitiu identificar a utilização rara de (três) soldas de Pb-Sn, sendo mais comum o uso de chumbo, muitas vezes reciclado, com uma composição elementar diferente da composição do corpo da canalização.

**Palavras-chave:** Chumbo Romano, Composição elementar, Razões isotópicas de Pb, Proveniências, Técnicas metalúrgicas, Período Tardo-Republicano, Época Imperial.



## ABSTRACT

This research aims to identify the lead provenance used in the Roman Time, as well as the metallurgical techniques. In the *Lusitania* towns of *Conimbriga*, *Augusta Emerita* and *Mirobriga* were realized a large sampling of their hydraulic systems, besides some pipes from *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca and Cortalago, located in *Baetica*. It was also studied artefacts, namely projectiles, dated from Late Republican Period, found at Alto dos Cacos and Monte dos Castelinhos, located in the Tagus basin between *Olisipo* and *Scallabis*.

Elemental analysis and Pb isotopic ratios determinations in 135 samples were performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-QMS). The results suggest 89 artefacts, being most of them belonging to Imperial Period, were manufactured with recycled lead containing tin solder. On the other hand, Ag, Cu and Ni contents indicate the lead not recycled obtained by litharge reduction or smelting of non-argentiferous galena.

In the comparative study with Iberian Peninsula mineralogical deposits, significant correspondence among the Pb isotopic signature of artefacts and those from Ossa Morena Zone were observed. Moreover, a lead mixture of previous mines with one of the Iberian Pyrite Belt, suggests a lead obtained of the litharge reduction, a by-product of Ag cupellation. Besides, in the Late Republican artefacts were also observed a correspondence with ores from Catalonian Coastal Ranges and Almeria.

A collection of 24 pipes unions was analysed by micro-Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry and three of them were studied by micro-Particle Induce X-Ray Emission. The results allowed seeing that use of Pb-Sn solder (three) was scarce, being usual the application of ordinary lead, mostly recycled, with different elemental composition of the remaining pipe.

**Keywords:** Roman lead, Elemental composition, Pb isotopic ratios, Provenance, Metallurgical techniques, Late Republican Period, Imperial Period



## ÍNDICE

Introdução	1
1. A romanização e o chumbo na península ibérica	7
1.1 A Romanização da Península Ibérica	7
1.2 Exploração e produção do chumbo em Época Romana	10
1.3 Aplicações do chumbo em Época Romana	12
2. Análise química em arqueometalurgia	17
2.1 Composição elementar	17
2.2 Composição isotópica do chumbo em arqueometalurgia	20
3. Sítios arqueológicos	23
3.1 <i>CONIMBRIGA</i>	25
3.2 <i>AUGUSTA EMERITA</i>	28
3.3 <i>MIROBRIGA</i>	29
3.4 <i>ARUCCI/TUROBRIGA, FUENTE SECA, CORTALAGO – Baetica</i>	30
3.5 ALTO DOS CACOS – ALMEIRIM	31
3.6 MONTE DOS CASTELINHOS	31
4. Metodologia	33
4.1 Amostragem e preparação de amostras	34
4.2 Metodologia analítica	36
4.2.1 Espectrometria de massa de quadrupolo simples com ionização por plasma (ICP-QMS)	36
4.2.1.1 Reagentes e padrões	37
4.2.1.2 Procedimento analítico	38
4.2.1.3 Determinação da composição elementar	39
4.2.1.4 Determinação das razões isotópicas do Pb	43
4.2.1.5 Condições operacionais	45
4.2.2 Microespectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energia (Micro-EDXRF)	46
4.2.2.1 Preparação da amostra e condições operacionais	47
4.2.2.2 Calibração por micro-EDXRF	48
4.2.3 Microespectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas (Micro-PIXE)	50
4.3 Análise estatística multivariada	51
4.4 Reintegração dos artefactos de chumbo	52
5. Resultados e discussão	53
5.1 Canalizações – Época Imperial	54

5.1.1	<i>Conimbriga</i>	54
5.1.2	<i>Augusta Emerita</i>	68
5.1.3	<i>Mirobriga</i>	77
5.1.4	<i>Arucci/Turobriga, Fuente Seca, Cortalago – Baetica</i>	84
5.1.5	Considerações gerais sobre a metalurgia do chumbo no Império Romano	91
5.2	Projécteis, fragmentos disformes e vestígios de produção metalúrgica – Período Tardo-Republicano	93
5.2.1	Alto dos Cacos, Almeirim	93
5.2.2	Monte dos Castelinhos – Vila Franca de Xira	102
5.3	Análise estatística multivariada	114
5.4	Técnicas de união das canalizações	120
5.4.1	Micro-EDXRF	120
5.4.2	Micro-PIXE	129
5.4.3	Discussão geral	131
6.	Considerações finais	133
	Bibliografia	139
	ANEXOS	150
	Anexo I	151
	Anexo II	171

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Localização geográfica e geológica das grandes regiões mineiras: <i>Carthago Nuova</i> (actual Cartagena), Serra Morena, Faixa Piritosa Ibérica e Faixa Costeira da Catalunha. ZSP – Zona Sul Portuguesa, ZOM – Zona de Ossa Morena, ZCI – Zona Centro Ibérica, ZAL – Zona Astúrico-Occidental Leonesa, ZC – Zona da Cantábria [Adaptado de Gauss, 2015].....	8
<b>Figura 1.2.</b> Esquema da manufactura das <i>fistulae plumbeae aquariae</i> : a) Oficina b) Enrolamento da placa de chumbo sob uma barra cilíndrica; c) união com chumbo ou solda; d) sobreposição de uma extremidade sobre a outra [adaptado <a href="http://www.romanaqueducts.info/technicalintro/lead1.htm">http://www.romanaqueducts.info/technicalintro/lead1.htm</a> , Maio 2017].....	13
<b>Figura 3.1.</b> Localização geográfica dos sítios arqueológicos de <i>Conimbriga</i> , <i>Augusta Emerita</i> e <i>Mirobriga</i> pertencentes à província da <i>Lusitania</i> , e de <i>Arucci/Turobriga</i> , Fuente Seca e Cortalago pertencentes à província da <i>Baetica</i> [Adaptado de Gauss, 2015]. .....	24
<b>Figura 3.2.</b> Localização geográfica dos sítios arqueológicos de Alto dos Cacos e Monte dos Castelinhos, pertencentes à <i>Hispaniae Ulterior</i> [Adaptado de Gauss, 2015].....	25
<b>Figura 3.3.</b> As grandes Termas do Sul. ....	26
<b>Figura 3.4.</b> Casa dos Repuxos, com o pormenor dos repuxos em funcionamento. ....	27
<b>Figura 3.5.</b> Aqueduto de Proserpina ou dos Milagres em Mérida. ....	28
<b>Figura 3.6.</b> Termas do sítio arqueológico de Miróbriga. ....	29
<b>Figura 3.7.</b> Termas do sítio arqueológico de San Mamede ( <i>Arucci/Turobriga</i> ). ....	30
<b>Figura 4.1.</b> a) ICP-MS com filtro de massas tipo quadrupolo simples instalado no laboratório de HPLC-ICP-MS do Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C <sup>2</sup> TN), do Instituto Superior Técnico; b) Representação esquemática dos diferentes constituintes; c) Formação do plasma. ....	37
<b>Figura 4.2.</b> a) Exemplo de um fragmento de canalização de chumbo recolhido no Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga; b) Remoção de uma amostra de chumbo na superfície limpa com a ajuda de uma mini-broca. ....	39
<b>Figura 4.3.</b> a) Espectrómetro de micro-EDXRF (ArtTAX Pro) instalado no DCR; b) Detalhe da análise pontual (~70 µm de diâmetro) do corte transversal do corpo da canalização e respectiva junção/união. ....	47
<b>Figura 4.4.</b> Microscopia de raios X induzidos com partículas carregadas com o acelerador Van de Graaff instalado no C <sup>2</sup> TN, do IST. ....	50
<b>Figura 5.1.</b> Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn presentes nas canalizações de chumbo de <i>Conimbriga</i> . ....	54
<b>Figura 5.2.</b> Representação gráfica das distribuições elementares Cu <i>versus</i> Sn (a) e Cu <i>versus</i> Ni (b) presentes nas canalizações de chumbo de <i>Conimbriga</i> . ....	57
<b>Figura 5.3.</b> Representação gráfica da distribuição elementar de Ag <i>versus</i> Cu (a), Ag <i>versus</i> Sn (b) e Ag <i>versus</i> Bi (c) presente nas canalizações de chumbo de <i>Conimbriga</i> . ....	58
<b>Figura 5.4.</b> Representação gráfica das distribuições elementares de Sb <i>versus</i> Ag (a) e de Sb <i>versus</i> As (b) presente nas canalizações de chumbo de <i>Conimbriga</i> . ....	60
<b>Figura 5.5.</b> Representação gráfica das correlações Sb <i>versus</i> Ag (a) e Sb <i>versus</i> As (b) para as diferentes canalizações de chumbo contendo Sn ≤ 0,01 %. ....	61
<b>Figura 5.6.</b> Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( <sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb e <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb <i>versus</i> <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb) para as canalizações de chumbo de <i>Conimbriga</i> . ....	63

<b>Figura 5.7.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de <i>Conimbriga</i> com os dos minérios de chumbo provenientes de diversas regiões da Península Ibérica. ....	65
<b>Figura 5.8.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo ( $\text{Sn} \leq 0,01\%$ ) de <i>Conimbriga</i> com os minérios provenientes da Serra Morena, da Faixa Piritosa Ibérica e Catalunha.....	66
<b>Figura 5.9.</b> Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn presentes nos artefactos de chumbo de <i>Augusta Emerita</i> .....	68
<b>Figura 5.10.</b> Representação gráfica das distribuições elementares Cu versus Sn (a) e Cu versus Ni (b) presentes nos artefactos de chumbo de <i>Augusta Emerita</i> .....	70
<b>Figura 5.11.</b> Representação gráfica da distribuição elementar de Ag versus Cu (a), Ag versus Sn (b) e Ag versus Bi (c) presente nos artefactos de chumbo de <i>Augusta Emerita</i> .....	71
<b>Figura 5.12.</b> Representação gráfica das distribuições elementares de Sb versus Ag (a) e de Sb versus As (b) presente nos artefactos de chumbo de <i>Augusta Emerita</i> .....	72
<b>Figura 5.13.</b> Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os artefactos de chumbo romano de <i>Augusta Emerita</i> .....	73
<b>Figura 5.14.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os artefactos de chumbo romano de <i>Augusta Emerita</i> com os minérios provenientes de diversas regiões da Península Ibérica, explorados em Época Romana. ....	75
<b>Figura 5.15.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo M6, M9 e MM15 de <i>Augusta Emerita</i> com os minérios provenientes da Zona da Ossa Morena, Vale de Alcudia, Linares-La Carolina, Faixa Piritosa Ibérica e Faixa Costeira da Catalunha.....	76
<b>Figura 5.16.</b> Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn presentes nas canalizações de chumbo de <i>Mirobriga</i> .....	77
<b>Figura 5.17.</b> Representação gráfica da distribuição elementar Cu versus Sn (a) e Cu versus Ni (b) presente nas canalizações de chumbo de <i>Mirobriga</i> .....	78
<b>Figura 5.18.</b> Representação gráfica da distribuição elementar de Ag versus Bi presente nas canalizações de chumbo de <i>Mirobriga</i> .....	79
<b>Figura 5.19.</b> Representação gráfica das distribuições elementares de Sb versus Ag (a) e de Sb versus As (b) presente nas canalizações de chumbo de <i>Mirobriga</i> .....	80
<b>Figura 5.20.</b> Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de <i>Mirobriga</i> .....	81
<b>Figura 5.21.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de <i>Mirobriga</i> com as dos minérios das diversas regiões da Península Ibérica.....	82
<b>Figura 5.22.</b> Comparação da razão isotópica do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo pertencentes a <i>Mirobriga</i> com os minérios da Zona da Ossa Morena, Vale de Alcudia, Linares-La Carolina, Los Pedroches, Faixa Piritosa Ibérica e Faixa Costeira da Catalunha.....	83
<b>Figura 5.23.</b> Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi,	

	Ni, Cu, Sb e Sn, presentes nas canalizações de chumbo de <i>Arucci/Turobriga</i> , Fuente Seca e Cortalago sítios localizados na <i>Baetica</i> .....	84
<b>Figura 5.24.</b>	Representação gráfica das distribuições elementares Cu <i>versus</i> Sn (a) e Cu <i>versus</i> Ni (b) presentes nas canalizações de chumbo de <i>Arucci/Turobriga</i> , Fuente Seca e Cortalago (Rio Tinto). .....	85
<b>Figura 5.25.</b>	Representação gráfica da distribuição elementar de Ag <i>versus</i> Cu (a), Ag <i>versus</i> Sn (b) e Ag <i>versus</i> Bi (c) presente nas canalizações de chumbo de <i>Arucci/Turobriga</i> , Fuente Seca e Cortalago.....	86
<b>Figura 5.26.</b>	Representação gráfica das distribuições elementares de Sb <i>versus</i> Ag (a) e de Sb <i>versus</i> As (b) presente nas canalizações de chumbo de <i>Arucci/Turobriga</i> , Fuente Seca e Cortalago.....	87
<b>Figura 5.27.</b>	Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ <i>versus</i> $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de <i>Arucci/Turobriga</i> , Fuente Seca e Cortalago (Rio Tinto).....	88
<b>Figura 5.28.</b>	Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ <i>versus</i> $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de <i>Arucci/Turobriga</i> , Fuente Seca e Cortalago (Rio Tinto) com os minérios de diversas regiões da Península Ibérica.....	89
<b>Figura 5.29.</b>	Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ <i>versus</i> $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de <i>Arucci/Turobriga</i> , Fuente Seca e Cortalago com os minérios provenientes da Zona da Ossa Morena, Vale de Alcudia, Linares-La Carolina, Los Pedroches, Faixa Piritosa Ibérica e Faixa Costeira da Catalunha.....	90
<b>Figura 5.30.</b>	Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn presentes nos projecteis de chumbo encontradas no Alto dos Cacos, Almeirim. ....	93
<b>Figura 5.31.</b>	Representação gráfica das distribuições elementares Cu <i>versus</i> Sn (a) e Cu <i>versus</i> Ni (b) presentes nas diferentes tipologias dos projecteis de chumbo encontrados no sítio arqueológico do Alto dos cacos.....	94
<b>Figura 5.32.</b>	Representação gráfica da distribuição elementar de Ag <i>versus</i> Cu (a), Ag <i>versus</i> Sn (b) e Ag <i>versus</i> Bi (c) presente nos projecteis de chumbo encontrados no sítio arqueológico de Alto dos Cacos.....	95
<b>Figura 5.33.</b>	Representação gráfica das distribuições elementares de Sb <i>versus</i> Ag (a) e de Sb <i>versus</i> As (b) presente nos projecteis de chumbo do sítio arqueológico de Alto dos Cacos. ....	96
<b>Figura 5.34.</b>	Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ <i>versus</i> $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo do sítio arqueológico de Alto dos Cacos (circulo azul – chumbo não reciclado). ....	97
<b>Figura 5.35.</b>	Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ <i>versus</i> $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo do sítio arqueológico do Alto dos Cacos com os minérios provenientes de diversas regiões da Península Ibérica. ....	98
<b>Figura 5.36.</b>	Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ <i>versus</i> $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo não reciclado (Sn $\leq$ 0,01 %), do sítio arqueológico do Alto dos Cacos com os minérios provenientes Serra Morena, da Faixa Piritosa Ibérica, Catalunha e Portugal. ....	99
<b>Figura 5.37.</b>	Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ <i>versus</i> $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo do sítio arqueológico do Alto	

dos Cacos com os minérios de chumbo provenientes da Grécia, Itália, França e Tunísia.....	100
<b>Figura 5.38.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo não reciclados ( $\text{Sn} \leq 0,01\%$ ) do sítio arqueológico do Alto dos Cacos com a dos minérios de chumbo provenientes da França e Sardenha.....	101
<b>Figura 5.39.</b> Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn, presentes nos diversos artefactos de chumbo encontrados no sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos (* Valor máximo obtido para o Bi).....	102
<b>Figura 5.40.</b> Representação gráfica das distribuições elementares Cu versus Sn (a) e Cu versus Ni (b) presentes nos diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos.....	104
<b>Figura 5.41.</b> Representação gráfica de Ag versus Cu (a), Ag versus Sn (b) e Ag versus Bi (c) presente nos diversos artefactos de chumbo no sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos.....	105
<b>Figura 5.42.</b> Representação gráfica das distribuições elementares de Sb versus Ag, com a respectiva correlação para as amostras não recicladas (a) e de Sb versus As (b) presentes nos diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos.....	106
<b>Figura 5.43.</b> Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos.....	107
<b>Figura 5.44.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos com os minérios provenientes de diversas regiões da Península Ibérica.....	109
<b>Figura 5.45.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os diversos artefactos de chumbo não reciclado ( $\text{Sn} \leq 0,01\%$ ), do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos com os minérios provenientes da Serra Morena, da Faixa Piritosa Ibérica, Catalunha e Portugal.....	110
<b>Figura 5.46.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinho com os minérios de chumbo existentes em algumas regiões do Mediterrâneo.....	112
<b>Figura 5.47.</b> Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo não reciclados ( $\text{Sn} \leq 0,01\%$ ) do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos com a dos minérios de chumbo provenientes da França e Sardenha.....	113
<b>Figura 5.48.</b> Representação gráfica da distribuição do teor de $\text{Sn} \leq 0,01\%$ e $\text{Sn} > 0,01\%$ determinado nos diversos artefactos de chumbo provenientes dos sítios arqueológicos de Alto dos Cacos, Monte dos Castelinhos, <i>Conimbriga</i> , <i>Augusta Emerita</i> , <i>Mirobriga</i> , <i>Baetica</i> .....	115
<b>Figura 5.49.</b> Dendograma da análise hierárquica de grupos para as variáveis de Ag, As, Bi, Cu, Ni e Sb distribuídos pelos 46 artefactos de chumbo romano, considerados não reciclados (Método de Ward).....	118

<b>Figura 5.50.</b> Exemplo dos dois tipos de união estudadas das <i>fistulae plumbeae aquariae</i> de <i>Conimbriga</i> : a) União longitudinal e b) União entre duas canalizações.....	120
<b>Figura 5.51.</b> Detalhe do fragmento do corpo da <i>fistulae plumbeae aquariae</i> com as áreas distintas da união longitudinal com solda enriquecida em Sn (MMC26a) e chumbo metálico (MMC26b).....	122
<b>Figura 5.52.</b> Representação gráfica do perfil obtido por micro-EDXRF da variação dos teores de Sn ao longo de um corte da secção transversal do corpo da canalização (MMC47) e da junção (MMC48). Os limites definidos representam $2\sigma$ do valor médio (2,70 %) resultante das várias medições. ....	123
<b>Figura 5.53.</b> Exemplos de junções de <i>fistulae plumbeae aquariae</i> de <i>Augusta Emerita</i> : a) união longitudinal (U.L.) e união entre duas canalizações (U.C.); b) reforço da união (?). ....	124
<b>Figura 5.54.</b> Representação gráfica das superfícies polidas, a analisar por micro-EDXRF, com diferentes teores de Sn: MM4 (1,78 %); MM12 (n.d.); MM16 (20 % associado ao processo de corrosão). ....	126
<b>Figura 5.55.</b> Exemplo de junções da união longitudinal (U.L) e entre duas (U.C.) <i>fistulae plumbeae aquariae</i> recolhidas em <i>Mirobriga</i> . ....	127
<b>Figura 5.56.</b> Exemplos de junções: a) união longitudinal e reforço de <i>fistulae plumbeae aquariae</i> proveniente de <i>Corta Lago</i> (Rio Tinto); b) união longitudinal e entre duas canalizações proveniente de <i>Fuente Seca</i> . ....	128
<b>Figura 5.57.</b> Mapas de distribuição elementar obtidos por micro-PIXE da área em destaque no corte transversal da amostra de solda composta por uma solda enriquecida em Sn (MMC26 e MMC50) e por chumbo com impurezas de Sn (MMC48) ( <i>Scan</i> 1060 x 1060 $\mu\text{m}^2$ ; a escala de cores do azul para o vermelho reflecte o incremento da intensidade). ....	130
<b>Figura 5.58.</b> Mapa de distribuição elementar (área em destaque) obtido por micro-PIXE da secção transversal das amostras do tubo de canalização, MMC47, e da junção, MMC48 ( <i>scan</i> 2640 x 2640 $\mu\text{m}^2$ ; a escala de cores do azul para o vermelho representa o incremento da intensidade). ....	131
<b>Figura 5.59.</b> Distribuição do teor de Sn (%) nas junções utilizadas nas <i>fistulae plumbeae aquariae</i> dos diferentes sítios arqueológicos estudados.....	131



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Elementos característicos e indicativos da matéria-prima utilizada para a produção do chumbo.	19
<b>Tabela 2.2.</b> Isótopos de Pb, período de semi-desintegração ( $t_{1/2}$ ) e constante de decaimento ( $\lambda$ ) dos seus isótopos de origem [Hauptmann, 2007; Komarek <i>et al.</i> , 2008].	20
<b>Tabela 4.1.</b> Isótopos monitorizados e gamas de concentração utilizadas para determinação dos limiares analíticos e elaboração das rectas de calibração para os diferentes elementos.	40
<b>Tabela 4.2.</b> Resultados obtidos para os limiares analíticos da Ag, As, Bi, Cu, Ni, Sb, e Sn expressos em mg kg <sup>-1</sup> .	41
<b>Tabela 4.3.</b> Valores de precisão do método obtidos com o padrão de calibração multi-elementar 3 de concentração 20 µg L <sup>-1</sup> (valor médio ± desvio padrão).	41
<b>Tabela 4.4.</b> Valores de precisão do método obtidos com o padrão de calibração multi-elementar 4 de concentração 10 µg L <sup>-1</sup> e 50 µg L <sup>-1</sup> (valor médio ± desvio padrão).	42
<b>Tabela 4.5.</b> Valores certificados, recomendados*, experimentais (valor médio ± desvio padrão) e de exactidão do método para o Material de Referência Certificado BCR 288.	42
<b>Tabela 4.6.</b> Valores certificados, experimentais (valor médio ± desvio padrão) e de exactidão do método para o material de referência certificado NIST 981.	44
<b>Tabela 4.7.</b> Critérios de desempenho para optimização do ICP-MS ELAN DRC-e (cps – contagens por segundo, u.m.a. – unidade de massa atómica).	45
<b>Tabela 4.8.</b> Condições operacionais e parâmetros de aquisição para a determinação dos isótopos de Pb e da composição dos elementos Ag, As, Bi, Cu, Ni, Sb e Sn por ICP-MS (Número de leituras: 1 e Número de réplicas: 5).	45
<b>Tabela 4.9.</b> Condições operacionais para a análise por micro-EDXRF.	47
<b>Tabela 4.10.</b> Resultados obtidos para os padrões de referência de liga Au <sub>80</sub> Ag <sub>20</sub> e Au <sub>90</sub> Ag <sub>10</sub> (valor médio ± desvio padrão).	48
<b>Tabela 4.11.</b> Resultados obtidos para os padrões de referência IAEA3 e IAEA4 (valor médio ± desvio padrão).	49
<b>Tabela 4.12.</b> Limites de detecção e de quantificação obtidos por micro-EDXRF numa matriz composta por uma liga Sn-Pb (MMC26) e uma maioritariamente de Pb (MMC51).	49
<b>Tabela 4.13.</b> Resultados obtidos para o material de referência AGAR S1916 (valor médio ± desvio padrão).	51
<b>Tabela 4.14.</b> Limites de detecção e de quantificação obtidos por micro-PIXE para o material de referência S1916.	51
<b>Tabela 5.1.</b> Quadro resumo de identificação das amostras estudadas, contextos arqueológicos, cronologias e matérias-primas associadas.	92
<b>Tabela 5.2.</b> Valores médios em mg kg <sup>-1</sup> (± desvio padrão) da composição dos diferentes elementos identificados nos 46 chumbos com teores de Sn ≤ 0,01 % dos sítios arqueológicos estudados.	116
<b>Tabela 5.3.</b> Factores <i>loadings</i> extraídos da análise dos componentes principais aplicados aos teores de Ag, As, Bi, Cu, Ni e Sb nos 46 artefactos de chumbo estudados (rotação de factores: <i>Varimax normalized</i> , negrito: factores considerados com valor absoluto > 0,7).	117
<b>Tabela 5.4.</b> Resultados obtidos por análise de micro-EDXRF nas junções utilizadas nas <i>fistulae plumbeae aquariae</i> de <i>Conimbriga</i> (U.L. – união longitudinal; U.C. – união entre duas canalizações; % ± desvio padrão; n.d. – não detectado) e por ICP-QMS na respectiva canalização.	121
<b>Tabela 5.5.</b> Resultados obtidos por análise de micro-EDXRF das diferentes junções utilizadas nas <i>fistulae plumbeae aquariae</i> de <i>Augusta Emerita</i> (% ± desvio padrão; n.d. – não detectado; *amostra com corrosão intergranular).	125
<b>Tabela 5.6.</b> Resultados obtidos por análise de micro-EDXRF do tipo de junções utilizadas nas <i>fistulae plumbeae aquariae</i> de <i>Mirobriga</i> (união longitudinal – U.L.; união entre duas canalizações – U.C.; % ± desvio padrão; n.d. – não detectado) e por ICP-QMS na respectiva canalização.	127

**Tabela 5.7.** Resultados obtidos por análise de micro-EDXRF nas junções amostradas nas *fistulae plumbeae aquariae* de *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago (Rio Tinto) (n.d. – não detectado; vest. – vestígios; \* Análise semi-quantitativa).

129

## SÍMBOLOS E SIGLAS

A – Museu de Aroche  
AC – Alto dos Cacos  
BCR – *Community Bureau of Reference*  
cps – contagens por segundos  
FS – Fuente Seca  
ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (Espectrometria de massa com ionização por plasma)  
 $\lambda$  – Constante de decaimento  
L.D. – Limite de detecção  
L.Q. – Limite de quantificação  
m/z – Razão massa carga  
M – Consórcio de Mérida  
MC – Monte dos Castelinhos  
MM – Museu de Mérida  
MT – Miróbriga (Termas)  
MMC – Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga  
Micro-EDXRF – *micro-Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry* (Microespectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias)  
Micro-PIXE – *micro-Particle Induce X-Ray Emission* (Microespectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas)  
NIST – *National Institute of Standards and Technology*  
RF – *Radio Frequency*  
RM – Ruínas Miróbriga  
RT – Rio Tinto/Cortalago  
RCF – *Ratio Correction Factor*  
SDD – *Silicon Drift Detector*  
SAM – *Studien zu den Anfängen der Metallurgie (Studies on the beginnings of metallurgy)*  
 $t_{1/2}$  – Período de semi-desintegração  
U.C. – União entre duas canalizações  
U.L. – União longitudinal das canalizações  
u.m.a. – Unidade de Massa Atómica  
ZAL – Zona Astúrico-Occidental Leonesa  
ZC – Zona da Cantábria  
ZCI – Zona Centro Ibérica  
ZOM – Zona de Ossa Morena  
ZSP – Zona Sul Portuguesa



## GLOSSÁRIO

*Balnea* – balneário ou termas de exploração privada de menores dimensões e menos complexos do que as *thermae*.

*Castellum aquae* – torre/depósito de água de um aqueduto.

*Domus* – residência urbana pertencente à nobreza romana.

*Fistulae plumbeae aquariae* – canalizações de chumbo para abastecimento de água.

*Glandes plumbeae* – projécteis de chumbo para funda.

*Liquidus* – Linha do diagrama de fases que exhibe a temperatura à qual se inicia a solidificação após o arrefecimento do metal fundido.

*Quinariis* – calibre base das canalizações Romanas.

*Plumbarius* – artesão dedicado à manufactura de canalizações de chumbo.

*Praesidium Iulium* – actualmente Santarém.

*Procuratores metallorum* – funcionários imperiais responsáveis pela fiscalização da economia do Mundo Romano que, no que respeita à exploração mineira eram auxiliados pelo exército que se encontrava estacionado nas imediações das minas.

*Societas publicanorum* – sociedades a quem o Estado Romano através dos seus magistrados adjudicava vários negócios, nomeadamente a reparação de estradas, a exploração de minas e a colecta de impostos em certas províncias.

*Tertiarium* – liga metálica constituída por duas partes de chumbo e uma parte de estanho (2:1).

*Thermae* – edifícios termais públicos/estatais de grandes dimensões.

*Villae* – Estruturas fundiárias romanas, geralmente dotadas de uma residência de qualidade do seu proprietário.

## PUBLICAÇÕES

Revisto por pares:

Gomes, S.S., Araújo, M.F., Monge Soares, A.M., Pimenta, J., Mendes, H., 2018. Lead provenance of Late Roman Republican artefacts from Monte dos Castelinhos archaeological site (Portugal): insights from elemental and isotopic characterization by ICP-MS, *Microchemical Journal* 141, 337-345.

DOI:10.1016/j.microc.2018.05.046

Gomes, S.S., Araújo, M.F., Monge Soares, A.M., Correia, V.H., 2017. Provenance evidence for Roman lead artefacts of distinct chronology from Portuguese archaeological sites, *Journal of Archaeological Science: Reports* 16, 149 – 156.

DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.10.002

Gomes, S.S., Monge Soares, A.M., Araújo, M.F., Correia, V.H., 2016. Lead isotopes and elemental composition of Roman *fistulae aquariae* from *Conimbriga* (Portugal) using Quadrupole ICP-MS, *Microchemical Journal* 129, 184–193.

DOI: 10.1016/j.microc.2016.06.027

Gomes, S.S., Valério, P., Alves, L.C., Araújo, M.F., Monge Soares, A.M., Correia, V.H., 2016. Tin determination in fistulae seals from *Conimbriga* and *Augusta Emerita*. *Microchemical Journal* 124, 540-546.

DOI: 10.1016/j.microc.2015.09.029

Gomes, S.S., Figueiredo, E., Araújo, M.F., Lopes, F., Senna-Martinez, J.C., 2013. Isotopic lead characterization of archaeological bronzes from Fraga dos Corvos (N Portugal). *International Journal of Conservation Science*, Volume 4, Special issue, 661-672.

Gomes, S.S., Valério, P., Araújo, M.F., Monge Soares, A., Guerra, A., 2013. Caracterização isotópica do Pb em glandes plumbeae do Alto dos Cacos (Almeirim). *Actas do I Congresso da Associação dos Arqueólogos Portugueses*, Arqueologia em Portugal – 150 anos, 835-839.

Comunicações científicas:

Lopes, F., Gomes, S.S., Araújo, M.F., Monge Soares, A., Valério, P. – Roman metallurgy in lusitania: Sources and Metal Flows from Republican Period to the Roman Empire, *C2TN – Radiation for*

*Science and Society: 1st Workshop*, Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 6 Dezembro 2017.

Gomes, S.S., Araújo, M.F., Monge Soares, A., Correia, V.H. – Roman lead from archaeological contexts in Portugal: Manufacturing Techniques and Provenance, *Encontro Ciência 2017*, Lisboa, Portugal, 3 – 5 Julho 2017.

Gomes, S.S., Araújo, M.F., Monge Soares, A.M., Pimenta, J., Mendes, H. – Lead provenance of Late Republican Roman artefacts from an archaeological military camp in Portugal, *TECHNART 2017*, Bilbao, Espanha, 2 – 6 Maio 2017, 392.

Gomes, S.S., Araújo, M.F., Monge Soares, A., Correia, V.H. – *Fistulae aquariae* from Conimbriga: manufacturing techniques and provenance, *C2TN Thematic Strand - Earth Systems, Radioactivity and Cultural Heritage*, 20 Setembro 2016.

Gomes, S.S., Araújo, M.F., Monge Soares, A., Correia, V.H. – *As fistulae aquariae* de Conimbriga: técnicas de fabrico e estudo de proveniência. Análise elementar e isotópica do chumbo. *Jornada Científica Conimbriga: Centro Industrial da Lusitânia*, Conimbriga, Portugal, 30 Abril 2016.

Gomes, S.S., Araújo, M.F., Monge Soares, A., Correia, V.H. – Lead Isotope and Elemental Characterization of Roman Lead Archaeological contexts in Portugal, *21st Annual Meeting of the European Association of Archaeologists*, Glasgow, Escócia, 2-5 Setembro 2015, 353.

Gomes, S.S., Valério, P., Araújo, M.F., Monge Soares, A., Correia, V.H. – Tin determination in *fistulae* seals from Conimbriga and Augusta Emerita, *TECHNART 2015*, Catania, Italia, 27-30 April 2015, P1-30.

Gomes, S.S., Valério, P., Araújo, M.F., Monge Soares, A., Guerra, A. – Caracterização isotópica do Pb em glandes plumbeae do Alto dos Cacos (Almeirim). *I Congresso da Associação dos Arqueólogos Portugueses*, 21 – 24 de Novembro 2013, p. 83.

Gomes, S.S., Figueiredo, E., Araújo, M.F., Lopes, F., Senna-Martinez, J.C. – Isotopic lead characterization of archaeological bronzes from Fraga dos Corvos (N Portugal), *1st International Conference on Innovation in Art Research and Technology*. Hercules Laboratory - University of Évora, Portugal, 10 – 13 Julho 2013, p. 132.



## INTRODUÇÃO

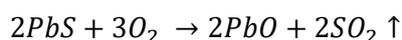
A Arqueometria é uma área científica interdisciplinar que aplica métodos da Física e da Química a problemas arqueológicos. Abrange três grandes áreas: a de prospecção geofísica, aplicando diversas técnicas (resistividade eléctrica, magnetometria de prótons, radar de penetração no solo, entre outros); a de datação absoluta (radiocarbono, termoluminescência, luminescência óptica estimulada, U/Th, etc); e a de análise química e microestrutural de materiais arqueológicos [CABRAL, 1981].

A aplicação de métodos científicos (nos quais se incluem a caracterização química e microestrutural) ao estudo da metalurgia antiga, nomeadamente de materiais metálicos e vestígios de processos de produção metalúrgica utilizados pelo Homem, designadamente na Pré-história e na Antiguidade Clássica, denomina-se Arqueometalurgia. De entre os seus objectivos principais, destaca-se o conhecimento da proveniência dos metais, bem como da tecnologia de produção utilizada, permitindo ainda interpretar a evolução tecnológica, que ocorreu ao longo do tempo e levada a cabo pelas sociedades antigas [RHEREN & PERNICKA, 2008].

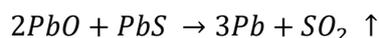
O chumbo, um metal inestético caracterizado pela sua macieza, maleabilidade, falta de brilho e resistência à corrosão, é dos metais pesados não-ferrosos mais abundantes, sendo a galena (PbS) a principal fonte deste metal explorada pelo Homem na Antiguidade. Devido à sua elevada resistência à corrosão e ductibilidade, foi amplamente utilizado em sistemas de canalização de água, construção de edifícios, construção náutica e numa grande variedade de utensílios domésticos, bem como em placas inscritas (*tabellae defixionum*), urnas e sarcófagos, tanto em Época Grega, como em Época Romana. A sua densidade e maleabilidade permitiram, ainda, a sua utilização como pesos, em redes e linhas de

pesca e, também, muito amplamente difundido, sob a forma de projecteis de funda [CANO, 2003]. O seu baixo ponto de fusão (327,5 °C), que pode ser diminuído pela adição de estanho, assegurou o seu uso muito vulgar como componente de soldas. A produção mundial de chumbo estima-se acima de 39 milhões de toneladas, desde o início da Época Romana até à queda do Império. A sua utilização atingiu um nível tão elevado durante esse tempo, que o chumbo é, muitas vezes, considerado como o "metal romano" [NRIAGU, 1983]. Diversos autores têm postulado o declínio da Civilização Romana como uma consequência de um envenenamento endémico por chumbo, através do consumo de alimentos sólidos, vinho, azeite e água, os quais eram armazenados ou transportados em vasilhas feitas com este metal. Os efeitos do chumbo seriam ainda agravados com a poluição do ar resultante da exploração das minas de chumbo, bem como de contaminações de águas, dada a grande utilização de canalizações de chumbo nos sistemas hidráulicos, como mencionado por Vitruvius e na *Naturalis Historia* de Plínio, o Velho. Contudo, outros autores referem que o impacto da poluição pelo chumbo, nessa época, seria pouco significativo no Ocidente, pelo facto de se encontrar limitada geograficamente às zonas de exploração [CANO ORTIZ & ACERO PÉREZ, 2004; RETIEF & CILLIERS, 2006].

O minério de chumbo mais comum é a galena, como já referido. Contudo, a cerusite ( $PbCO_3$ ), assim como outros minerais formados por óxidos de chumbo, constituem outras possíveis fontes deste elemento. A galena pode ser facilmente separada da ganga (minerais sem interesse económico) devido à sua elevada densidade e natureza compacta. A extracção do chumbo a partir da galena é muito simples, não sendo essencial um conhecimento profundo sobre o processo metalúrgico. A redução da galena pode ser realizada directamente, a uma temperatura superior a 327 °C, não necessitando de uma calcinação prévia para remoção do enxofre, obtendo-se chumbo metálico mesmo numa atmosfera moderadamente oxidante, de acordo com as seguintes reacções químicas:



O óxido de chumbo ( $PbO$ ) formado reage, por seu lado, com o restante minério de galena, obtendo-se chumbo metálico:



Trata-se, por conseguinte, de uma reacção de dupla decomposição, que ocorre num único passo, em que o sulfureto e o óxido são decompostos, levando à formação de chumbo metálico com libertação de dióxido de enxofre [TYLECOTE, 1962; CRADDOCK, 1995].

Apesar da simplicidade do processo de redução deste minério, regista-se a ausência da sua utilização durante a Pré-história na Península Ibérica. Contudo, um estudo recente apresentou o achado de um anel de chumbo numa sepultura no Bronze do Sudoeste da Península Ibérica, datada do

segundo milénio a.C., na transição do 1.º para o 2.º quartel, iniciando trocas de comércio com o Mediterrâneo, onde a sua produção já era levada a cabo nessa altura [VALÉRIO *et al.*, 2016]. A produção de chumbo na Península Ibérica iniciou-se na Idade do Ferro (Período Orientalizante), devido à presença dos Fenícios nesta região na primeira metade do primeiro milénio a.C., principalmente associado à metalurgia extractiva da prata. Os Fenícios introduziram a copelação da prata, a qual se tornou, então, o processo metalúrgico comum para a obtenção, quer da prata, quer do chumbo [HUNT-ORTIZ, 2003]. Neste período, o uso do chumbo torna-se também vulgar na manufactura de bronzes, com a formação de ligas ternárias de Cu-Sn-Pb, de que são exemplo artefactos de bronze encontrados em Morro de Mezquitilla, Málaga [GIUMLIA-MAIR, 1992], Cancho Roano e El Palomar, Badajoz [MONTERO-RUIZ *et al.*, 2003; ROVIRA *et al.*, 2005], Talavera la Vieja, Cáceres [MONTERO-RUIZ & ROVIRA LLORÉNS, 2006], Quinta do Almaraz [VALÉRIO *et al.*, 2012] e Fraga dos Corvos [GOMES *et al.*, 2013]. Em virtude da produção de chumbo estar estreitamente associada à exploração da prata sabe-se que, na Antiguidade Clássica, a Grécia era um importante produtor de chumbo e de prata, nomeadamente através das minas de Tasos e Siphnos, durante o séc. VIII a.C., e de Laurion, no séc. VI a.C., depósitos estes ricos em minérios de galena argentífera [GALE & STOS-GALE, 1981; PERNICKA *et al.*, 1981]. Os Fenícios terão, na Península Ibérica, incrementado a exploração das minas da região de Rio Tinto, muito rica em complexos polimetálicos contendo prata (jarosites argentíferas), havendo a necessidade da importação de chumbo para a extracção deste metal nobre [CRADDOCK, 1995]. Por seu lado, os Cartagineses tiveram necessidade de aumentar a produção da prata para financiarem a guerra com os Romanos, o que levou à exploração das minas de galena da região de *Carthago Noua* (actual Cartagena) [ALLAN, 1965]. Dos escritores clássicos, Estrabão na sua obra *Geografia*, descreve as minas e a extracção metalúrgica da prata e do chumbo realizada nas minas da actual Cartagena, enquanto Plínio menciona a importância do chumbo para a extracção da prata no seu livro *Naturalis Historia*. Embora utilizado desde há muito, foi durante a Época Romana que o chumbo se tornou de elevada importância económica, sendo utilizado com inúmeras finalidades, designadamente em armamento militar, urnas e sarcófagos, na união de elementos arquitectónicos ou de estatuária, em pequenos artefactos como pesos e em joalharia e, principalmente, na construção de sistemas hidráulicos com canalizações de chumbo, em grandiosas obras públicas.

Até à actualidade, poucos estudos têm sido efectuados com base na caracterização química das canalizações de chumbo romano. Esta escassez pode estar associada ao facto de essas canalizações, nas intervenções arqueológicas mais antigas, não parecerem ter o mesmo valor arqueológico dos artefactos metálicos de ouro, prata ou cobre e, conseqüentemente, serem deficientemente registadas e empilhadas nas reservas dos museus, perdendo-se, muitas vezes, o rasto do seu contexto arqueológico. Contudo, alguns estudos foram feitos, sendo de referir um efectuado, com base nas razões isotópicas do Pb, para o sistema de abastecimento de água da antiga cidade romana de *Pompeii* (Itália), tendo-se concluído que os canos foram manufacturados a partir de chumbo reciclado, proveniente de

canalizações antigas e objectos de chumbo [BONI *et al.*, 2000]. Noutro trabalho envolvendo a determinação de elementos vestigiais, em canalizações provenientes de outros sítios arqueológicos da Europa, incluindo Portugal, evidenciou-se uma mistura de sucata de chumbo contendo solda de estanho [WITTENBACH & SCHUBIGER, 1973]. Em Portugal, na década de 60, foram publicados os primeiros trabalhos sobre a caracterização química de canalizações de chumbo utilizadas em território nacional durante a Época Romana. Num dos trabalhos foram determinadas as razões isotópicas de Pb em quatro amostras da rede hidráulica de *Conimbriga*, verificando-se que o chumbo utilizado na manufactura das canalizações eram de origem diferente dos minérios também analisados, minérios estes provenientes das minas de Malhada, Braçal e Coval da Mó. [LARANJEIRA & FRONTEIRA E SILVA, 1968]. Em estudo anterior, concluiu-se que a composição elementar do chumbo utilizado numa canalização de *Conimbriga* continha elevados teores de Cu e Sn, mas baixo de Bi, verificando-se o inverso num tubo proveniente das Caldas de Monchique [HERCULANO DE CARVALHO, 1964].

O estudo das técnicas metalúrgicas utilizadas em Época Romana, bem como a proveniência dos artefactos de chumbo, poderá e deverá contribuir para o conhecimento do património cultural legado por esta civilização, em território português. Um trabalho deste tipo deverá desenvolver-se no âmbito da inter e multidisciplinaridade, em que o recurso à Arqueometria desempenha um papel crucial, permitindo acrescentar nova informação ao conhecimento dos artefactos de chumbo, não só no que respeita à sua tipologia, cronologia e contexto arqueológico, mas criando, também, uma perspectiva histórica. Neste âmbito, na dissertação apresentada realizou-se a caracterização química elementar e determinou-se a composição isotópica do Pb de diferentes artefactos de chumbo, de cronologia Tardo-Republicana e Imperial, recorrendo à técnica de ICP-QMS (Espectrometria de massa, com filtro de massas do tipo quadrupolo, com ionização por plasma). Para além disso, foi também realizada a caracterização química elementar de junções (uniões longitudinais das canalizações e entre duas canalizações), através das técnicas de Micro-EDXRF (Microespectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias) e Micro-PIXE (Microespectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas). Através da avaliação das variações da composição química e isotópica destes objectos arqueológicos apresentam-se inferências no que respeita aos processos metalúrgicos usados na sua manufactura, à origem das matérias-primas, bem como sobre rotas comerciais e interações culturais ocorridas durante a romanização da Península Ibérica.

Nos capítulos que se seguem será abordada, com algum detalhe, a romanização da Península Ibérica, tendo em atenção os distritos mineiros explorados pelos romanos, bem como a metalurgia mais utilizada para a obtenção do chumbo. Os projecteis de funda (*glandes plumbeae*) e as canalizações (*fistulae plumbeae aquariae*) foram os dois conjuntos principais de artefactos de chumbo objecto de investigação. Os projecteis de chumbo foram uma arma militar de arremesso de longo alcance, bastante difundidos por civilizações antecedentes aos romanos. Plínio refere que as *glandes*

*plumbeae* foram inventadas pelos fenícios [Nat. Hist. VII 57] e com base no testemunho de muitos escritores gregos, nomeadamente Estrabão, estas armas de arremesso já seriam utilizadas na Grécia e no Oriente, sendo retratadas em obras de arte através das figuras dos fundibulários. Sabe-se que os etruscos lhes deram muito uso, o que permitiu elaborar algumas considerações acerca da multiplicidade de formas e funções. No entanto, a distinção entre os projecteis de chumbo de origem etrusca e romana baseia-se nas dimensões, considerando-se que os exemplares mais antigos de Itália, provavelmente de origem grega, se caracterizavam, em geral, pelas suas reduzidas dimensões. Na Península Ibérica não se coloca em causa a sua origem romana, mas surge a hipótese de que alguns exemplares podem ser de produção local, devido às inscrições que alguns apresentam [GUERRA, 1987]. Por outro lado, aqueles mesmos autores clássicos fazem referência a uma ocupação militar romana no baixo Tejo, no início da sua presença em paragens ocidentais da Península Ibérica e nas campanhas de conquista em direcção ao norte, no Período Republicano [FABIÃO, 2014]. Quanto às canalizações de chumbo dos sistemas hidráulicos edificadas para abastecimento de água em edifícios públicos e privados deverá notar-se que transformaram, por completo, a arquitectura urbanística das cidades romanas durante a Época Imperial.

A importância da análise química, no que se refere à contribuição das razões dos isótopos do Pb e dos teores em elementos menores e vestigiais na caracterização das fontes de matérias-primas e estudo de proveniências, irá ser também discutida num capítulo específico. A seguir, far-se-á uma breve abordagem histórica e contextual dos sítios arqueológicos que forneceram os artefactos estudados da Época Romana: *Conimbriga*, *Augusta Emerita*, *Mirobriga*, *Arucci/Turobriga*, *Fuente Seca*, *Cortalago*, *Alto dos Cacos* e *Monte dos Castelinhos*. Segue-se um capítulo com as metodologias analíticas empregues. Por fim, um capítulo dedicado à discussão dos resultados, no qual se insere a caracterização química das canalizações e dos artefactos de chumbo romano de diferente cronologia.



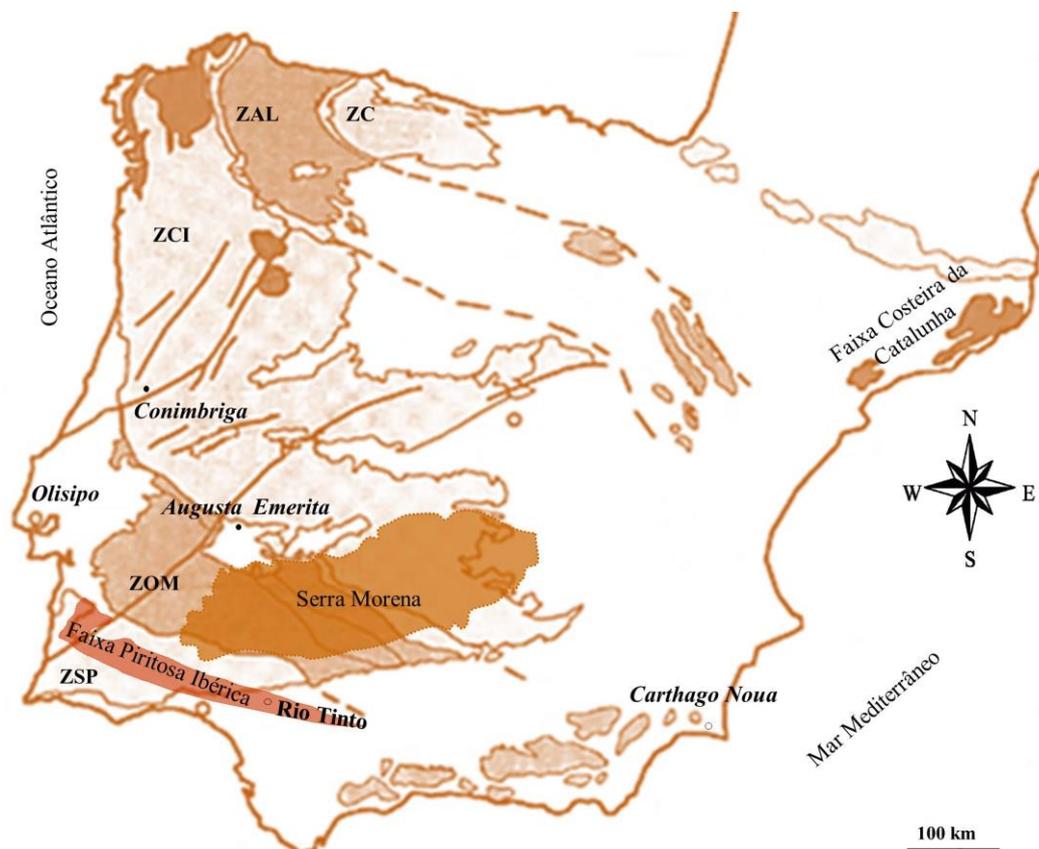
## 1. A ROMANIZAÇÃO E O CHUMBO NA PENÍNSULA IBÉRICA

### 1.1 A Romanização da Península Ibérica

A conquista romana tinha entre os seus objectivos a exploração de depósitos minerais devido às crescentes necessidades de Roma, uma vez que a Península Itálica apesar de rica em alguns minérios, não conseguia um abastecimento suficiente de todos os metais imprescindíveis ao seu desenvolvimento, nomeadamente no que respeitava à cunhagem de moeda, materiais de construção, armas, bem como à produção de objectos de luxo [EDMONDSON, 1989; DOMERGUE & RICO, *in press*].

A chegada dos romanos à Península Ibérica deu-se com o início da segunda Guerra Púnica, em 218 a.C., e terminou numa primeira fase com a derrota dos cartagineses, em 206 a.C., data a partir da qual se sucedeu paulatinamente a conquista e a romanização da *Hispania* [RODÀ DE LLANZA, 2009]. Escritores clássicos, como Estrabão e Políbio, mencionam o interesse pela Turdetânia (antiga região do sul da Península Ibérica) e terras vizinhas, visto ser a região metalífera mais abundante de todo o Mundo Antigo. Segundo Diodoro Sículo, esta região mineira foi inicialmente explorada pelas comunidades indígenas, em seguida pelos cartagineses, sendo também a primeira a ser explorada pelos romanos em larga escala, que continuaram com os sistemas de exploração deixados pelos cartagineses [BLÁZQUEZ MARTINEZ, 1989]. De modo a controlar um território tão extenso, fértil e abundante em recursos minerais, a República, em 197 a.C., dividiu a Costa Mediterrânea da Península e o vale de Guadalquivir em duas províncias: a *Hispania Citerior* (região da Catalunha e a zona Este de Cartagena) e a *Hispania Ulterior* (parte da actual Andaluzia), respectivamente. Posteriormente, *Carthago Noua* (Figura 1.1) torna-se numa região economicamente importante, graças à sua riqueza

em minérios de prata e de chumbo [RODÀ DE LLANZA, 2009]. No início, a exploração dos minérios estava a cargo dos governadores das províncias e, mais tarde, passou a ser dirigida pelas *societas publicanorum*, através do aluguer dos direitos de exploração dos minérios pelo governo e povo romanos a particulares, sendo contudo, ainda, incompreensível qual a natureza de exploração das minas por estas *societas* [BLÁZQUEZ MARTINEZ, 1989; DOMERGUE, 1990; ARBOLEDAS, 2008].



**Figura 1.1.** Localização geográfica e geológica das grandes regiões mineiras: *Carthago Noua* (actual Cartagena), Serra Morena, Faixa Piritosa Ibérica e Faixa Costeira da Catalunha. ZSP – Zona Sul Portuguesa, ZOM – Zona de Ossa Morena, ZCI – Zona Centro Ibérica, ZAL – Zona Astúrico-Occidental Leonesa, ZC – Zona da Cantábria [Adaptado de GAUSS, 2015].

Com a expedição de Décimo Júnio Bruto (138 – 136 a.C.) e com o final da guerra entre os lusitanos e as legiões romanas, Roma começa a dominar um território mais amplo que se estendia da *Hispania Ulterior* até *Olisipo*. No entanto, só no tempo de Sertório e, sobretudo, de César é que se deu a ocupação militar efectiva do território entre o Rio Tejo e o Rio Douro [ALARCÃO 1988a; RODÀ DE LLANZA, 2009].

Durante a Guerra Sertoriana, a produção das minas de prata, chumbo e, também, de cobre foi iniciada nas minas da Serra Morena (Figura 1.1), sofrendo uma interrupção durante a Guerra Civil entre César e Pompeu [BLÁZQUEZ MARTÍNEZ, 1989]. Os minérios de prata e de chumbo da região

mineira de Cartagena-Mazarrón asseguravam a principal fonte de aprovisionamento para a maior parte do território sob domínio romano, durante os séculos II e I a.C. [DOMERGUE, 1990; RODÀ, 2005], como é referido em diversos estudos de proveniência dos lingotes de chumbo descobertos em navios naufragados da Época Republicana [TRINCHERINI *et al.*, 2001, 2009; BROWN, 2011; DOMERGUE *et al.*, 2012; DOMERGUE & RICO, *in press*].

Após décadas de conflito e de instabilidade, foi sob o domínio de Augusto, em 27 a.C., que se procede a uma profunda reforma política e administrativa dos territórios que se encontravam sob o poder de Roma. A *Hispania* foi dividida em três províncias: a *Citerior* passou a designar-se por *Tarraconensis* com a capital em *Tarraco*; e a *Ulterior* foi dividida em duas, a *Baetica* que abrangia a maior parte da região da actual Andaluzia, com a capital em *Corduba*; e a *Lusitania* que engloba um vasto território, desde a fronteira com a *Baetica* até ao Rio Douro, com a capital em *Augusta Emerita* (Figura 1.1) [ALARCÃO, 1988a; DELGADO DOMÍNGUEZ, 2006]. Durante o governo de Augusto intensificam-se as explorações dos minérios na Península Ibérica [DOMERGUE, 1990] e ocorrem as alterações do sistema de administração das minas. Estas passam a ser directamente controladas pelo exército, o que indica o estatuto público das minas, ficando responsável pelo planeamento da exploração de minérios bem como da produção metalúrgica, pelo assegurar do abastecimento e controlo das vias de comunicação [DELGADO DOMÍNGUEZ, 2006]. Contudo, algumas regiões do Norte da Península Ibérica (Astúrias e Cantábria), ricas em recursos minerais, principalmente auríferos, ainda não tinham sido conquistadas. De modo a manter o controlo das províncias Augusto delegou o poder no seu genro Agripa que, segundo a epigrafia de Cartagena, chegou a ser o proprietário das minas dessa região [RODÀ DE LLANZA, 2009]. Com o controlo das minas, Agripa mantinha o abastecimento do chumbo e prata e, por outro lado, consolidava o seu poder político e económico na *Hispania* [RODÀ, 2005], como confirmado através da existência de lingotes de chumbo, descobertos em Comacchio, Itália, com epígrafe de Agripa provenientes de *Carthago Noua* [DOMERGUE *et al.*, 2012].

Com a diminuição da produção da prata e do chumbo das minas de Cartagena no princípio do Império, a produção destes metais é desenvolvida através da exploração das minas da Serra Morena, em particular nas regiões mineiras de Linares-La Carolina, estendendo-se às restantes do Vale de Alcudia, Fuente Obejuna e Los Pedroches [BLÁZQUEZ MARTÍNEZ, 1989; DOMERGUE, 1990; RODÀ, 2005], o que é evidenciado pelos achados de lingotes de chumbo provenientes da Serra Morena e recolhidos no Mediterrâneo Ocidental em vários naufrágios ocorridos [DOMERGUE, 1990; NICOLÀ & RODÀ, 2007; BROWN, 2011].

Ainda durante a Guerra Sertoriana, houve uma tentativa de exploração das minas de Rio Tinto (Figura 1.1) para a produção da prata. Contudo, foi só com o sistema de administração das minas implementado por Augusto, que a exploração dos minérios começou ali efectivamente. A exploração dos minérios argentíferos e a produção de prata, cobre e, possivelmente, também de ouro nesta região extremamente abundante em minerais, como é a Faixa Piritosa Ibérica, sofreu um enorme

desenvolvimento da actividade metalúrgica a partir dessa época [EDMONDSON, 1989; DELGADO DOMÍNGUEZ, 2006]. Enquanto a fiscalização e o controlo das regiões mineiras continuaram sob a acção do Imperador no Reinado de Tibério (14 – 37), no Reinado de Cláudio (41 – 54) introduziu-se a administração das minas pelos civis (*procuratores metallorum*), documentadas em Época Flaviana [DOMERGUE, 1990; REDENTOR, 2010]. Durante a Época de Cláudio começa uma intensa exploração mineira e metalúrgica que se vai mantendo até à primeira metade do século II, atingido o auge da produção nos Reinados de Trajano (97 – 117) e Adriano (117 – 138) [DELGADO DOMÍNGUEZ, 2006].

Durante os primeiros séculos do Império Romano, a Península Ibérica continuou como grande abastecedora de chumbo metálico no mundo romano, uma vez que usufruía de uma rota bem definida, por via marítima, para que este metal chegasse ao porto de Ostia, passando junto à costa ocidental da Sardenha e atravessando o Estreito de Bonifácio [RODÀ, 2005].

A partir da segunda metade do século II sucede o colapso da produção de metais nas minas de Rio Tinto, eventualmente uma consequência da exploração exaustiva dos recursos de mineralização existentes, sendo totalmente abandonadas durante o século III. Neste período, os Romanos dirigem os seus interesses para a exploração dos minérios na *Britannia* (região centro e sul da actual Grã-Bretanha) e *Dacia* (actual Roménia) [EDMONDSON, 1989; DELGADO DOMÍNGUEZ, 2006].

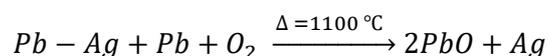
## 1.2 Exploração e produção do chumbo em Época Romana

A Romanização da Península Ibérica incluiu, também, a aquisição dos territórios de grande tradição mineira, entrando em contacto com uma mão-de-obra indígena conhecedora e experiente na exploração de minérios. A mineração romana acompanhada do conhecimento topográfico, hidráulico e geológico, possibilitou a realização de trabalhos de grande capacidade desconhecidos para a época e ao mesmo tempo, uma exploração racional e sistematizada dos jazigos minerais, alcançando níveis de produção somente superados durante a Revolução Industrial [SILVA & FÉLIX, 2008; ARBOLEDAS MARTINEZ *et al.*, 2014].

Os filões que ocorressem à superfície eram explorados por meio de valas a céu aberto (as cortas), como são exemplos algumas minas da Faixa Piritosa Ibérica e de Cartagena-Mazarrón e, no caso de serem mais profundos, as minas eram exploradas através de um sistema de poços e galerias, como em Linares-La Carolina, onde se encontram evidenciados os métodos utilizados para a sua exploração. Os poços verticais eram escavados até atingirem os filões e, uma vez alcançados, abriam-se as galerias que seguiam a direcção desses filões de mineral [ALARCÃO, 2004; ARBOLEDAS MARTINEZ *et al.*, 2014].

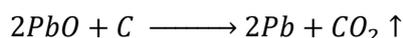
O chumbo metálico, como já foi referido, está estreitamente associado ao processo metalúrgico de extracção da prata – a copelação [FORBES, 1971] – onde foi utilizado em larga escala, tornando-se assim de elevada importância económica durante a Época Romana [CRADDOCK, 1995].

A principal fonte para a produção da prata era a galena argentífera. A redução do minério, independentemente do tipo de minério argentífero utilizado, consistia em três fases, como descrito por HEALY [1978]. A primeira fase envolvia a trituração, lavagem e secagem do minério, seguida de uma segunda fase de calcinação, para remoção dos sulfuretos e obtenção de óxidos, e finalizava com a redução do minério. Esta última etapa do processo é caracterizada pela presença de chumbo, que actua como um colector da prata, e que, no caso das jarosites argentíferas, tipo de minério característico das minas de Rio Tinto, teria de ser adicionado em excesso. Esta situação é evidenciada pela descoberta de cinco lingotes de chumbo, dois deles com a inscrição “*Carthago*” e, cujas razões isotópicas do Pb indicam ser provenientes de minérios de Cartagena [DOMERGUE, 1990; ANGUILANO *et al.*, 2010; ROTHENHOEFER *et al.*, 2016]. A separação da liga chumbo-prata dos restantes constituintes do minério ocorre à medida que alguns elementos são volatilizados, em particular o arsénio, ou incorporados na escória, como o ferro, manganês, silício, cálcio e alumínio. A fase seguinte consiste na separação da prata do chumbo por copelação, em que o régulo de chumbo-prata é liquefeito num cadinho, insuflando ar a uma temperatura de 1100 °C, ocorrendo a seguinte reacção química:



O chumbo sofre uma oxidação preferencial, cujo subproduto resultante é monóxido de chumbo ou litargírio (PbO), com diversas impurezas de cobre (Cu), estanho (Sn), antimónio (Sb), arsénio (As) e bismuto (Bi) [HEALY, 1978; GALE & STOS-GALE, 1981; STOS-GALE & GALE, 1982]. A prata, acompanhada de alguns vestígios de Au, Bi e Cu, não é oxidada e quando o litargírio é removido, através de processos mecânicos ou absorvido nas paredes do cadinho, encontra-se sob a forma globular a sobrenadar o banho de chumbo fundido, mencionado por Plínio (*Nat. Hist.* XXXIII 95) “*argentum autem innatat superne, ut oleum aquis.*” – como óleo na água [CRADDOCK, 1995].

A última fase consiste na redução do litargírio para a obtenção do chumbo metálico, um simples processo que ocorre na presença de carvão, da seguinte forma:



A crescente exploração da prata resultou, assim, na produção de grandes quantidades de chumbo que foi objecto de aplicações muito diversificadas, desde união de elementos de estatuária ou arquitectónicos, à manufactura de urnas, sarcófagos, pequenos artefactos como pesos, artigos de joalheria e mesmo para fins militares, como os projecteis para funda, além de, e principalmente, em

canalizações para drenagem e abastecimento de água a edifícios públicos e privados das cidades e *villae*. Em consequência, a determinação das fontes das matérias-primas utilizadas na produção deste metal reveste-se da maior importância, permitindo identificar rotas comerciais utilizadas no mundo romano (CRADDOCK, 1995).

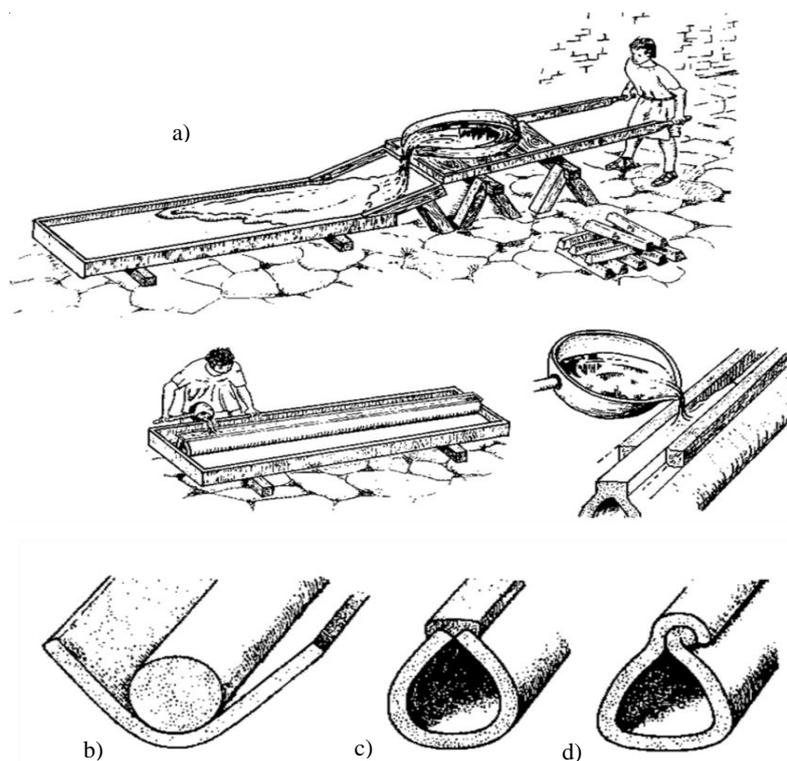
### 1.3 Aplicações do chumbo em Época Romana

O chumbo durante a Época Romana surge em inúmeros contextos do quotidiano, como referido anteriormente, encontrando-se sob diversas formas tanto em meio militar, como em meio doméstico, industrial e comercial, funerário e, mesmo, medicinal. Em meio militar destaca-se o vasto e difundido uso dos projecteis para funda (*glandes plumbeae*), os quais têm sido encontrados na Península Ibérica em contextos cronológicos do final da República, em particular os associados às Guerras Sertorianas e Civis. Em virtude da elevada presença destes achados arqueológicos, tudo indica que os projecteis eram tão fáceis de fabricar que podiam ser manufacturados pouco antes do conflito ou, eventualmente, mesmo enquanto as legiões romanas combatiam. Para além disto, a Península Ibérica tinha as condições favoráveis à produção deste tipo de munição, dada a riqueza metalífera da *Hispania* e a grande facilidade em moldar este metal, não havendo a necessidade de os recuperar durante os conflitos ou, mesmo, quando os acampamentos eram abandonados [GUERRA & PIMENTA, 2013].

No entanto, foi em meio urbano e doméstico que teve a maior aplicação, em particular, na engenharia hidráulica, nomeadamente na condução e distribuição de um bem imprescindível para a sobrevivência do Homem como a água através das canalizações de chumbo (*fistulae plumbeae aquariae*) [ACERO PÉREZ & CANO ORTÍZ, 2007]. As canalizações que distribuíam a água pelas cidades podiam ser em chumbo, madeira, cerâmica ou pedra, contudo só o chumbo permitia o transporte de água sob pressão, justificando a sua rápida expansão pelas urbes do império. As redes de canalizações em chumbo estavam soterradas no subsolo das cidades, mas também podiam estar instaladas nas paredes e passeios, sendo por exemplo visíveis em Pompeia [REIS, 2014] e Conimbriga. O transporte e distribuição de água no interior dos centros urbanos transformaram-se numa das mais maravilhosas demonstrações do domínio técnico romano [REIS, 2013]

Como referido previamente, as vantagens do uso do chumbo metálico reside na sua maleabilidade e baixa temperatura de fusão, permitindo adaptar-se a diferentes formas, o que permite modificações repentinas no traçado da canalização, suportar elevadas pressões e resistência à corrosão, acrescido do baixo preço da matéria-prima [CANO ORTÍZ & ACERO PÉREZ, 2004; RODÀ DE LLANZA, 2007; REIS, 2014]. No caso de fissuras, a reparação era simples uma vez que poderiam ser facilmente soldadas. A manufactura das *fistulae aquariae* estava a cargo do *plumbarius*, bem como a sua colocação, reparação e manutenção. As canalizações eram feitas a partir do chumbo fundido e

posteriormente vazado em "moldes" de formato rectangular. Após o arrefecimento, a folha de chumbo seria enrolada à volta de uma barra cilíndrica por martelagem conseguindo-se um tubo de secção mais ou menos circular ou ovóide. Uma vez enrolada seria necessário unir os extremos da folha de chumbo por martelagem ou, mais frequentemente, a união era realizada cobrindo os extremos com chumbo metálico fundido ou soldando-os com uma liga de chumbo-estanho ou, então, sobrepondo simplesmente uma extremidade sobre a outra (Figura 1.2) [BAIRRÃO OLEIRO, 1992; TYLECOTE, 1992; CANO ORTÍZ & ACERO PÉREZ, 2004].



**Figura 1.2.** Esquema da manufactura das *fistulae plumbeae aquariae*: a) Oficina b) Enrolamento da placa de chumbo sob uma barra cilíndrica; c) união com chumbo ou solda; d) sobreposição de uma extremidade sobre a outra [adaptado <http://www.romanaqueducts.info/technicalintro/lead1.htm>, Maio 2017].

A "costura" da união obtinha-se através de um molde em forma de caixa sobre a qual seria vazado o metal fundido. Este tipo de junção seria de boa qualidade com resistência suficiente para as elevadas pressões de água [TYLECOTE, 1992]. Quando era necessário unir diferentes canalizações, utilizava-se uma espécie de manga curta soldada às extremidades dos dois tubos de modo a assegurar a estanquicidade e resistência dos mesmos [CANO ORTÍZ & ACERO PÉREZ, 2004; RODÀ DE LLANZA, 2007]. De acordo com a literatura clássica, Plínio refere que, na manufactura das *fistulae aquariae*, o chumbo só se ligava na presença de estanho (Sn), constituindo a solda uma liga Pb-Sn na proporção de 2:1, a qual designou por *tertiarium*. Existem alguns estudos realizados sobre a técnica utilizada na união das canalizações de chumbo romanas que evidenciam a utilização de materiais e técnicas diversificadas. Gowland verificou que o metal adicionado na manufactura das uniões podia ser

composto só de chumbo, ou de uma liga contendo 5 % de Sn ou de uma solda de Pb com 25 % de Sn [in WYTTEBACH & SCHUBIGER, 1973]. Smythe [1939], na análise de uma canalização de chumbo pertencente aos banhos termais de Roma não encontrou Sn no metal adicionado à união. Um outro estudo identificou que a liga utilizada tinha apenas 0,6 % de Sn, numa canalização proveniente de Portugal, e  $\leq 0,3$  %, em seis da Suíça. Para além disso, verificou-se que a técnica mais utilizada nas uniões consistia só na adição de chumbo [WYTTEBACH & SCHUBIGER, 1973]. Mais recentemente, um outro estudo concluiu que os romanos utilizaram, para a manufactura da união de uma canalização de Roma, a técnica de soldar em vez de uma simples união com adição de chumbo [PAPARAZZO, 1994].

Dos finais do século I a.C. são conhecidas as grandiosas obras públicas, levadas a cabo por Agripa, cuja engenharia hidráulica associada a uma arquitectura monumental se destacaram em Roma, edificando-se sistemas notáveis de alimentação e de distribuição de água fazendo uso de uma rede complexa de canalizações em chumbo. Para este feito, uma elevada quantidade de chumbo foi importada das províncias romanas [RODÀ DE LLANZA, 2007; REIS, 2014; DOMERGUE & RICCO, *in press*]. Exemplos são os aquedutos de *Aqua Julia* e *Aqua Virgo*, utilizados para abastecer a cidade de Roma, cuja edificação demandava grandes quantidades de chumbo para o fabrico das canalizações. Possivelmente, foi à construção destes aquedutos que pode estar associada o estabelecimento de um sistema de medição das *fistulae aquariae* [EVANS, 1982; RODÀ, 2005; DEMBSKEY, 2009]. O seu processo de fabrico era feito de maneira uniformizada, pelo menos desde a Época de Augusto, em que se estabeleceu um calibre em função do caudal da água e uma nomenclatura que lhe estava directamente relacionada, uma vez que o calibre se definia segundo a largura e o peso da folha de chumbo antes de moldar. Vitruvius estabelece o primeiro regulamento para a classificação do calibre das *fistulae* em que o calibre básico, de menor dimensão, era a *quinarius* com um diâmetro interno de 2,3 cm, sendo mais tarde modernizado por Frontino, que o actualizou e acrescentou à classificação calibres superiores para as canalizações pertencentes aos sifões dos aquedutos [CANO ORTÍZ & ACERO PÉREZ, 2004; RODÀ DE LLANZA, 2007]. As *fistulae* de maiores dimensões deviam ser utilizadas nos sifões dos aquedutos, enquanto as de tamanho médio e pequeno seriam utilizadas na distribuição urbana. Nas cidades romanas era importante definir o calibre das canalizações do ponto de vista técnico e, principalmente, económico, uma vez que a água se distribuía pela cidade e se pagava em função do diâmetro das canalizações, independentemente do volume de líquido que proporcionava. Acrescente-se ainda que as inscrições, que aparecem nas canalizações em chumbo, podem corresponder ao nome do Imperador, ao proprietário da canalização, ao destinatário, ou ser o nome do *plumbarius* responsável pela sua manufactura e colocação [CANO ORTÍZ & ACERO PÉREZ, 2004; BRUUN, 2006; 2012]. A elevada escassez de canalizações em chumbo com inscrições é, nomeadamente em Roma e em Ostia, de cronologia pré-Flaviana, o que pode ser explicado pelo facto de os achados arqueológicos de cronologia mais recente estarem mais bem preservados e,

possivelmente, a maioria das canalizações pertencentes ao início do século I terá sido removida e o chumbo reutilizado [BRUUN, 2012].



## 2. ANÁLISE QUÍMICA EM ARQUEOMETALURGIA

### 2.1 Composição elementar

Em estudos de proveniência tem sido discutida a utilização dos teores em elementos menores e vestigiais, presentes nos artefactos metálicos e vestígios de produção metalúrgica, como indicadores dos depósitos minerais a partir dos quais terá sido extraído o minério utilizado, estabelecendo-se, assim, uma “assinatura” química para esses depósitos. O objectivo proposto pelos investigadores alemães de Stuttgart, no âmbito do projecto SAM (*Studien zu den Anfängen der Metallurgie*), foi, neste campo, o da identificação dos depósitos minerais a partir dos quais os artefactos metálicos, de base cobre, teriam sido produzidos na Europa, durante a Pré-História Recente. Esse estudo permitiria a reconstrução de rotas de comércio, bem como de interacções culturais, no Calcolítico e na Idade do Bronze. Contudo, apesar do elevado número de análises realizadas (22000 amostras de artefactos metálicos constituídas maioritariamente por cobre), não foi consensual que os objectivos propostos tivessem sido atingidos. Os investigadores de Stuttgart consideraram que as distribuições elementares, principalmente da Ag, As, Bi, Ni e Sb, constituiriam a “assinatura” química a ter em conta. No entanto, menosprezaram o fraccionamento dos elementos vestigiais, como consequência do processo metalúrgico de transformação do minério em metal, bem como a tipologia dos artefactos, os dados associados aos respectivos contextos arqueológicos, designadamente cronológicos, e localizações geográficas [ROHL & NEEDHAM, 1998; HAUPTMANN, 2007].

Outro estudo, de Pittioni [*in* HAUPTMANN, 2007], considerou a “relação depósito mineral – metal acabado” utilizando os elementos Ag, As, Co, Bi, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn. Por seu lado, Pernicka realizou um estudo bastante extenso acerca do comportamento dos elementos químicos nos processos de redução dos minérios, sugerindo que a Ag, As, Au, Bi, Co, Fe, Ir, Ni, Pb, Sb, Se e Zn, bem como os metais do grupo da platina, poderiam ser utilizados como indicadores dos minérios donde o metal foi extraído [HAUPTMANN, 2007; PERNICKA, 2014]. No entanto, dado que a composição elementar do metal depende do processo de redução do minério, em que há várias variáveis nas diferentes etapas de redução, as concentrações elementares do metal produzido vão variar. Assim, noutros trabalhos demonstrou-se que, no processo de redução dos minérios de cobre, o Bi e o Pb se separam do cobre metálico, enquanto a Ag e o Ni são retidos [ROHL & NEEDHAM, 1998]. Também os teores dos elementos As, Pb, Sb e Zn no metal dependem das condições de redução. O Zn, tal como o As, é volátil apresentando, para além disso, uma elevada afinidade para ficar retido na escória [TYLECOTE *et al.*, 1977]. A investigação realizada permitiu verificar que elevadas concentrações de As e Ni podem estar associadas à redução de minerais de cobre secundário contendo As, e segundo outros estudos, essa concentração está igualmente relacionada com a temperatura e duração dos processos metalúrgicos que são muito variáveis com a tecnologia utilizada na antiguidade [*in* ROHL & NEEDHAM, 1998].

No caso dos artefactos de chumbo, a distribuição dos elementos vestigiais ocorre de modo similar à da dos artefactos de cobre. No entanto, deverá ter-se em conta que o chumbo metálico é proveniente da redução directa de minérios de chumbo (galenas, os mais frequentes) ou do litargírio, um subproduto resultante da copelação da prata.

De um modo geral, o litargírio apresenta como elementos vestigiais As, Bi, Cu, Sb, Sn e Zn. No entanto, os teores destes elementos diferem consoante a altura em que o litargírio é produzido, se logo no princípio ou se no fim do processo de copelação da Ag. O litargírio formado inicialmente é muito impuro com elevados teores de As e Sb. Por outro lado, o litargírio “relativamente puro”, produzido posteriormente no processo de copelação, é bastante empobrecido em As e Sb, quando comparado com o litargírio inicial ou com o produzido directamente de um minério de chumbo. O Bi tende a ficar retido na prata, sendo transferido apenas para o litargírio formado no final da copelação. O Cu não é incorporado preferencialmente nos produtos de oxidação formados inicialmente, tendendo a manter uma concentração mais ou menos constante no litargírio ao longo de todo o processo [STOS-GALE & GALE, 1982].

De acordo com o referido previamente e com base em trabalhos publicados por vários autores, apresenta-se na Tabela 2.1, de forma sucinta, a informação fornecida pelos teores em elementos químicos nos artefactos de chumbo sobre a matéria-prima utilizada para a produção deste metal.

**Tabela 2.1.** Elementos característicos e indicativos da matéria-prima utilizada para a produção do chumbo.

Elementos	Variação da composição dos elementos	Identificação	Referências
Sn	$> 100 \text{ mg kg}^{-1}$	Chumbo reciclado com solda de Sn	ASDERAKI & REHREN, 2006
	$\leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$	Chumbo não reciclado com solda de Sn	
Ag	$]100 - 400[ \text{ mg kg}^{-1}$	Chumbo obtido por redução de galenas empobrecidas em Ag	HEALY, 1978; PERNICKA <i>et al.</i> , 1982; STOS-GALE & GALE, 1982; GALE <i>et al.</i> , 1984; CRADDOCK <i>et al.</i> , 1987; MONTERO-RUIZ <i>et al.</i> , 2008; RENZI <i>et al.</i> , 2009; MONTERO-RUIZ <i>et al.</i> , 2009a
	$\leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$	Chumbo obtido por redução do PbO	
Ag vs Bi	Ag = $]100 - 400[ \text{ mg kg}^{-1}$ e elevado teor de Bi	Chumbo obtido por redução de galenas empobrecidas em Ag	CRADDOCK, 1995; KULLEF <i>et al.</i> , 2006
	Ag $\leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$ e baixo teor de Bi	Chumbo obtido por redução do PbO	
Chumbo não reciclado com solda de Sn	Cu vs Ni	Chumbo obtido por redução do PbO, resultante de minérios de Cu associados aos minérios de Pb/Ag	KULLEF <i>et al.</i> , 2006
	Ag vs Sb	Correlação positiva	TYLECOTE <i>et al.</i> , 1977; PERNICKA <i>et al.</i> , 1981; STOS-GALE & GALE, 1982; PERNICKA, 1999; KULEFF <i>et al.</i> , 2006

Contudo, nos estudos de proveniência, baseados na caracterização elementar, é difícil estabelecer uma relação directa entre o minério e o artefacto metálico, uma vez que ocorrem fraccionamentos dos elementos vestigiais como consequência dos processos metalúrgicos de transformação do minério em metal, nomeadamente na redução do minério e subsequente purificação do metal [BRILL & WAMPLER, 1967; HAUPTMANN, 2007]. Para além disso, ocorrem variações mineralógicas e químicas dentro de um mesmo depósito de minério, designadamente entre a zona mais superficial e as zonas mais profundas. O modo de ultrapassar estes problemas, em estudos de proveniência, é utilizar a composição isotópica do Pb, uma vez que esta não varia com a profundidade num qualquer depósito mineral com uma determinada idade, nem ocorre qualquer fraccionamento isotópico durante os processos metalúrgicos, isto é, desde a redução do minério até à manufactura do artefacto, como veremos no subcapítulo seguinte.

## 2.2 Composição isotópica do chumbo em arqueometalurgia

A assinatura isotópica de Pb dos artefactos, complementada com a análise elementar dos mesmos, permite estabelecer estudos de proveniência fiáveis, identificando as fontes de matéria-prima utilizadas na manufactura desses mesmos artefactos.

O chumbo, no meio ambiente, existe sob a forma de quatro isótopos estáveis,  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , em que os isótopos radiogénicos  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$  são o produto final das séries de decaimento radioactivo do urânio ( $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$ ) e do tório ( $^{232}\text{Th}$ ), respectivamente. O  $^{204}\text{Pb}$  é o único isótopo estável que não é produto de um decaimento e, conseqüentemente, a sua concentração no depósito mineral mantem-se constante ao longo do tempo.

A abundância relativa dos isótopos de Pb numa determinada massa mineral depende essencialmente da concentração relativa de Pb, Th e U nessa mesma massa aquando da sua formação, do período de semi-desintegração ( $t_{1/2}$ ) dos isótopos de origem e do tempo que decorreu desde essa formação (Tabela 2.2)

**Tabela 2.2.** Isótopos de Pb, período de semi-desintegração ( $t_{1/2}$ ) e constante de decaimento ( $\lambda$ ) dos seus isótopos de origem [HAUPTMANN, 2007; KOMAREK *et al.*, 2008].

Série de decaimento	$t_{1/2}$ (x $10^9$ anos)	$\lambda$ (anos $^{-1}$ )
$^{204}\text{Pb}$	-	-
$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	4,466	$1,552 \times 10^{-10}$
$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	0,704	$9,850 \times 10^{-10}$
$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	14,01	$4,948 \times 10^{-11}$

O Pb pode existir num minério como sendo o elemento principal, como na galena (PbS), ou como elemento menor ou vestigial em outros minerais. Apesar de o Pb poder existir com diversos teores num dado depósito mineral, as razões isotópicas do Pb são semelhantes para qualquer mineral desse depósito, desde que todos eles tenham sido submetidos ao mesmo processo geológico [ROHL & NEEDHAM, 1998]. Segundo Barnes, teoricamente é possível ter para cada depósito mineral uma assinatura isotópica própria. No entanto, em muitos casos existe uma diferença mínima entre diferentes depósitos minerais, o que exige a utilização de técnicas analíticas de elevada sensibilidade, como a espectrometria de massa de alta resolução, o que os permite diferenciar [STOS-GALE & GALE, 2009; Pollard & Bray, 2014].

Diversos estudos demonstraram que independentemente do teor de Pb presente nos artefactos, a assinatura isotópica do Pb característica do minério donde foi obtido mantém-se constante, não ocorrendo fraccionamento isotópico nos diferentes processos metalúrgicos, sendo transferida

uniformemente do minério para o metal, e o mesmo sucede no processo de corrosão do metal [BUDD *et al.*, 1995; ROHL & NEEDHAM, 1998; HAUPTMANN, 2007; STOS-GALE & GALE, 2009].

No entanto, durante o processo metalúrgico, a utilização de matérias-primas contendo chumbo com origens diversas, como na produção de ligas, ou a reciclagem de sucata de metal podem associar materiais com composições isotópicas distintas [ROHL & NEEDHAM, 1998; HAUPTMANN, 2007]. A problemática da reutilização/reciclagem de metal agravou-se com o desenvolvimento da produção de metal em grandes quantidades a partir do Bronze Final/Idade do Ferro [HAUPTMANN, 2007]. Um exemplo paradigmático, em que o uso da reutilização/reciclagem de metal se expandiu em larga escala, aconteceu com a queda do Império Romano, em que todo o tipo de metal antigo foi saqueado e reutilizado, como ocorreu com as canalizações de chumbo [PERNICKA, 2014].

A interpretação das assinaturas isotópicas em estudos de proveniência faz-se normalmente através de uma representação gráfica bidimensional das razões isotópicas de Pb:  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  dos materiais, comparando com as assinaturas isotópicas dos prováveis depósitos minerais que estarão na sua origem [ROHL & NEEDHAM, 1998; STOS-GALE & GALE, 2009]. A abundância do  $^{207}\text{Pb}$  tem variado ligeiramente ao longo do tempo, comparativamente ao  $^{206}\text{Pb}$ , porque grande parte do  $^{235}\text{U}$  já decaiu, enquanto o  $^{238}\text{U}$  tem uma abundância relativamente elevada na Terra [KOMÁREK *et al.* 2008]. Para além disso, a normalização ao isótopo  $^{204}\text{Pb}$  proporciona uma observação de uma maior variabilidade entre os depósitos e, uma vez que o decaimento radioactivo é um processo irreversível, as razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  aumentam com o tempo [VILLA, 2009].



### 3. SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS

O presente estudo foi desenvolvido tendo muito por base o sítio arqueológico de *Conimbriga* dado se conservar aí um bem documentado complexo sistema de engenharia hidráulica, composto por canalizações de chumbo, instaladas durante o Império Romano. *Conimbriga*, cidade pré-romana foi um centro industrial de grande importância económica na *Lusitania*, cujo período de maior prosperidade se deu entre os séculos I e IV d.C. Nos anos 30, do século passado, a investigação arqueológica do sítio começou efectivamente no domínio da arquitectura doméstica, sendo sujeito a grandes escavações sob a direcção do arqueólogo Vergílio Correia. Os edifícios domésticos que foram descobertos diferenciavam-se através de notáveis painéis de mosaicos. Mais tarde, na década de 50, as escavações do sítio arqueológico de *Conimbriga* foram retomadas sob a direcção de João Manuel Bairrão Oleiro. Na década de 60 foi criado o Museu Monográfico de Conimbriga, do qual Bairrão Oleiro foi director, e nesse período foram levadas a cabo outras escavações sob a direcção de, entre outros, Isabel Pereira e, as chamadas campanhas arqueológicas luso-francesas, sob a responsabilidade de Jorge Alarcão e Robert Etienne, da Universidade de Bordéus. Para além da descoberta dos painéis de mosaico nos diferentes edifícios e das canalizações de chumbo do sistema hidráulico, foram recolhidos inúmeros fragmentos de cerâmica, constituindo cerca de 95% do material recolhido [Correia, 2013], fragmentos de vidro, diversos artefactos metálicos incluindo vasos metálicos, pesos para pesca, pratos, caçarolas e componentes de sítulas.

No que se refere ao sistema hidráulico, o inventário do enorme acervo de canalizações de chumbo guardadas nas actuais reservas do Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga, foi realizado

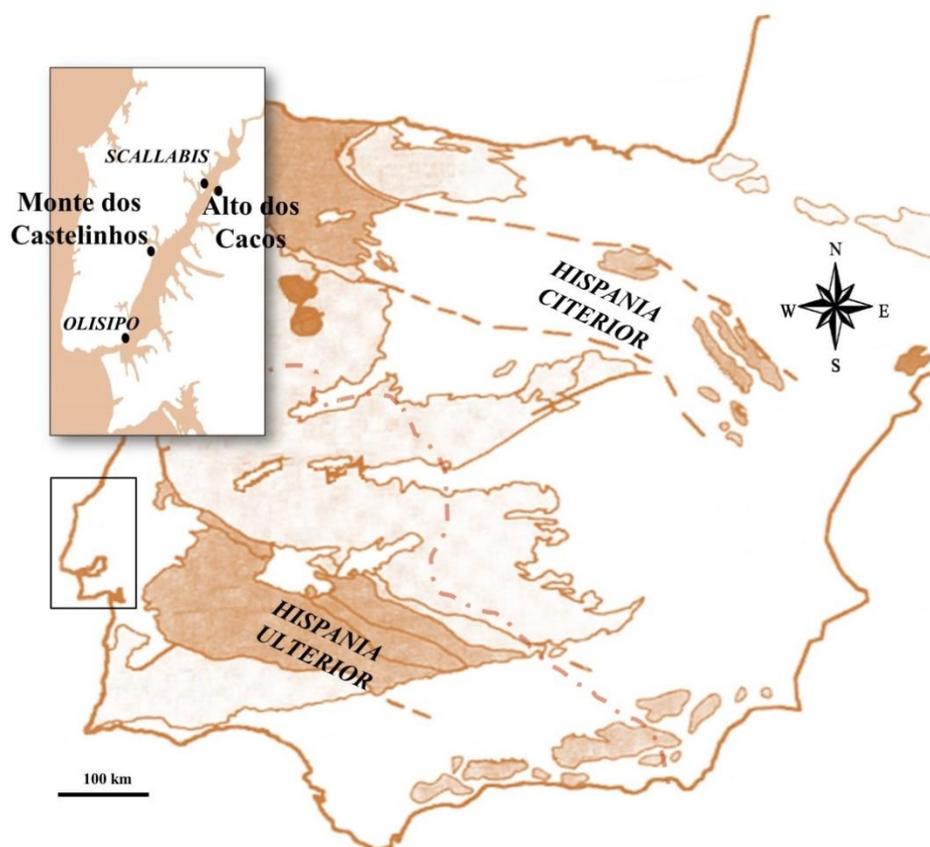
no âmbito do trabalho de Doutoramento em Arqueologia de Pilar Reis [2014]. Estas canalizações foram descobertas nos diferentes edifícios domésticos e públicos escavados em Conimbriga, e constituem o maior espólio nacional deste tipo de artefactos de chumbo.

Ao longo deste estudo foi igualmente possível estudar as colecções de canalizações de chumbo de outros sítios arqueológicos da mesma época (Figura 3.1), designadamente de *Augusta Emerita*, a capital da província da *Lusitania*, de *Mirobriga* e de alguns outros locais situados já na região de Huelva, na *Baetica*, muito próximo ou mesmo na Faixa Piritosa Ibérica (*Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago).



**Figura 3.1.** Localização geográfica dos sítios arqueológicos de *Conimbriga*, *Augusta Emerita* e *Mirobriga* pertencentes à província da *Lusitania*, e de *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago pertencentes à província da *Baetica* [Adaptado de GAUSS, 2015].

De modo a compreender melhor a proveniência da matéria-prima utilizada e a evolução da metalurgia do chumbo em Época Romana estudaram-se também artefactos deste metal de cronologia Tardo-Republicana. Particular destaque foi dado ao chumbo utilizado num tipo vulgar de armamento militar, as *glandes plumbeae* (projecteis de funda), de fabrico simples e fácil transporte, bem como a possíveis restos de produção metalúrgica deste metal encontrados em território actualmente português, pertencente à *Hispania Ulterior*, durante a República. Os sítios arqueológicos donde provêm as amostras analisadas são o Alto dos Cacos e o Monte dos Castelinhos, ambos situados no Vale do Tejo (Figura 3.2).



**Figura 3.2.** Localização geográfica dos sítios arqueológicos de Alto dos Cacos e Monte dos Castelinhos, pertencentes à *Hispânia Ulterior* [Adaptado de GAUSS, 2015].

Neste capítulo proceder-se-á a uma breve descrição dos sítios arqueológicos mencionados, tendo em atenção os contextos donde provêm os artefactos arqueológicos analisados.

### 3.1 CONIMBRIGA

*Conimbriga*, situada na área do Baixo Mondego, no *conventus scalibatanus* da província da *Lusitania* (Figura 3.1), distingue-se essencialmente pela sua boa preservação e arquitectura doméstica, partilhando estas características com algumas urbes do Império como *Pompeii*, *Herculaneum* ou *Ostia* [CORREIA, 2013].

A povoação que já existia na Idade do Ferro foi provavelmente ocupada pelos romanos, em finais do séc. II a.C., durante as campanhas militares de Décimo Júnio Bruto [ALARCÃO 1988b; CORREIA, 2013]. Por essa altura não houve grande modificação da urbe de *Conimbriga*. Durante o Reinado de Augusto, a cidade teve, então, uma importante renovação urbanística, com a construção de um primeiro Fórum e, em virtude do crescimento populacional, com a necessidade de captação de água de nascentes mais distantes, edificou-se um Aqueduto que ligava a nascente de Alcabideque às

primeiras termas da cidade, alimentando fontes nas ruas e praças. [ALARCÃO, 1988b; REIS, 2014]. Em Época Flaviana (77 A.D.), a cidade recebeu o estatuto municipal e passou a chamar-se *Flavia Conimbriga*, o que originou um grande programa de obras públicas, construindo-se novas termas que foram concluídas no Reinado de Trajano. No Baixo-Império, *Conimbriga* foi cercada de muralhas, tal como aconteceu em outras cidades romanas do Ocidente. Em 464, os Suevos tomaram a cidade destruindo o poder político-administrativo, que se encontrava a cargo da família Cantaber [ALARCÃO, 1988b]

### O Aqueduto

A construção do Aqueduto de *Conimbriga* data dos finais do reinado de Augusto, mais precisamente de finais do século I a.C. ou da primeira década do século I, tendo como finalidade, quase exclusivamente, abastecer o primeiro edifício das Termas do Sul [ALARCÃO & ETIENNE, 1977]. Em fase posterior, o aqueduto começou, também, a proceder ao fornecimento de água a instalações domésticas e comerciais. De modo a assegurar o funcionamento desse novo sistema de abastecimento foi remodelado e adaptado o *castellum aquae* urbano por forma a receber as novas canalizações (em chumbo) [REIS & CORREIA, 2006; REIS, 2014].

### As Termas

A água é o elemento primordial das termas, bem como a razão de ser da sua existência. Em *Conimbriga*, foram identificados três edifícios termais [ALARCÃO & ETIENNE, 1977; CORREIA & REIS, 2000; REIS, 2014]:

- Termas do Sul, edifício I, cuja data de construção se assume como Augustana, uma vez que o Aqueduto terá sido construído, em simultâneo, para o seu abastecimento. Termas do Sul, edifício II, um dos estabelecimentos públicos de maior monumentalidade da cidade de *Conimbriga* e de relevância para o presente estudo, considerando que a única canalização de chumbo, que foi analisada, recolhida de termas públicas, provém deste contexto arqueológico. Com o propósito de substituir as Termas do Sul da época de Augusto, foram erguidas estas segundas termas (edifício II), de maiores dimensões, incluídas na arquitectura urbanística Flaviana, as quais foram concluídas já no reinado de Trajano (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** As grandes Termas do Sul.

- Termas da Muralha, eventualmente associadas à transição da Época Júlio-Claudiana para a Flaviana;
- Termas do Aqueduto, edificadas já no século IV e situadas próximo do *Castellum aquae*.

### A Casa dos Repuxos

A Casa dos Repuxos, localizada numa das principais vias da cidade é uma das mais imponentes *domus* de Conimbriga, sendo das mais interessantes da *Lusitania*, tanto a nível arquitectónico como decorativo (mosaicos) [REIS & CORREIA, 2006; Correia, 2011; REIS, 2014].

A construção do seu sistema hidráulico data de uma 1ª fase de construção, em meados do séc. I d.C., evidenciando-se por vestígios do escoamento da cisterna. Uma remodelação profunda ocorreu no 2º quartel do séc. II d.C., durante o Reinado de Adriano, quando se procedeu a uma alteração radical do sistema de abastecimento e escoamento das águas utilizadas na casa, além da construção de fontes decoradas com repuxos [REIS & CORREIA, 2006; CORREIA, 2013].

A adopção de modelos arquitectónicos específicos, nos quais a disponibilidade de água corrente e sob pressão, transportada por canalizações de chumbo, permitia usufruir da água como elemento decorativo, levou a um aumento do tamanho dos peristilos, surgindo neles jardins e fontes (Figura 3.4) [REIS, 2013].



**Figura 3.4.** Casa dos Repuxos, com o pormenor dos repuxos em funcionamento.

Na Casa dos Repuxos foram identificadas e recolhidas diversas canalizações de chumbo. No entanto, não se sabe identificar a posição dos fragmentos recuperados na estrutura da canalização.

### A Casa de Cantaber

O *balneum* da Casa de Cantaber, construído durante o século II, situa-se na nova área de ampliação Augustana, sendo no fim do século II, em período de remodelações, que ocorre a construção de termas privadas, devido à necessidade de uma maior comodidade no espaço doméstico. Em finais do século III e início do século IV, sofre profundas remodelações na sua estrutura, em

consequência da construção da muralha baixo-imperial, mantendo-se o projecto inicial entre os espaços abertos e espelhos de água [CORREIA & REIS, 2000; REIS, 2004; CORREIA, 2011; REIS, 2014].

### 3.2 AUGUSTA EMERITA

Cidade, que localiza-se nas margens do rio Guadiana, foi fundada como centro urbano *ex novo* em 25 a.C. por *Publius Carisius*, legado de Augusto, como colónia capital da província da *Lusitania* (Figura 3.1), no *Conventus Emeritensis* [NOGALES BASARRATE & ÁLVAREZ MARTÍNEZ, 2013].

Agripa foi o benfeitor dos emeritenses desempenhando um papel primordial no processo da urbanização, implementando novos modelos arquitectónicos, sobretudo de engenharia hidráulica, tornando *Emerita* na cidade modelo, à imagem de Roma, para a província da *Lusitania* [FABIÃO, 2014; ÁLVAREZ MARTÍNEZ, *in press*]. Para o abastecimento de água à Colónia de *Augusta Emerita* foram erguidos três complexos hidráulicos romanos de maior relevância na Península Ibérica: os Aquedutos de *Aqua Augusta*, o primeiro a ser construído no Reinado de Augusto, o de San Lázaro e o de Proserpina ou dos Milagres (Figura 3.5) [NOGALES BASARRATE & ÁLVAREZ MARTÍNEZ, 2014; REIS, 2014].



**Figura 3.5.** Aqueduto de Proserpina ou dos Milagres em Mérida.

Para além destas grandiosas obras públicas, que abasteciam de água a cidade, foram também edificadas termas públicas, em que se destacam as termas do Fórum, de Época Cláudio–Neroniana, apresentando canalizações de chumbo no seu interior e cujo abastecimento era feito, provavelmente, pelo aqueduto de San Lázaro [REIS, 2014].

### 3.3 MIROBRIGA

A *civitas* de *Mirobriga* (Figura 3.1) localizava-se no *conventus pacensis* da província da *Lusitania*, a qual na literatura clássica é designada por Plínio, o Velho, como *Mirobriga Celticorum*. No tempo dos Flávios foi quando se deu uma importante reestruturação urbana. Esta urbe romana distingue-se pelo seu *Forum*, zona residencial e comercial, calçada, hipódromo e, também, pelo seu complexo termal (Figura 3.6), que compreende dois edifícios contíguos, dispostos em L, sendo dos mais bem conservados em território peninsular [ALARCÃO, 1988c; BARATA, 1998; Reis, 2014].



**Figura 3.6.** Termas do sítio arqueológico de Miróbriga.

Na zona habitacional, de ambos os lados da calçada, são encontradas insulas, com ocupação sucessiva entre os séculos I e IV, onde a distribuição de água era realizada por canalizações de chumbo, como se encontra no tanque da *domus* conhecida pela casa com frescos [BARATA, 1998].

No decorrer do século I foram, então, erguidas as primeiras *thermae publicae*, conhecidas como Termas Este. Mais tarde, na segunda metade do século II, foram edificadas novas termas, as Termas Oeste, com características construtivas semelhantes às anteriores, mas de maior dimensão e mais bem conservadas. Em ambos os edifícios, o sistema de abastecimento era realizado por canalizações de chumbo [BARATA, 1998; REIS, 2014].

### 3.4 ARUCCI/TUROBRIGA, FUENTE SECA, CORTALAGO – Baetica

A importância do estudo das canalizações de chumbo romano dos sítios arqueológicos de *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago, situados na actual província de Huelva, reside no facto de terem uma localização geográfica próxima ou numa das maiores e mais ricas regiões mineiras da Europa, a Faixa Piritosa Ibérica (Capítulo 1, Figura 1.1).

*Arucci/Turobriga* foi fundada por Augusto na província da *Baetica* (Figura 3.1), no *conventus hispalensis*, durante um programa de reajuste de territórios e reformas administrativas no Sudoeste Peninsular. Ao longo do século I sofreu um rápido crescimento e importantes remodelações urbanísticas. No Reinado de Calígula ou de Cláudio edificou-se o *Forum* e, posteriormente, em Época Flaviana, foram construídas as *thermae* (Figura 3.7) e edifícios públicos monumentais.

O sistema de distribuição de água pertencente ao complexo termal, e tal como acontecia em outros edifícios termais de Época Romana, era feito através de canalizações de chumbo [MEDINA ROSALES, 2009].



**Figura 3.7.** Termas do sítio arqueológico de San Mamede (*Arucci/Turobriga*).

Próximo de *Arucci/Turobriga* localiza-se o sítio arqueológico de Fuente Seca, contíguo a um dos afluentes do Guadiana, e onde se encontra um pequeno troço de Aqueduto, do século I, no qual foi registada e posteriormente recolhida uma canalização em chumbo [MEDINA ROSALES, 2015].

Cortalago localiza-se na região mineira de Rio Tinto (Figura 3.1), integrada na Faixa Piritosa Ibérica. Povoação mineiro-metalúrgica, onde a exploração de minérios e a produção metalúrgica teve lugar desde a Primeira Idade do Ferro (Período Orientalizante) [ROTHENBERG & BLANCO-FREJEIRO, 1981; PÉREZ MACIAS & DELGADO DOMÍNGUEZ, 2007]. No sítio arqueológico de Cortalago foi encontrada uma canalização em chumbo, actualmente depositada no Museu de Rio Tinto, que pertenceu, possivelmente, ao sistema de escoamento de águas associado à extracção mineira local, durante o Império [DELGADO DOMÍNGUEZ & REGALADO ORTEGA, 2010].

### 3.5 ALTO DOS CACOS – ALMEIRIM

Sítio arqueológico localizado na margem esquerda do Tejo (Figura 3.2), com evidências de acampamento militar romano, de cronologia Republicana. [PIMENTA, HENRIQUES & MENDES, 2012]. Em frente, do outro lado do rio Tejo, localiza-se a urbe de *Scallabis* (Santarém), cidade de elevada importância geoestratégica, que se relacionava com a ampla navegabilidade do Tejo e onde confluíam diversas vias terrestres. A importante presença militar poderá também estar relacionada com a exploração dos recursos mineiros, em particular com a exploração aurífera a montante do rio [GUERRA, PIMENTA & SEQUEIRA, 2014]. Plínio refere-se a *Scallabis* como *praesidium iulium* (*Nat. Hist.* IV, 117), uma denominação de carácter militar do sítio, o qual estaria associado às campanhas militares de César (61 – 60 a.C.), aquando da sua função como governador na mais ocidental das províncias hispânicas, a *Hispania Ulterior*, às quais também se associa o sítio arqueológico de Alto dos Cacos [ALARCÃO, 1988a; FABIÃO, 2013; PIMENTA, MENDES & HENRIQUES, 2014].

A elevada presença de material bélico conduz a uma interpretação do sítio como local de estacionamento de tropas romanas, destacando-se um grande conjunto de *glandes plumbeae*, fabricadas por molde, das quais algumas ainda com rebarbas. Para além disto, a identificação de tiras e chapas de chumbo com vestígios de corte demonstram uma produção local de artefactos de chumbo, muito provavelmente dos projecteis de funda, talvez também através da técnica de martelagem [GUERRA & PIMENTA, 2013; GUERRA, PIMENTA & SEQUEIRA, 2014].

### 3.6 MONTE DOS CASTELINHOS

Sítio arqueológico localizado no vale do Tejo, equidistante de duas cidades de elevada relevância para a Época Romana, *Olisipo* (Lisboa) e *Scallabis* (Figura 3.2) [PIMENTA & MENDES, 2015]. Datado de meados do século I a.C., mais propriamente após o conflito Sertoriano (80 – 72 a.C.) e a presença de César na Província da *Hispania Ulterior*, como governador (61 – 60 a.C.), terá servido como base operacional de apoio logístico à movimentação de tropas e ao controlo das vias de comunicação na Península de Lisboa e no baixo Tejo [PIMENTA, 2015]. O sítio arqueológico de Monte dos Castelinhos aparenta ter sido destruído nos finais do século I a.C. resultante dos conflitos entre os partidários de César e Pompeu na *Hispania Ulterior* [PIMENTA, 2015].

Nos trabalhos arqueológicos efectuados neste sítio foram registados diversos artefactos, entre eles, os pertencentes a armamento militar, tal como as *glandes plumbeae*, assim como diversos elementos que apontam para a fundição do chumbo e o fabrico, também através da técnica de martelagem, desses projecteis de funda [PIMENTA & MENDES, 2013].



## 4. METODOLOGIA

Analisou-se um conjunto de 159 amostras de artefactos de chumbo provenientes de cidades da *Lusitania* (*Conimbriga*, *Augusta Emerita* e *Mirobriga*) e de alguns sítios da *Baetica*, actual província de Huelva, Espanha (*Arucci/Turobriga*, *Fuente Seca* e *Cortalago*) cuja cronologia remonta à Época Imperial, além de outros recolhidos em acampamentos militares ou em estabelecimentos com ocupação militar Tardo-Republicana da *Hispania Ulterior* (Alto dos Cacos e Monte dos Castelinhos). Antes de se proceder à amostragem dos artefactos, estes foram identificados com um número de código e registados por fotografia. Deste conjunto de artefactos, foram colhidas 135 amostras com o fim de determinar a sua assinatura isotópica de Pb, bem como a sua composição elementar. Para além destas amostras, foram colhidas mais 24 amostras nas junções utilizadas para a união longitudinal da folha de chumbo que constitui cada uma das canalizações de chumbo, ou para a união entre duas canalizações. Nestas 24 amostras determinou-se, apenas, a sua composição elementar.

Na interpretação da assinatura isotópica do Pb dos artefactos analisados, procedeu-se à comparação das razões isotópicas obtidas com as publicadas em diversos trabalhos e bases de dados referentes a minérios de chumbo explorados em Época Romana, nas diferentes regiões mineiras da Península Ibérica e em algumas do Mediterrâneo, nomeadamente da Grécia, Sardenha, Toscana, Sul de França e Turquia.

#### **4.1 Amostragem e preparação de amostras**

As amostras foram colhidas em exemplares de canalizações de chumbo pertencente ao espólio do Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga, Consórcio e Museu de Mérida, Museu de Santiago do Cacém, Câmara Municipal de Aroche e Museu Mineiro de Rio Tinto. Em Mérida foi também possível amostrar outros artefactos de chumbo como um ralo, uma urna funerária e um sarcófago. Os artefactos de chumbo provenientes de locais com ocupação militar, como os projecteis de chumbo e possíveis restos de produção destes artefactos ou de outros em chumbo foram também amostrados e pertencem ao Museu de Vila Franca de Xira. A seguir proceder-se-á à descrição detalhada da amostragem efectuada.

##### **Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga**

A maior amostragem foi realizada a partir do espólio depositado no Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga, onde foram colhidos 53 fragmentos das canalizações de chumbo do sistema hidráulico de *Conimbriga* (Anexo I, Figuras I.1 e I.2). Nove das amostras foram obtidas em uniões/junções de canalizações, todas da Casa dos Repuxos, enquanto as restantes 44 amostras pertencem ao corpo das canalizações de chumbo: sete são do Aqueduto; 32 da Casa dos Repuxos; duas da Insula Norte; uma das Termas do Sul; uma da Casa de Cantaber; e uma sem registo de contexto arqueológico (Anexo I, Tabela I.1).

Para este conjunto salienta-se que no corpo de cada canalização foram recolhidas amostras numa única região, com excepção das amostras MMC15 – MMC16 e MMC17 – MMC18 que se referem às extremidades opostas de duas canalizações do Aqueduto conservadas nas reservas do Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga. Contudo, é de referir que a amostra MMC18 foi colhida numa região próxima da união com uma outra canalização, o que poderá levar à ocorrência de contaminação desta amostra pela solda utilizada na junção destes dois canos.

As amostras MMC13 e MMC14 foram obtidas em duas canalizações distintas, mas que ainda se encontram unidas por uma junção, tal como estavam quando em utilização no Aqueduto. Estas amostras, ao contrário do que acontece com a MMC18, foram colhidas nas regiões mais afastadas dessa junção.

##### **Consórcio e Museu Nacional de Arte Romana de Mérida**

Em Mérida, capital da *Lusitania*, foram recolhidos 18 amostras de artefactos de chumbo depositados no Museu Nacional de Arte Romana de Mérida (Anexo I, Figuras I.3 e I.4), e 12 fragmentos de chumbo das canalizações depositadas nas reservas do Consórcio da Cidade Monumental de Mérida (Anexo I, Figura I.5). Destes 30 fragmentos, quatro fazem parte da junção das

canalizações de chumbo, quatro são de urnas e sarcófagos, uma de um ralo e 21 são parte integrante do corpo das canalizações de chumbo (Anexo I, Tabela I.2).

### **Museu Municipal de Santiago do Cacém**

Em Miróbriga, Santiago do Cacém, foi possível recolher 12 amostras em canalizações de chumbo, das quais três foram colhidas *in situ* nas Ruínas de Miróbriga e nove na coleção do Museu Municipal de Santiago do Cacém (Anexo I, Figura I.6 e I.7). Seis das amostras pertencem ao corpo das canalizações, cinco são de uniões longitudinais e uma amostra pertence à união entre duas canalizações (Anexo I, Tabela I.3).

### **Câmara Municipal de Aroche e Museu Mineiro de Rio Tinto**

Na região de Huelva, na área de influência das minas localizadas na Faixa Piritosa Ibérica, realizaram-se amostragens em Aroche e Rio Tinto. Em Aroche, a amostragem foi realizada no Museu desta localidade, nomeadamente em três canalizações de chumbo da cidade romana de *Arucci/Turobriga* e uma do sítio arqueológico de Fuente Seca. Obtiveram-se quatro amostras do corpo das canalizações (uma de cada) e três de junções. Uma das canalizações pertencente à cidade romana de *Arucci/Turobriga* apresenta uma particularidade evidenciando uma inscrição com as iniciais MTF numa das suas extremidades (amostra A3 da Figura I.8, Anexo I). Em Rio Tinto, a amostragem foi realizada no Museu Mineiro a uma canalização de chumbo encontrada no sítio arqueológico de Cortalago. Desta canalização de chumbo recolheu-se uma amostra do corpo da canalização, uma da placa à qual se encontrava acoplada, uma do reforço entre a placa e a canalização, e uma última da união longitudinal do tubo (Anexo I, Tabela I.4 e Figuras I.8 e I.9).

### **Museu Municipal de Vila Franca de Xira**

O estudo prévio de 24 projecteis de chumbo (Anexo I, Tabela I.5 e Figura I.10) atribuíveis ao exército romano, descobertos acidentalmente no Alto dos Cacos e depositadas no Museu Municipal de Vila Franca de Xira, foi iniciado com a determinação de razões isotópicas de Pb, durante a elaboração da dissertação de mestrado da autora [GOMES, 2012] e, agora, concluído com a análise da composição elementar. Foram ainda recolhidas 29 amostras de artefactos de diversas tipologias, incluindo projecteis de funda, prováveis vestígios de produção metalúrgica e fragmentos disformes, depositados no mesmo Museu, provenientes do sítio arqueológico Monte dos Castelinhos (Anexo I, Tabela I.6 e Figuras I.11 e I.12).

A preparação das amostras para a determinação das razões isotópicas de Pb e da composição elementar consistiu no seguinte:

1) Nos casos em que foi possível obter pequenos fragmentos de chumbo dos artefactos a analisar, esses fragmentos foram limpos e polidos numa das superfícies para remover a camada

superficial de corrosão, de modo a evitar a contaminação do metal com material exógeno. Assim, cerca de 1 cm<sup>2</sup> da superfície do fragmento foi polida com lixas de granulometria progressivamente mais fina (SiC P400 e SiC P1000). Todo este processo é realizado com a lixa embebida em água, de modo a minimizar a contaminação do operador com a libertação de pós. Por fim, a superfície polida da amostra foi lavada com água destilada e deixada a secar ao ar. Após este processo as amostras são guardadas em sacos Minigrip para posteriormente proceder à preparação analítica, a qual se encontra descrita mais à frente;

2) Nos casos em que não foi possível seccionar um pequeno fragmento do artefacto, a amostragem foi realizada com uma mini broca de modo a retirar algumas raspas (entre 50 a 100 mg) para as análises, e armazenada em tubos *ependorf*.

## 4.2 Metodologia analítica

A técnica analítica seleccionada para a determinação da composição elementar e razões isotópicas do Pb foi a espectrometria de massa de quadrupolo simples com ionização por plasma (ICP-QMS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Quadrupolo Mass filter*). As técnicas de microespectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energia (Micro-EDXRF) e a microespectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas (Micro-PIXE) foram utilizadas para a caracterização elementar das uniões longitudinais e entre duas canalizações.

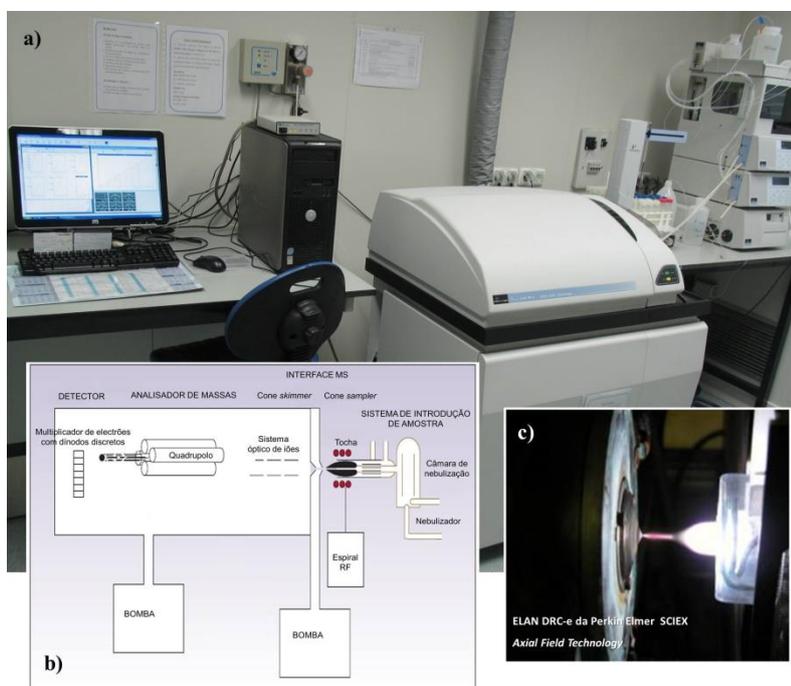
### 4.2.1 Espectrometria de massa de quadrupolo simples com ionização por plasma (ICP-QMS)

O ICP-MS é uma técnica analítica que apresenta capacidades muito peculiares dado que permite uma análise multi-elementar a níveis de concentração vestigial ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) e ultra-vestigial ( $\text{ng kg}^{-1}$ ) com elevada precisão e exactidão, e determinação de razões isotópicas com elevada sensibilidade, selectividade e rapidez.

Resumidamente, a técnica de ICP-MS consiste na ionização de uma amostra em estado líquido, através de um nebulizador onde é transformada em partículas finamente divididas que juntamente com argon (Ar) produz gotas de aerossol ao entrar na câmara de nebulização. Uma pequena porção dessas gotas (apenas 1%) é transportada da câmara de nebulização para a tocha do ICP. Na tocha, as gotas de aerossol são transportadas através do plasma, a altas temperaturas, onde são vaporizadas e ionizadas à medida que passam por uma resistência em espiral. Pelo facto do ICP-MS operar a diferentes pressões possui uma interface que permite a transferência do feixe iónico do plasma (a pressão atmosférica) para o espectrómetro de massa (sob vácuo) permitindo a detecção

desses iões de acordo com uma determinada razão massa/carga ( $m/z$ ). O sinal eléctrico resultante é então convertido em sinal digital utilizado para indicar a intensidade do ião.

O equipamento no qual foi desenvolvido este trabalho é um ICP-MS com filtro de massas do tipo quadrupolo simples, modelo ELAN DRC-e, *Axial Field Technology*, da PerkinElmer SCIEX. Este espectrómetro é constituído por um amostrador automático *AS-93 Plus*, uma bomba peristáltica quaternária, um nebulizador concêntrico, uma câmara de nebulização ciclónica de quartzo com *Peltier* arrefecido ( $PC^3$ ), dois cones de níquel, o *sampler* e o *skimmer* com diâmetro 1,1 mm e 0,9 mm, respectivamente, um analisador de massas tipo simples quadrupolo, e um detector composto por um multiplicador de electrões com dínodos discretos que permite medir simultaneamente o sinal pulso e analógico, como ilustra a Figura 4.1.



**Figura 4.1.** a) ICP-MS com filtro de massas tipo quadrupolo simples instalado no laboratório de HPLC-ICP-MS do Campus Tecnológico e Nuclear (CTN), do Instituto Superior Técnico; b) Representação esquemática dos diferentes constituintes; c) Formação do plasma.

#### 4.2.1.1 Reagentes e padrões

As soluções para a dissolução, diluição das amostras e preparação dos padrões foram preparadas a partir de  $HNO_3$  65 % da MERCK bidestilado, com água ultra pura a 18  $M\Omega$  cm.

O material de referência certificado NIST 981 (*Common Lead Isotopic Standard*) do *National Institute of Standards and Technology* foi utilizado para calibração das razões isotópicas do Pb através da introdução de um factor de correcção para a discriminação de massas. As razões dos isótopos de Pb

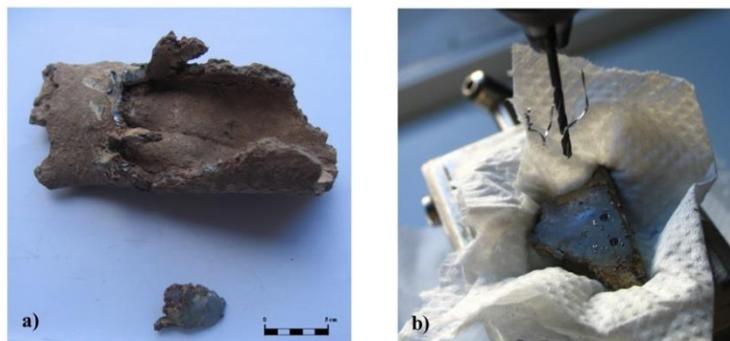
certificadas são as seguintes:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,973$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,9146$ ;  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,1681$ . Deste padrão foi preparado uma solução com uma concentração de cerca de  $80 \mu\text{g L}^{-1}$ .

O material de referência certificado BCR 288 (*Lead Containing Added Impurities*) proveniente da *Community Bureau of Reference* foi usado para validação da metodologia para análise elementar. Os valores certificados são os seguintes: As  $55,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Bi  $215,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Cd  $33,3 \text{ mg kg}^{-1}$  e Cu  $19,3 \text{ mg kg}^{-1}$  e os valores recomendados: Ag  $30,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Sb  $32,5 \text{ mg kg}^{-1}$  e Sn  $30,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Uma solução de  $20 \text{ g L}^{-1}$  foi preparada a partir de 1 g do padrão BCR 288. Para a elaboração da curva de calibração e determinação dos limiares analíticos recorreu-se a uma calibração externa utilizando duas soluções padrão multi-elementares: a solução padrão de calibração multi-elementar 3 preparada em  $\text{HNO}_3$  5 % para determinar as concentrações da Ag, As, Bi, Cu e Ni, e a solução padrão de calibração multi-elementar 4 preparada em  $\text{HCl}$  10 % e  $\text{HNO}_3$  1 % para determinar Sb e Sn, ambas da PerkinElmer *Pure Plus Atomic Spectroscopy Standard*. As rectas de calibração foram sempre estabelecidas com soluções preparadas no dia em que se realizaram as análises. De modo a minimizar os efeitos de flutuação de sinal, instabilidade do instrumento e efeitos de matriz, às soluções de padrão e amostras é adicionado uma solução de padrão interno de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  Re (MERCK,  $1001 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Na análise por ICP-MS utilizou-se fluxo de Argon Premier X50 com pureza  $\geq 99,9992$  % fornecido pela GASIN. Para optimização do desempenho diário e mensal das condições operacionais do equipamento foram utilizadas, respectivamente, as soluções de calibração certificadas *Smart Tune – Std Elan & DRC-e*, que contem  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Mg, Ba, Be, Ce, Co, Rh, In, Pb e U e *ELAN 6100 Set up/Stab/MassCal Solution*, que contem  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Ce, Pb e U, ambas da PerkinElmer *Pure Plus Atomic Spectroscopy Standard* preparadas em 1 % de  $\text{HNO}_3$ .

#### 4.2.1.2 Procedimento analítico

A preparação e análise das amostras por ICP-MS é realizado em laboratório de sala limpa (Classe 5) com câmara de fluxo laminar. Todo o material de laboratório utilizado no decorrer deste trabalho é de polipropileno (PP), polietileno de baixa densidade (LPDE), politetrafluoroetileno (PTFE ou TEFLON) ou perfluoralcóxido (PFA). A destilação do ácido é efectuada no destilador de ácidos da BERGHOF e a água ultra pura é proveniente do sistema de purificação de água MilliQ da Millipore. Para a dissolução do chumbo metálico retiram-se à volta de 50 mg de cada amostra com uma broca HSS DIN 338, de 1 mm ou 1,5 mm de diâmetro na superfície limpa (Figura 4.2), e transferem-se para um tubo de polipropileno de 50 ml.



**Figura 4.2.** a) Exemplo de um fragmento de canalização de chumbo recolhido no Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga; b) Remoção de uma amostra de chumbo na superfície limpa com a ajuda de uma mini-broca.

As amostras depois de pesadas são dissolvidas em 25 ml de  $\text{HNO}_3$  20 % bidestilado em banho de ultra-sons a 35 °C, durante 60 min. Desta solução são retiradas duas alíquotas, uma para análise elementar e outra para análise dos isótopos do Pb. Estas são diluídas de acordo com a determinação a realizar, seguida de injeção directa no ICP-MS. Nas diluições é necessário ter em conta que a quantidade total de sólidos dissolvidos (TDS) tem de ser inferior a 1 g  $\text{L}^{-1}$ . Os padrões certificados NIST 981 e BCR 288 foram submetidos ao mesmo procedimento analítico que as amostras.

#### 4.2.1.3 Determinação da composição elementar

Para a determinação da composição elementar, a cada alíquota de amostra fez-se uma diluição 1:20 com água ultra pura para determinação dos elementos presentes em quantidades vestigiais < 1000  $\text{mg kg}^{-1}$  (Ag, As, Bi, Cu, Ni, Sb e Sn) e uma diluição 1:40 ou 1:100 para os elementos presentes em quantidades menores entre 1000 e 10 000  $\text{mg kg}^{-1}$  (Cu, Sb e Sn). O cálculo da concentração de cada um dos elementos é feito por interpolação recorrendo a uma recta de calibração, preparada a partir de soluções padrão certificado com a gama de concentração entre 0,05 – 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A determinação por ICP-MS dos elementos menores e vestigiais, presentes nos artefactos de chumbo romano, nomeadamente Ag, As, Bi, Cu, Ni, Sb e Sn consistiu no cálculo adequado da concentração de cada um dos elementos recorrendo a uma recta de calibração externa, com soluções padrão multi-elementares, a partir da qual é feita uma interpolação. Na seguinte tabela está apresentada a gama de concentração utilizada para cada um dos elementos, na determinação dos limiares analíticos e elaboração das rectas de calibração.

**Tabela 4.1.** Isótopos monitorizados e gamas de concentração utilizadas para determinação dos limiares analíticos e elaboração das rectas de calibração para os diferentes elementos.

Elemento	Isótopos monitorizados	Gama de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Ag	$^{107}\text{Ag}$	[0,10 – 200]
As	$^{75}\text{As}$	[0,50 – 200]
Bi	$^{209}\text{Bi}$	[0,05 – 100]
Cu	$^{63}\text{Cu}$	[0,10 – 200]
Ni	$^{60}\text{Ni}$	[0,50 – 200]
Sb	$^{123}\text{Sb}$	[0,10 – 200]
Sn	$^{118}\text{Sn}$	[0,10 – 200]

Para os elementos menores (teores  $\geq 1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), a interpolação foi feita recorrendo à gama alta de concentrações da recta de calibração e para os elementos presentes em quantidades vestigiais (teores  $< 1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), a gama baixa de concentrações, ambas as rectas estabelecidas com um número mínimo de cinco pontos de calibração.

Os limiares analíticos foram determinados de acordo com o definido pelas directrizes em *Validation of Analytical Procedures: Methodology* do grupo de trabalho presente na *Internacional Conference on Harmonization* [ICH, 1996]. Os valores dos limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.) foram calculados recorrendo à gama baixa das rectas de calibração obtidas para cada um dos elementos, do seguinte modo:

$$L. D. = \frac{[3,3 * S_{y/x}]}{b} \quad (1)$$

$$L. Q. = \frac{[10 * S_{y/x}]}{b} \quad (2)$$

Em que  $S_{y/x}$  é o desvio padrão residual da curva de calibração que exprime a dispersão dos valores do sinal instrumental em torno da recta, calculado pelo método dos mínimos quadrados:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b * x_i)]^2}{N - 2}} \quad (3)$$

Sendo que os coeficientes  $a$  e  $b$  são respectivamente a ordenada na origem e o declive da recta,  $x_i$  os valores individuais de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e  $y_i$  os valores individuais do sinal obtido em contagens por segundo (cps).

Os limites de detecção e de quantificação calculados para este estudo são expressos em  $\text{mg kg}^{-1}$  e estão apresentados na Tabela 4.2:

**Tabela 4.2.** Resultados obtidos para os limiares analíticos da Ag, As, Bi, Cu, Ni, Sb, e Sn expressos em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Limiares analíticos	Ag	As	Bi	Cu	Ni	Sb	Sn
L.D.	0,84	1,57	1,52	1,44	2,07	1,45	0,89
L.Q.	2,53	4,75	4,62	4,38	6,28	4,40	2,69

A precisão do método foi determinada com base no valor médio obtido durante as análises das soluções padrão de calibração externa medindo como amostra. O padrão de calibração multi-elementar 3, de concentração  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , permitiu estudar a precisão do método para os elementos Ag, As, Bi, Cu e Ni (Tabela 4.3) e o padrão de calibração multi-elementar 4 para os elementos Sb e Sn (Tabela 4.4). Este último padrão foi estudado para a gama baixa, com a concentração  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , e para a gama alta, com a de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , pelo facto dos elementos Sb e Sn nas amostras estudadas abrangerem uma vasta gama de concentração.

**Tabela 4.3.** Valores de precisão do método obtidos com o padrão de calibração multi-elementar 3 de concentração  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  (valor médio  $\pm$  desvio padrão).

Elemento	Valores experimentais ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Ag	$20 \pm 0,46$
As	$19 \pm 0,41$
Bi	$19 \pm 0,93$
Cu	$19 \pm 0,48$
Ni	$19 \pm 0,43$

Para a concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , a precisão do método varia entre  $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,93 \mu\text{g L}^{-1}$  para os elementos Ag, As, Bi, Cu e Ni.

**Tabela 4.4.** Valores de precisão do método obtidos com o padrão de calibração multi-elementar 4 de concentração 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  (valor médio  $\pm$  desvio padrão).

Padrão de calibração multi-elementar 4	Elemento	Valores experimentais ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
10 $\mu\text{g L}^{-1}$	Sb	9 $\pm$ 1,5
	Sn	9 $\pm$ 0,84
50 $\mu\text{g L}^{-1}$	Sb	52 $\pm$ 2,1
	Sn	51 $\pm$ 1,0

Para os elementos Sb e Sn, na concentração de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  a precisão do método varia entre 0,84  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 1,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto que na concentração de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 2,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Para a determinação da exactidão do método de análise recorreu-se ao Material de Referência Certificado BCR 288. Os valores experimentais e a exactidão para cada um dos elementos são os valores médios obtidos nas determinações realizadas durante as diversas medições ( $n = 8$ ) ocorridas ao longo deste estudo. Os elementos estudados foram Ag, As, Bi, Cu, Sb e Sn e os resultados estão apresentados na seguinte tabela.

**Tabela 4.5.** Valores certificados, recomendados\*, experimentais (valor médio  $\pm$  desvio padrão) e de exactidão do método para o Material de Referência Certificado BCR 288.

Elemento	Valores certificados e recomendados* ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Valores experimentais ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Exactidão (%)
Ag*	30,5	29 $\pm$ 0,27	5
As	55,7	52 $\pm$ 2,18	9
Bi	215,8	176 $\pm$ 1,84	19
Cu	19,3	15 $\pm$ 0,57	23
Sb*	30,6	29 $\pm$ 1,52	11
Sn*	32,5	29 $\pm$ 0,03	6

Dependendo do elemento a determinar, a exactidão do método analítico varia entre 5 % e 23 %.

#### 4.2.1.4 Determinação das razões isotópicas do Pb

Para a determinação das razões isotópicas do Pb foi necessário proceder a duas diluições: uma 1ª diluição 1:100 com água ultra pura seguida de uma 2ª diluição 1:1000 com HNO<sub>3</sub> a 1 % obtendo-se um teor aproximado de 80 µg L<sup>-1</sup>.

A determinação das razões isotópicas desenvolvido por ICP-MS tem como objectivo medir, com rigor e precisão, a razão entre dois isótopos de um elemento de uma dada amostra, comparando o isótopo de interesse a um isótopo de referência do mesmo elemento, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Razão Isotópica} = \frac{\text{Isótopo de interesse}}{\text{Isótopo de referência}} \quad (4)$$

Para determinar as razões isotópicas com rigor, num espectrómetro de massa de quadrupolo simples é recomendável introduzir um factor de correcção para a discriminação de massas – diferença na sensibilidade entre cada isótopo medido [MONNA *et al.*, 1998]. O efeito de discriminação de massas mais significativo nas medições por ICP-MS deve-se ao efeito de carga espacial. Depois do feixe de iões carregados positivamente deixar o cone *skimmer*, a repulsão entre os iões limita o número total dos que são transmitidos pela óptica de iões. Se o feixe iónico for composto por iões de massas diferentes, os iões mais leves são desviados, mantendo-se os mais pesados preferencialmente no feixe iónico. Tal facto indica que a discriminação de massas para a determinação de razões isotópicas depende não só da matriz como também da corrente iónica total produzida pela amostra [HEUMANN *et al.*, 1998]. Ou seja, a discriminação de massas pelo efeito de carga espacial está correlacionado com a diferença de dispersão dos iões leves e pesados constituintes do feixe iónico. A melhor forma para corrigir a discriminação de massas é medir uma solução padrão de referência com composição isotópica certificada. A solução padrão deve ser analisada nas mesmas condições que a amostra, e conter os isótopos que se pretendem determinar. O *software*, Elan 6100 (versão 3.4), calcula automaticamente o factor de correcção (*RFC*) da seguinte forma:

$$RFC = \frac{S_{known}}{S_{measured}} \quad (5)$$

Em que,  $S_{known}$  – razão conhecida do isótopo padrão

$S_{measured}$  – razão do isótopo padrão afectado do branco

Uma vez determinado o factor de correcção, corrige-se a razão isotópica a determinar nas amostras em estudo aplicando a equação:

$$X_{true} = \frac{X_{measured}}{RFC} \quad (6)$$

Sendo que  $X_{measured}$  – razão do isótopo medido pelo equipamento

A precisão situa-se entre os 0,1 % e 2 %, dependendo da abundância dos isótopos para os quais a razão é determinada, e do ajuste dos parâmetros referidos anteriormente [PODLAHA, 2006; PERKINELMER SCIEX, 2007].

A determinação dos isótopos de Pb está também sujeita à interferência isobárica do isótopo do mercúrio ( $^{204}\text{Hg}$ ) cujo sinal é amplificado podendo originar uma imprecisão sistemática na medição do  $^{204}\text{Pb}$ . Por este facto, o mercúrio pode ser corrigido através da medição do isótopo  $^{202}\text{Hg}$ , assumindo uma razão isotópica constante. O *software* utilizado no ELAN DCR-e permite corrigir automaticamente a medição do feixe iónico do  $^{204}\text{Pb}$  face à contribuição do Hg da seguinte forma:

$$^{204}\text{Pb} = I(204) - 0,23 \times I(^{202}\text{Hg}) \quad (7)$$

O valor 0,23 é uma constante correspondente à *Abundância* ( $^{204}\text{Hg}$ )/*Abundância* ( $^{202}\text{Hg}$ ) e *I* a Intensidade.

O cálculo da exactidão na determinação das razões isotópicas do Pb foi realizado utilizando o material de referência certificado NIST 981. Os valores experimentais e a exactidão para as  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  são os valores médios obtidos nas determinações realizadas durante as diversas medições ( $n = 4$ ) ocorridas ao longo deste estudo (Tabela 4.6).

**Tabela 4.6.** Valores certificados, experimentais (valor médio  $\pm$  desvio padrão) e de exactidão do método para o material de referência certificado NIST 981.

Razão isotópica do Pb	Valores certificados	Valores experimentais	Exactidão (%)
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	16,937	$16,896 \pm 0,06$	0,24
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0,915	$0,914 \pm 0,0007$	0,07
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2,168	$2,162 \pm 0,008$	0,26

A exactidão do método analítico varia entre 0,07 e 0,26 %.

#### 4.2.1.5 Condições operacionais

No início de cada sessão de medição é necessário otimizar as condições operacionais do equipamento. Os critérios de desempenho, especificados para este equipamento têm de ser cumpridos do seguinte modo (Tabela 4.7).

**Tabela 4.7.** Critérios de desempenho para otimização do ICP-MS ELAN DRC-e (cps – contagens por segundo, u.m.a. – unidade de massa atômica).

Sensibilidade Mg	$\geq 50\ 000$ cps
Sensibilidade U	$\geq 200\ 000$ cps
Sensibilidade In	$\geq 250\ 000$ cps
Ba <sup>2+</sup> /Ba	$\leq 3\%$
CeO/Ce	$\leq 3\%$
Fundo 220 u.m.a.	$< 2$ cps

As condições de operação e os parâmetros de aquisição utilizados encontram-se definidos na seguinte tabela (Tabela 4.8).

**Tabela 4.8.** Condições operacionais e parâmetros de aquisição para a determinação dos isótopos de Pb e da composição dos elementos Ag, As, Bi, Cu, Ni, Sb e Sn por ICP-MS (Número de leituras: 1 e Número de réplicas: 5).

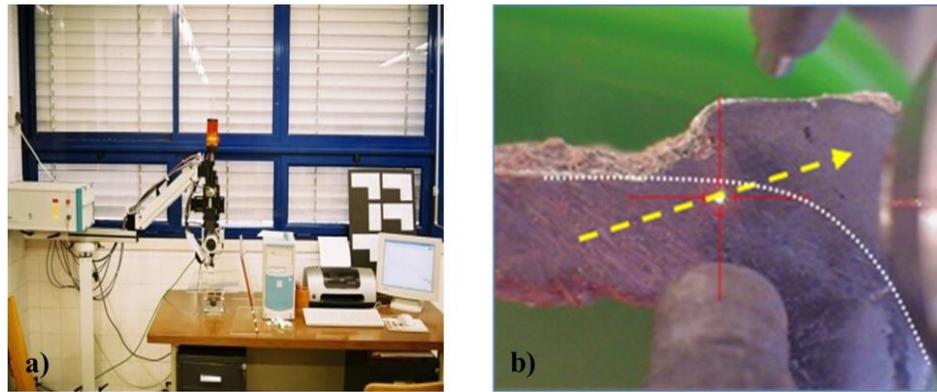
Potência RF	1100 W
<b>Fluxo de Argon</b>	
Plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Auxiliar	1,20 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador	0,80 L min <sup>-1</sup>
Velocidade de admissão da amostra	1 mL min <sup>-1</sup>
<b>Medição dos isótopos do Pb</b>	
Tempo de leitura	<sup>204</sup> Pb 50 ms
	<sup>206</sup> Pb e <sup>207</sup> Pb 20 ms
	<sup>208</sup> Pb 10 ms
Nº de varrimentos	400
Modo de aquisição	<i>Peak hopping</i>
<b>Medição da Ag, As, Bi, Cu, Ni, Sb, Sn</b>	
Tempo de leitura	Variável
Nº de varrimentos	30

Em cada sessão de trabalho é necessário uma estabilização de entre 30 a 45 min, com o plasma ligado, seguido da optimização das condições de medição do ICP-MS para a sua calibração, recorrendo à função do *software SmartTune*. Quando os critérios de controlo em cada um dos métodos do processo de optimização são atingidos, elabora-se uma sequência de análise. Esta sequência inicia-se sempre com um branco (solução acidificada HNO<sub>3</sub> 1%, a mesma solução utilizada para diluição das amostras), seguido do padrão (material de referência certificado para a análise das razões isotópicas do Pb, padrões de calibração multi-elementar e material de referência certificado para a análise elementar). Para controlo de qualidade, em cada conjunto de seis amostras deve-se intercalar uma solução de branco e uma solução de padrão como amostras. O tempo de admissão das soluções em cada análise é de 35 s. Entre cada uma das soluções, da sequência de análise, coloca-se uma solução de HNO<sub>3</sub> 1% durante 90 s para lavagem, de modo a prevenir alguma contaminação por arrastamento.

#### **4.2.2 Microespectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energia (Micro-EDXRF)**

A micro-EDXRF é uma técnica de carácter não-invasivo, sendo particularmente utilizada no estudo de bens culturais, a qual baseia-se fundamentalmente no efeito fotoeléctrico provocado pela interacção de um feixe electromagnético de energia apropriada (na ordem dos keV) com os átomos constituintes de um dado material. O feixe incidente, constituído por fotões é produzido numa ampola de raios X. Sendo uma técnica de análise superficial, dado o poder de penetração do feixe de raios X incidente na amostra (no caso de ligas metálicas na ordem das dezenas de micrómetros), bem como à absorção dos raios X emitidos pelos elementos constituintes da amostra, há que ter em consideração que, e em particular, no caso de artefactos metálicos arqueológicos, o espectro de raios X obtido é bastante influenciado pela camada de corrosão normalmente presente. Desta forma, de modo a determinar a verdadeira composição elementar do metal ou liga metálica, a preparação das amostras envolve necessariamente a remoção da camada superficial de corrosão da área a analisar [FIGUEIREDO *et al.*, 2007].

A análise da composição elementar das diferentes uniões encontradas nas canalizações de chumbo foi realizada no espectrómetro ArtTAX Pro instalado no Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa (DCR-FCT/UNL). Este espectrómetro é constituído por uma ampola de Mo de raios X, um sistema de lentes policapilares para focagem do feixe produzido na fonte de raios X e um detector de silício termicamente arrefecido com uma resolução de 160 eV a 5,9 keV (Mn-K $\alpha$ ). O sistema óptico de focagem e o sistema de posicionamento permitem uma óptima resolução espacial de ~70  $\mu$ m, ou seja, permite analisar vários pontos ao longo da secção limpa (Figura 4.3) [BRONK *et al.*, 2001].



**Figura 4.3.** a) Espectrómetro de micro-EDXRF (ArtTAX Pro) instalado no DCR; b) Detalhe da análise pontual (~70 µm de diâmetro) do corte transversal do corpo da canalização e respectiva junção/união.

A determinação da composição elementar foi feita através do *software* WinAxil [CANBERRA, 2003] com base nos parâmetros fundamentais e em factores de calibração experimental recorrendo a padrões metálicos. Os resultados foram normalizados a 100 %.

#### 4.2.2.1 Preparação da amostra e condições operacionais

Para os fragmentos, a preparação das junções das canalizações de chumbo para a análise por micro-EDXRF consistiu em polir uma pequena superfície da amostra com lixas de SiC com diferentes granulometrias: P400, P1000 e P4000. No fim a amostra é limpa com álcool e deixada secar ao ar. Para as amostras retiradas com o recurso a mini brocas, compactou-se o material de modo a obter uma superfície homogénea, onde o feixe pudesse incidir de modo a otimizar as análises por micro-EDXRF. Para os artefactos em que foi possível remover uma pequena secção do fragmento, esta é introduzida num molde com a adição da resina epoxy 5:1 (5 g de resina e 1 g de endurecedor, Epoxi Cure™ da Buehler) e deixada ao ar para secar. A resina seca contendo o fragmento é em seguida polida, inicialmente com a lixa SiC P600, passando pela SiC P1000, e por fim pelas P2500 e P4000.

As amostras preparadas foram analisadas em diversos pontos, de modo a minimizar eventuais heterogeneidades e obter um valor médio da composição elementar ou um perfil de uma secção transversal. As condições de análise estão apresentadas na seguinte tabela:

**Tabela 4.9.** Condições operacionais para a análise por micro-EDXRF.

Diferença de potencial	40 kV
Intensidade de corrente	600 µA
Tempo real de análise	200 s

#### 4.2.2.2 Calibração por micro-EDXRF

A calibração por micro-EDXRF consistiu na determinação dos factores de calibração experimentais dos elementos maiores constituintes das junções das canalizações de chumbo. Na ausência de padrões certificados numa matriz de chumbo-estanho, a determinação dos coeficientes de calibração para cada um dos elementos foi feita recorrendo a materiais de referência certificados. O BCR 288 (*Lead Containing Added Impurities*, da *Community Bureau of Reference*) foi utilizado para determinar o coeficiente de calibração do Pb, e o bronze binário SS 556 (*Spectroscopic Standard*, da *British Chemical Standards*) para determinar o coeficiente de calibração do Cu e do Sn. Tendo em conta a diferença nos teores dos elementos constituintes das soldas e nos materiais certificados de referência utilizados e de forma a avaliar o rigor nas determinações realizadas, recorreu-se à análise de padrões de referência de liga ouro-prata, de composição percentual de aproximadamente 80-20 e 90-10 [ARAÚJO *et al.*, 1993], dada a semelhança nos efeitos de matriz nas determinações quantitativas do Sn ( $Z = 50$ ) e Ag ( $Z = 47$ ) nas matrizes de chumbo ( $Z = 82$ ) e de ouro ( $Z = 79$ ), respectivamente. Assim, o coeficiente de absorção de massa, determinado pela Lei de Beer-Lambert (8), do Sn-L $\alpha$  numa matriz de chumbo é de  $1580 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  sendo comparável ao valor do coeficiente de absorção de massa da Ag-L $\alpha$  numa matriz de ouro  $1640 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  [TERTIAN & CLAISSE, 1982].

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = \exp[-\mu(E) * \rho * x] \quad (8)$$

Sendo que  $I(E)$  é a intensidade do feixe de raios X, com uma dada energia ( $E$ ) que passa através de uma espessura  $x$ ,  $I_0(E)$  é a intensidade do feixe de raios X incidente;  $\mu(E)$  é o coeficiente de absorção de massa e  $\rho$  a densidade do material.

Os resultados obtidos para as amostras de referência demonstraram que a incerteza relativa do método é  $< 10 \%$  (Tabela 4.10).

**Tabela 4.10.** Resultados obtidos para os padrões de referência de liga Au80Ag20 e Au90Ag10 (valor médio  $\pm$  desvio padrão).

	Au80Ag20		Au90Ag10	
	Au (%)	Ag (%)	Au (%)	Ag (%)
Valor de referência	80,20	19,80	90,15	9,85
Valor experimental	$82,1 \pm 0,4$	$18,0 \pm 0,4$	$90,4 \pm 0,1$	$9,62 \pm 0,06$
Incerteza	2,4	9,1	0,3	2,3

Para estudar o comportamento do Cu na matriz de chumbo recorreu-se igualmente a dois padrões de referência de liga Au-Ag-Cu (IAEA-3 e IAEA-4) disponibilizados pela Agência Internacional da Energia Atómica (Tabela 4.11).

**Tabela 4.11.** Resultados obtidos para os padrões de referência IAEA3 e IAEA4 (valor médio  $\pm$  desvio padrão).

		Valor de referência (%)	Valor experimental (%)	Incerteza (%)
IAEA3	Au	87,81	88,7 $\pm$ 0,15	1
	Ag	10,82	10,1 $\pm$ 0,15	6
	Cu	1,08	1,13 $\pm$ 0,012	4
IAEA4	Au	73,70	75,6 $\pm$ 0,4	3
	Ag	23,87	21,7 $\pm$ 0,5	9
	Cu	2,33	2,58 $\pm$ 0,06	11

Os valores dos limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.) foram calculados aplicando as equações 9 e 10 [IUPAC, 1978]:

$$L.D. = \frac{3\sqrt{\text{Fundo}}(\text{cps})}{\text{Coeficiente de calibração}(\text{cps}/\%)} \quad (9)$$

e

$$L.Q. = 3,3 * L.D. \quad (10)$$

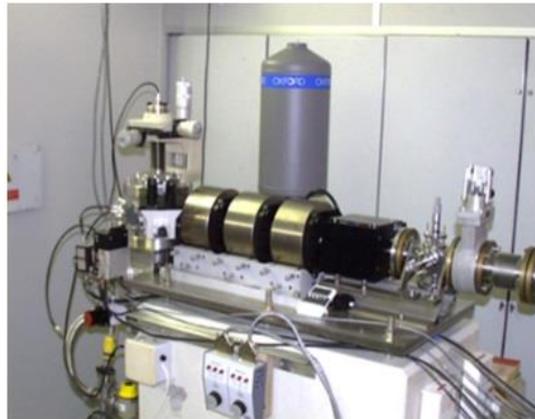
Para o Cu, Sb e Sn, os limites de detecção e de quantificação foram estimados utilizando as amostras MMC26, composta por uma matriz de liga Pb-Sn e MMC51, composta maioritariamente por chumbo (Tabela 4.12).

**Tabela 4.12.** Limites de detecção e de quantificação obtidos por micro-EDXRF numa matriz composta por uma liga Sn-Pb (MMC26) e uma maioritariamente de Pb (MMC51).

Limares analíticos	Cu (%)	Sb (%)	Sn (%)
L.D.	0,01	0,11	0,11
L.Q.	0,03	0,36	0,36

#### 4.2.3 Microespectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas (Micro-PIXE)

A técnica de PIXE é também uma técnica não-invasiva de análise multi-elementar, semelhante ao EDXRF, mas neste caso os raios X dos elementos constituintes das amostras são induzidos através da interacção com partículas (em geral prótons) com energia na ordem dos MeV. Através do uso de uma microsonda nuclear pode-se conjugar as capacidades de focagem do feixe de partículas (feixes com dimensões da ordem do  $\mu\text{m}$ ) com as de varrimento de feixe e assim obter informação espacial dos elementos presentes na amostra, ou seja, mapas bidimensionais da distribuição elementar. Neste trabalho foi usado um feixe de prótons com 100 pA de intensidade de corrente e 2 MeV de energia, gerado a partir de um acelerador de Van de Graaff de 2,5 MV, com uma resolução espacial de  $3 \times 4 \mu\text{m}^2$  através de uma microsonda nuclear de varrimento da Oxford Microbeams (OM150), a qual permite obter mapas de áreas da amostra até  $2,6 \times 2,6 \text{ mm}^2$ . Os raios X emitidos pelos elementos na amostra foram colhidos por um detector SDD (*Silicon drift detector*) de  $30 \text{ mm}^2$  com uma resolução de 150 eV posicionado no ângulo de  $45^\circ$  com a direcção do feixe (Figura 4.4).



**Figura 4.4.** Microscopia de raios X induzidos com partículas carregadas com o acelerador Van de Graaff instalado no CTN, do IST.

O controlo de operação da microsonda e a aquisição de dados foi realizado através do programa OMDAQ como descrito por ALVES e colaboradores [2000].

A partir dos mapas de distribuição elementar obtidos são seleccionados pontos ou zonas de interesse para posterior obtenção dos espectros de raios X e sua consequente análise quantitativa. As amostras analisadas por esta técnica foram as diferentes uniões das canalizações de chumbo pertencentes ao espólio do Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga, Consórcio e Museu de Mérida, Miróbriga e Aroche. Dado que este tipo de análise é também uma análise superficial ( $\sim 10 \mu\text{m}$  a  $30 \mu\text{m}$ ) os espectros foram obtidos irradiando uma superfície polida das amostras de modo a obter resultados quantitativos fiáveis.

A desconvolução dos espectros de raios X e a análise quantitativa obtida a partir deles foi efectuada recorrendo ao programa de análise GUPIXWIN [CAMPBELL *et al.*, 2010] e, os resultados normalizados a 100 %.

A validação de toda a metodologia foi feita através da análise do padrão de PbTe que faz parte do conjunto de padrões AGAR S1916. Os parâmetros de eficiência do detector foram corrigidos irradiando um alvo puro de Sn.

**Tabela 4.13.** Resultados obtidos para o material de referência AGAR S1916 (valor médio  $\pm$  desvio padrão).

		Valor de referência (%)	Valor experimental (%)
AGAR S1916	Pb	61,89	62,4 $\pm$ 1,4
	Te	38,11	37,6 $\pm$ 1,2
	Cu	1,08	1,13 $\pm$ 0,012

Os limites de detecção foram estimados também com base no material de referência S1916.

**Tabela 4.14.** Limites de detecção e de quantificação obtidos por micro-PIXE para o material de referência S1916.

Limiares analíticos	Cu (%)	Sb (%)	Sn (%)
L.D.	0,003	0,028	0,051
L.Q.	0,01	0,093	0,17

### 4.3 Análise estatística multivariada

Ao conjunto de dados obtidos na análise elementar por ICP-MS do corpo das canalizações de chumbo foi feita a análise estatística multivariada com o *software* STATISTICA (v.12). A análise factorial, com base no método de extracção dos componentes principais, permite reduzir o número de variáveis iniciais para descrever os dados disponíveis e estudar a variabilidade de determinados elementos com um maior poder discriminativo, garantido a perda mínima de informação, e identificar factores independentes que representam as variações das observações originais num espaço multidimensional [MASSART *et al.*, 1988; MARQUES DE SÁ *et al.*, 2014a]. Através da análise factorial é possível comparar o padrão da composição elementar entre as amostras analisadas com o conjunto de dados obtidos. Os factores *loadings* representativos do peso relativo de cada elemento químico e os factores *scores* representativos dos elementos em cada amostra face às novas variáveis (factores comuns) foram determinados com o objectivo de identificar origens comuns nas matérias-primas

utilizadas na manufactura do chumbo para a produção das canalizações de chumbo bem como dos diversos artefactos analisados. De modo a evidenciar a estrutura fundamental dos dados iniciais e interpretar o significado dos factores comuns fez-se a rotação ortogonal dos factores recorrendo ao método varimax.

A análise de grupos, utilizando dendrogramas, foi igualmente utilizada de modo a encontrar conjuntos homogéneos de amostras com base na composição elementar. O método aplicado foi o de Ward, em que para o reagrupamento das amostras em função da distribuição do teor elementar foi utilizada a distância Euclideana.

#### **4.4 Reintegração dos artefactos de chumbo**

Em virtude do elevado carácter arqueológico e museológico dos artefactos de chumbo estudados, as amostras preparadas para as diferentes análises a que foram submetidas foram posteriormente restauradas no intuito de preservar as suas características e evitando o aumento dos processos de corrosão.

As superfícies das amostras de chumbo em que se utilizou a broca para remoção de pequenas quantidades de material (~50 mg), foram reintegradas de modo a evitar eventuais processos de corrosão nas áreas intervencionadas. Neste procedimento foram aplicadas metodologias de conservação e restauro, que consistiram nas seguintes etapas:

- 1 – Aplicação do inibidor de corrosão benzotriazol dissolvido em etanol a 3 % (m/v), seguido do preenchimento das áreas de amostragem com aplicação de uma solução de resina acrílica Paraloid B-72<sup>®</sup> a 3 % (m/v), em acetona;
- 2 – Reintegração cromática das áreas intervencionadas utilizando uma mistura de pigmentos com a mesma solução de Paraloid B-72, de modo a obter uma coloração semelhante à dos produtos de corrosão.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e respectiva discussão estão distribuídos por quatro subcapítulos. No primeiro subcapítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à composição elementar e isotópica do chumbo, obtidos por ICP-MS, de canalizações de Conimbriga, e ainda de outros sítios arqueológicos de Época Imperial. No segundo subcapítulo far-se-á uma abordagem semelhante mas, neste caso, de artefactos com outras tipologias (principalmente projecteis, fragmentos disformes e vestígios de produção metalúrgica) datados do Período Republicano. Pretende-se com esta comparação, identificar eventuais diferenças técnicas e materiais utilizados na metalurgia do chumbo e estabelecer a proveniência dos minérios processados pelos romanos, de forma a avaliar se houve evolução das técnicas de fabrico, bem como que trocas comerciais possam ter sucedido durante a expansão romana e conquista da Península Ibérica.

Os resultados referentes aos dois períodos serão discutidos de uma forma integrada recorrendo a métodos de análise estatística multivariada no subcapítulo seguinte.

Finalmente, um quarto subcapítulo é dedicado à investigação das diferentes técnicas utilizadas nas uniões entre as canalizações de chumbo, que foi realizado recorrendo a métodos de análise superficial e de varrimento, em particular de espectrometria de raios X (micro-EDXRF e micro-PIXE), de forma a determinar as variações na composição elementar das zonas de união das canalizações.

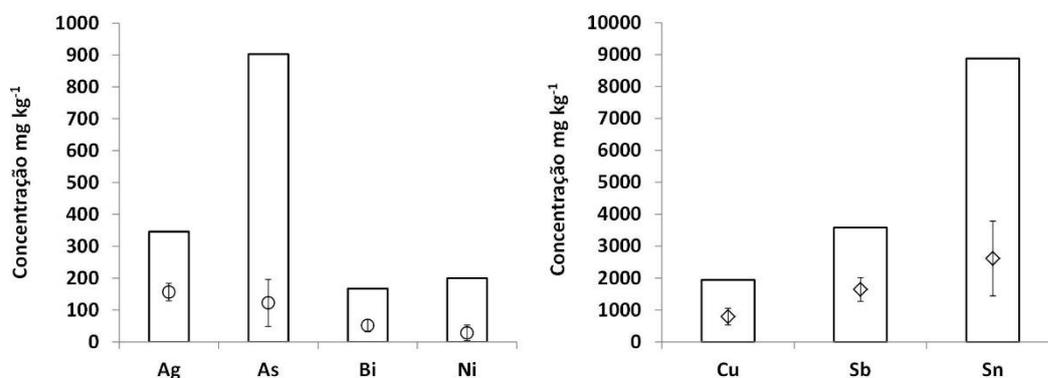
## 5.1 Canalizações – Época Imperial

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados obtidos na análise por ICP-MS das amostras das canalizações de chumbo de Época Imperial, as quais foram obtidas no corpo dos canos utilizados pelos romanos para a construção dos complexos sistemas hidráulicos de algumas cidades da *Lusitania*, nomeadamente *Conimbriga*, *Augusta Emerita* e *Mirobriga*, e da *Baetica*, em particular *Arucci/Turobriga*, *Fuente Seca* e *Cortalago*. No final apresenta-se um quadro resumo com uma síntese dos principais resultados obtidos relacionando a cronologia dos artefactos amostrados nos vários contextos arqueológicos com o tipo de matérias-primas utilizadas na metalurgia do chumbo.

### 5.1.1 *Conimbriga*

#### a) Composição Elementar

Os teores dos elementos identificados nas 44 amostras colhidas no corpo das canalizações de chumbo, pertencentes a diversos contextos arqueológicos do sistema hidráulico de *Conimbriga*, encontram-se na Tabela II.1, do Anexo II, e os intervalos de variação estão representados graficamente na Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn presentes nas canalizações de chumbo de *Conimbriga*.

Os resultados obtidos evidenciam uma pequena variabilidade dos teores de Ag, Bi e Ni, os quais existem apenas em quantidades vestigiais. No caso do As, e apesar de também estar presente em quantidades vestigiais, apresenta valores desde o não detectado até 903 mg kg<sup>-1</sup>, exibindo, por conseguinte, uma maior variabilidade. No que se refere aos elementos Cu, Sb e Sn, estes apresentam intervalos de variação muito mais elevados, estando presentes, quer como elementos menores, quer

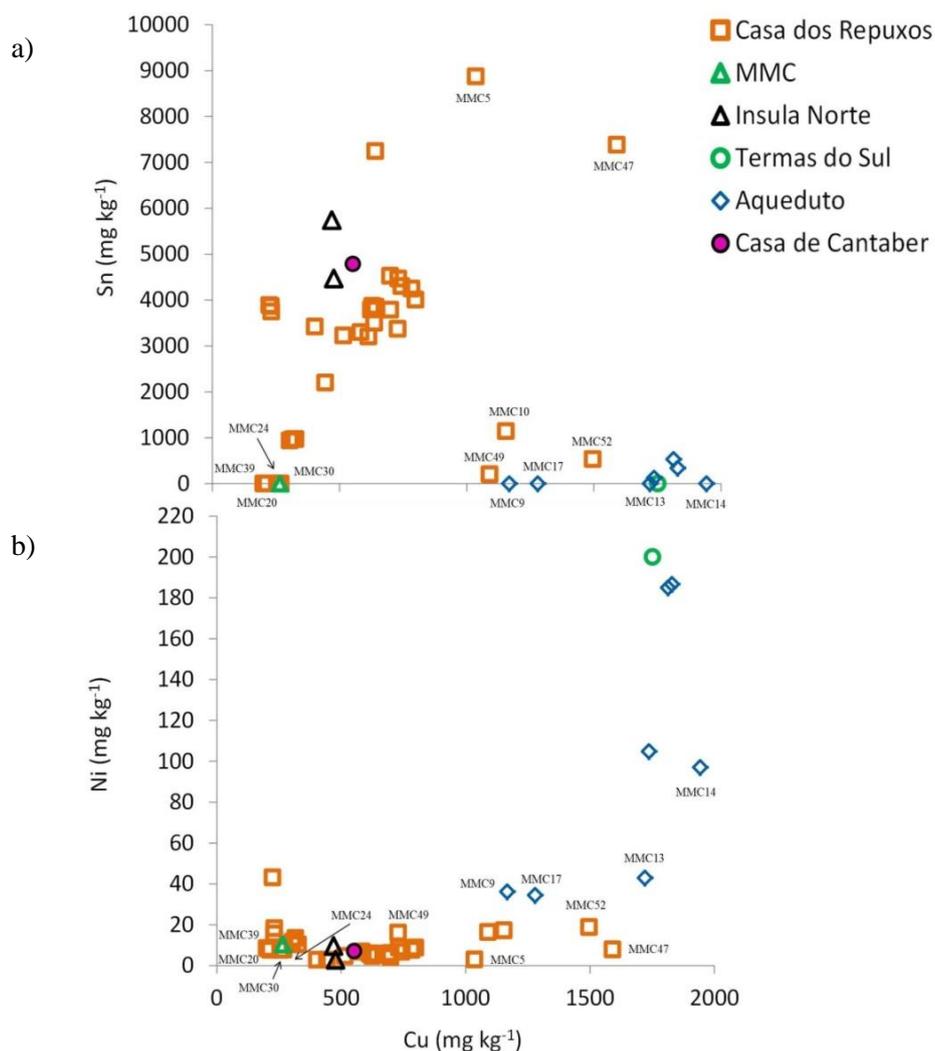
vestigiais. Os teores de Ag foram quantificados em todas as amostras, alcançando um valor máximo de 346 mg kg<sup>-1</sup>. De acordo com o referido por diversos autores, o chumbo obtido a partir do litargírio contém um teor máximo de Ag à volta dos 100 mg kg<sup>-1</sup>, sendo a extracção deste metal economicamente viável a partir de galenas com teores de Ag superiores a 400 mg kg<sup>-1</sup> [PERNICKA *et al.*, 1982; STOS-GALE & GALE, 1982; CRADDOCK *et al.*, 1987; MONTERO-RUIZ *et al.*, 2008; RENZI *et al.*, 2009]. Assim, os resultados obtidos para as canalizações sugerem um chumbo manufacturado a partir de matérias-primas provenientes da redução do litargírio ou de minérios de galena empobrecidos em Ag [STOS-GALE & GALE, 1982; GALE *et al.*, 1984; MONTERO RUIZ *et al.*, 2008; MONTERO-RUIZ *et al.*, 2009a]. Por outro lado, no referente ao Sn, as amostras podem diferenciar-se em amostras com teores ≤ 0,01 % (10) e amostras com teores > 0,01 % (34). No entanto, saliente-se que a maioria das amostras enriquecidas em Sn tem teores ≥ 0,3 % (24) atingindo valores de concentração na ordem dos 0,9 %. A presença de teores elevados de Sn (> 0,01 %) nos artefactos de chumbo é considerado como um indicador da reciclagem deste metal, uma vez que este elemento encontra-se geralmente ausente em concentrações elevadas nos minérios de chumbo, sendo incorporado no metal através das soldas [ASDERAKI & REHREN, 2006]. A explicação para os elevados teores de Sn no corpo das canalizações reside no facto de os Romanos utilizarem frequentemente soldas compostas por uma liga de Sn-Pb em artefactos de chumbo [WYTTENBACH & SCHUBIGER, 1973; PAPAARAZZO, 1994]. Segundo Plínio, estas soldas, muito utilizadas pelos *plumbarius*, seriam constituídas por uma liga com duas partes de chumbo e uma parte de Sn (2:1), a qual designou por *tertiarium* na sua obra clássica *Naturalis Historia* [XXXIV, 48]. Por outro lado, sabe-se que na Península Ibérica, os teores de Sn nos minérios de galena, embora variem de região para região, são na generalidade inferiores a 100 mg kg<sup>-1</sup>. Um caso particular é, contudo, o dos minérios de galena de uma região do Nordeste da Península Ibérica (distrito mineiro de Mollar-Bellmunt-Falset, Catalunha), onde a galena se apresenta enriquecida em Sn, podendo este atingir teores da ordem dos 2000 – 4000 mg kg<sup>-1</sup>. Num trabalho onde foram analisadas 46 amostras de minério com esta origem, obteve-se um valor médio de Sn de 800 mg kg<sup>-1</sup> [MONTERO-RUIZ *et al.*, 2008]. Ainda no que respeita aos teores de Sn deverão referir-se dois casos particulares que ocorrem neste conjunto de amostras de *Conimbriga*. Os pares MMC15, MMC16 e MMC17, MMC18 obtidos, cada um, a partir de uma mesma canalização, como referido no capítulo anterior da Metodologia, foram amostrados em áreas diferentes e opostas longitudinalmente. No primeiro caso, obtiveram-se teores de Sn de 0,03 % (MMC15) e 0,01 % (MMC16), o que indicia uma heterogeneidade da composição elementar da matéria-prima utilizada na manufactura da canalização, a qual deveria consistir em chumbo reciclado contendo alguma solda de Sn. No segundo caso, obtiveram-se teores de Sn < 2,69 mg kg<sup>-1</sup> (MMC17) e 0,05 % (MMC18), devendo-se este último valor, muito provavelmente, ao facto da amostra ter sido colhida, como foi referido, junto à união de duas canalizações.

No que se refere à análise elementar realizada para outros elementos, o As não foi detectado em duas amostras, tendo sido, no entanto, encontrados valores máximos de concentração de 379 mg

kg<sup>-1</sup> e de 903 mg kg<sup>-1</sup>. Em algumas amostras os teores de Bi e de Ni encontram-se abaixo do limite de quantificação (4,62 mg kg<sup>-1</sup> e 6,28 mg kg<sup>-1</sup>), em 6 e 13 amostras, respectivamente. Os teores do Bi variam entre 4,9 e 167 mg kg<sup>-1</sup> e os de Ni entre 6,9 e 200 mg kg<sup>-1</sup>. Os teores de Cu variam entre 0,02 % e 0,19 %, estando presente, por conseguinte, quer como elemento menor, quer como vestigial. No caso do Sb a variação é semelhante estando presente como elemento menor na maior parte das amostras analisadas (37), com concentrações entre 0,03 % e 0,36 %.

Para uma interpretação do eventual significado da distribuição elementar nas canalizações de chumbo de *Conimbriga* procedeu-se à representação gráfica das seguintes relações: Cu *versus* Sn e Cu *versus* Ni; Ag *versus* Cu, Ag *versus* Sn e Ag *versus* Bi; Sb *versus* Ag e Sb *versus* As (Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, respectivamente). A representação gráfica é feita utilizando diferentes símbolos consoante o contexto arqueológico das canalizações de chumbo amostradas. No entanto, ao longo da discussão é tido em conta que a reciclagem do metal leva, geralmente, a uma alteração substancial das concentrações de alguns elementos vestigiais, designadamente de As e de Sb, como consequência do processo de oxidação e volatilização desses mesmos elementos, quando submetidos a altas temperaturas [BRAY & POLLARD 2012].

As Figuras 5.2 a) e b) ilustram as distribuições elementares dos elementos Cu *versus* Sn e Cu *versus* Ni para as canalizações de chumbo de *Conimbriga*. Face à distribuição destes elementos é possível diferenciar três conjuntos de amostras com valores distintos. Um dos conjuntos é formado pelas amostras com teores de Cu mais elevados ( $\geq 0,11$  %) e teores de Sn mais baixos ( $\leq 0,01$  %), encontrando-se estes, na sua maioria, abaixo ou próximo do limite de quantificação (Tabela II.1). As amostras identificadas são algumas do Aqueduto (MMC9, MMC13, MMC14 e MMC17) e a das Termas do Sul (MMC12). Neste mesmo grupo de amostras, é possível diferenciar amostras com teores de Ni mais elevados. Este elemento não é comum nos minérios de chumbo, encontrando-se, normalmente, associado aos minérios de Cu, sendo, por isso, um bom indicador de origem para estes minérios [TYLECOTE *et al.*, 1977; PERNICKA, 1999; KULEFF *et al.*, 2006]. A existência dos valores enriquecidos em Cu e Ni nas canalizações de chumbo sugere a obtenção da matéria-prima a partir da redução de minérios constituídos por complexos polimetálicos (jarosites, por exemplo) contendo cobre ou, então, a uma contaminação durante o processo metalúrgico. Tal facto pode ocorrer no caso em que o chumbo foi obtido por redução do litargírio que seja resultante de um processo metalúrgico em que se extraiu a prata de minérios de plumbojarosites ou jarosites argentíferas, às quais a malaquite ou outros minérios de cobre secundários se encontrariam associados. Na Península Ibérica, os depósitos minerais donde possivelmente poderão provir estes minérios são os da Faixa Piritosa Ibérica, em particular das minas da região de Rio Tinto, ricas em minerais com elevado teor de Ag, que se encontram na base do *gossan*, e em minérios de Cu, na zona de enriquecimento secundário, por vezes contendo elevados teores de Ag e Pb [DELGADO DOMÍNGUEZ, 2006; PÉREZ MACIAS & DELGADO DOMÍNGUEZ, 2007].



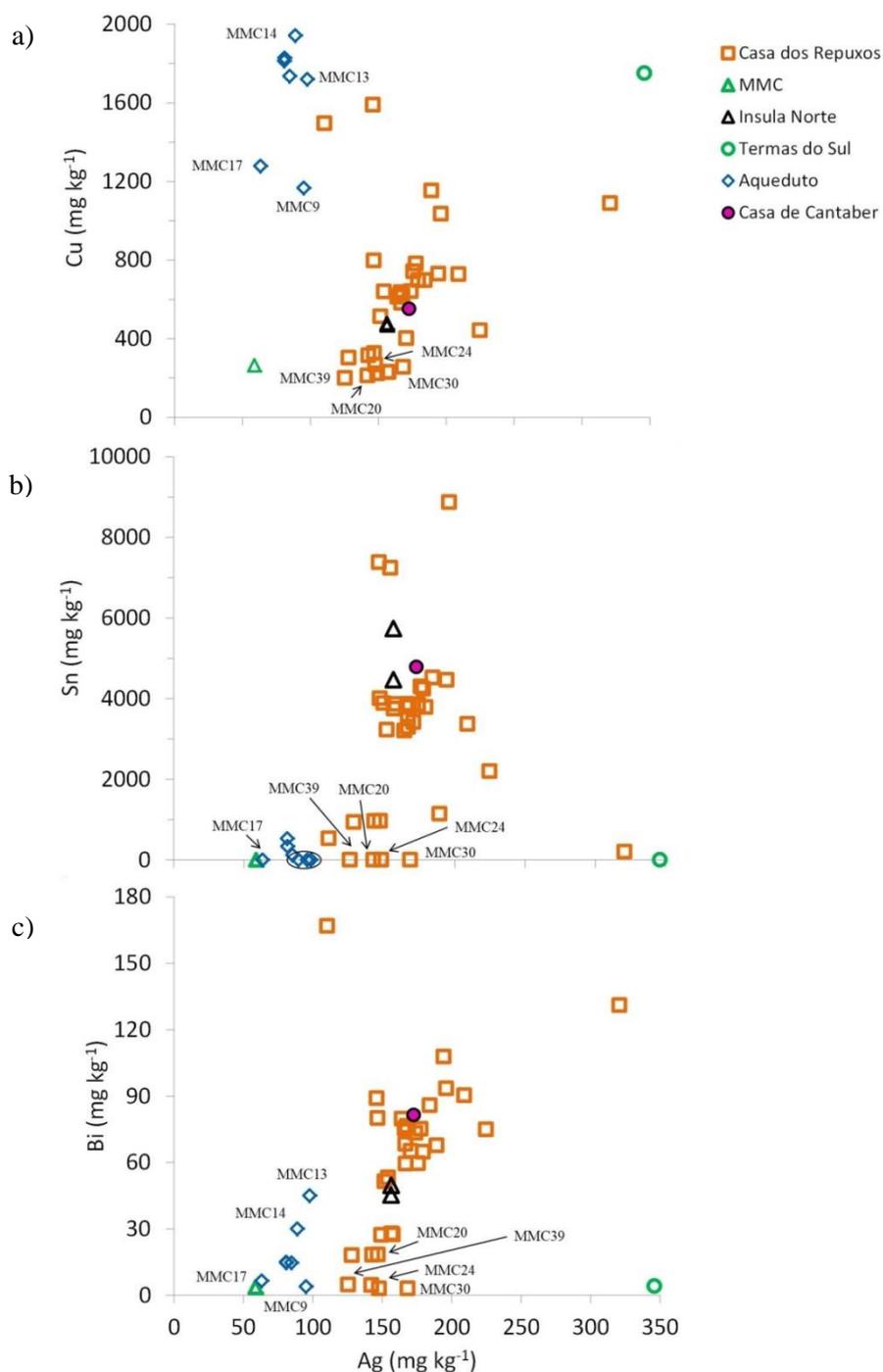
**Figura 5.2.** Representação gráfica das distribuições elementares Cu *versus* Sn (a) e Cu *versus* Ni (b) presentes nas canalizações de chumbo de *Conimbriga*.

Por outro lado, também é possível distinguir amostras com teores de Sn muito baixos, assim como de Cu e de Ni, as quais pertencem à Casa dos Repuxos (MMC20, MMC24, MMC30 e MMC39), além da amostra de proveniência desconhecida (MMC53). Devido aos baixos teores de Cu e Ni, a origem do metal deverá, provavelmente, estar relacionada com a redução de minérios de galena.

As diferenças encontradas entre os teores de Cu e Ni, nestes dois conjuntos de amostras, podem, assim, ser atribuídas à utilização de minérios distintos na produção do chumbo metálico. Um dos conjuntos é formado por cinco amostras pertencentes à Casa dos Repuxos (MMC5, MMC10, MMC47, MMC49, MMC52), com elevados teores de Cu (0,10 – 0,16 %) e de Sn, mas baixas concentrações de Ni. Deste conjunto destacam-se, ainda, duas amostras (MMC5 e MMC47) com os valores mais elevados de Sn (0,74 % e 0,89 %). O outro grupo composto pelas restantes amostras pertencentes à Casa dos Repuxos, Casa de Cantaber e Insula Norte, com baixo teores de Ni, com o Cu

a variar entre 0,02 % e 0,08 % e o Sn entre 0,1 % e 0,7 %, sugerem uma mistura de matérias-primas resultantes da redução de minérios de galena ou de complexos polimetálicos contendo Cu, mistura constituinte da sucata de chumbo com restos de solda de Sn, que foi reciclada para a manufactura destas canalizações.

As distribuições da Ag *versus* Cu, Sn e Bi encontram-se representadas nas Figuras 5.3 a), b) e c), respectivamente.



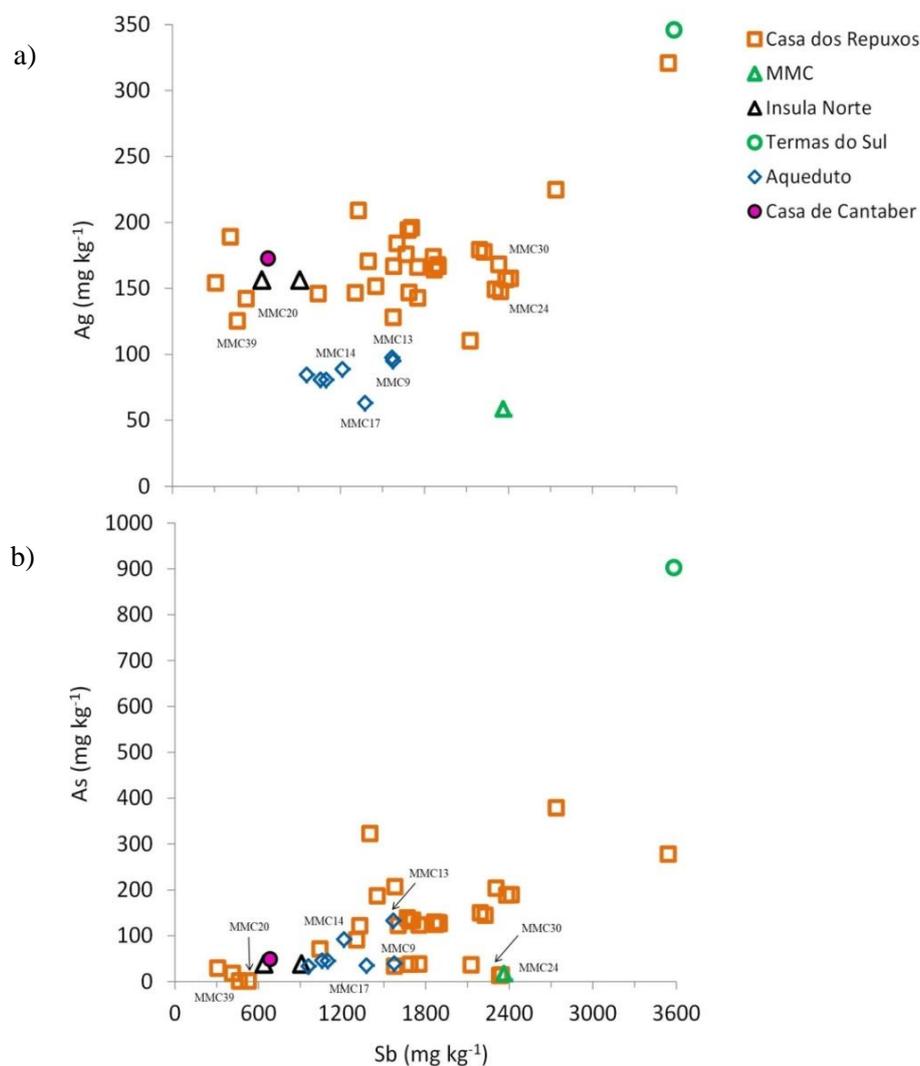
**Figura 5.3.** Representação gráfica da distribuição elementar de Ag *versus* Cu (a), Ag *versus* Sn (b) e Ag *versus* Bi (c) presente nas canalizações de chumbo de *Conimbriga*.

Já foi referido que, com base nos teores de Sn, as amostras podem diferenciar-se em dois grupos: as consideradas como possivelmente não recicladas (as amostras com teores de Sn  $\leq 0,01$  %), e as recicladas, resultantes de sucata de chumbo contendo solda de Sn, para concentrações de Sn superiores àquele limiar. Para as amostras com teores baixos de Sn, o valor mais elevado obtido para a Ag pertence à amostra das Termas do Sul (346 mg kg<sup>-1</sup>, ver também Tabela II.1). Uma vez que os teores de Ag são bons indicadores para o processo metalúrgico utilizado na produção do chumbo, então o chumbo metálico utilizado na manufactura das canalizações de *Conimbriga* terá resultado da redução de litargírio (subproduto da copelação da prata) ou da redução de minérios de galena empobrecidos em Ag, como também já foi referido anteriormente. Por outro lado, as amostras MMC9, MMC13, MMC14 e MMC17, pertencentes ao Aqueduto, MMC20, MMC24, MMC30 e MMC39, pertencentes à Casa dos Repuxos, MMC12 das Termas do Sul e MMC53, a da canalização descontextualizada, isto é, as amostras de chumbo provavelmente não reciclado, podem ser agrupadas em dois conjuntos distintos, consoante os teores de Ag. Os baixos teores em Ag (59 – 98 mg kg<sup>-1</sup>) obtidos para as amostras do Aqueduto e para a descontextualizada sugerem que o metal das canalizações foi obtido a partir da redução do litargírio. De acordo com o mencionado por HEALY (1978), os romanos conseguiam obter litargírio com teores de Ag na ordem dos 20 – 100 mg kg<sup>-1</sup>. Daí que o chumbo obtido a partir do litargírio deverá ter concentrações de Ag nessa ordem de grandeza, como são exemplo os lingotes de chumbo romano, encontrados na Grã-Bretanha, com a inscrição EX ARG ou EX ARGENT. Valores de Ag desta ordem de grandeza foram também determinados na maioria de outros lingotes de chumbo encontrados na Grã-Bretanha e Suíça, analisados por WITTENBACH & SCHUBIGER (1973), ou no lingote com a inscrição *L. Carulius Hispallus*, com origem provável em Espanha, encontrado próximo da costa sudoeste da Córsega [DOMERGUE *et al.*, 1974].

A elevada concentração de Cu obtida para as amostras provenientes do Aqueduto comparativamente ao valor referente à amostra de proveniência desconhecida (MMC) sugere a utilização de minérios distintos, provavelmente minérios de complexos polimetálicos contendo Cu, em particular jarosites argentíferas e/ou plumbojarosites, no primeiro caso, e galenas argentíferas, no segundo. Considerando o elemento Bi, este mantém-se preferencialmente no banho de chumbo fundido com a Ag durante o processo de copelação [CRADDOCK, 1995]. As canalizações do sistema hidráulico de *Conimbriga* com baixos teores de Ag e Bi (Figura 5.3 c) sugerem que o chumbo não reciclado, das amostras do Aqueduto (MMC9, MMC13, MMC14 e MMC17) e a descontextualizada (MMC53), terá sido produzido a partir da redução do litargírio. Por outro lado, a amostra proveniente das Termas do Sul apresenta um teor mais elevado de Ag (346 mg kg<sup>-1</sup>) e baixo de Bi (< 4,62 mg kg<sup>-1</sup>) sugerindo que o chumbo foi obtido por redução de minério de galena empobrecido em Ag (< 400 mg kg<sup>-1</sup>) [MONTERO-RUIZ *et al.*, 2008]. No entanto, o elevado valor de Cu sugere uma eventual contaminação com minérios de Cu durante o processo metalúrgico, como sugerido por KULEFF e seus colaboradores (2006). As amostras da Casa dos Repuxos, identificadas como não recicladas,

apresentam os teores mais baixos de Bi e Cu, e valores de concentração de Ag entre  $125 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $168 \text{ mg kg}^{-1}$ , sugerindo que o chumbo possa ter sido produzido a partir de minérios de galena empobrecidos em Ag. Para as restantes amostras que indicam terem resultado de um processo de reciclagem do chumbo (elevados teores de Sn), não é possível sugerir o tipo de matérias-primas (minérios) utilizadas.

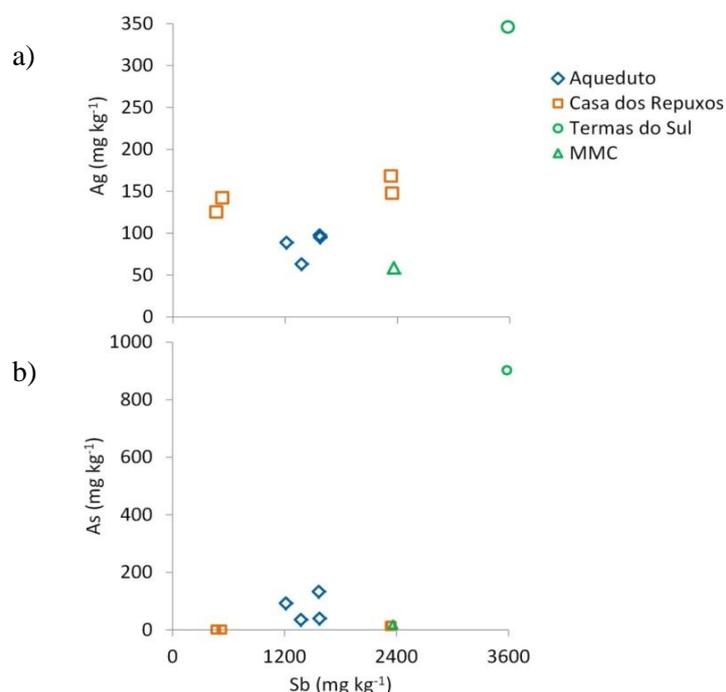
As Figuras 5.4 a) e b) ilustram o teor de Sb *versus* teores de Ag e As, respectivamente, nas amostras analisadas.



**Figura 5.4.** Representação gráfica das distribuições elementares de Sb *versus* Ag (a) e de Sb *versus* As (b) presente nas canalizações de chumbo de *Conimbriga*.

Uma correlação positiva entre os teores de Sb e Ag tem sido associada ao chumbo metálico proveniente da redução dos minérios desse metal, enquanto uma correlação positiva entre os elementos voláteis Sb e As pode ser identificada no chumbo metálico obtido a partir do litargírio [TYLECOTE *et al.*, 1977; PERNICKA *et al.*, 1981; STOS-GALE & GALE, 1982; PERNICKA, 1999; KULEFF *et al.*, 2006]. Tendo em conta o que foi mencionado para o chumbo reciclado e de modo a simplificar a discussão dos resultados obtidos, na Figura 5.5, apresentam-se as distribuições elementares (Sb *versus*

Ag e Sb *versus* As) referentes às amostras das canalizações de chumbo identificadas como manufacturadas com material não reciclado (teores de Sn  $\leq$  0,01 %).



**Figura 5.5.** Representação gráfica de Sb *versus* Ag (a) e Sb *versus* As (b) para as diferentes canalizações de chumbo contendo Sn  $\leq$  0,01 %.

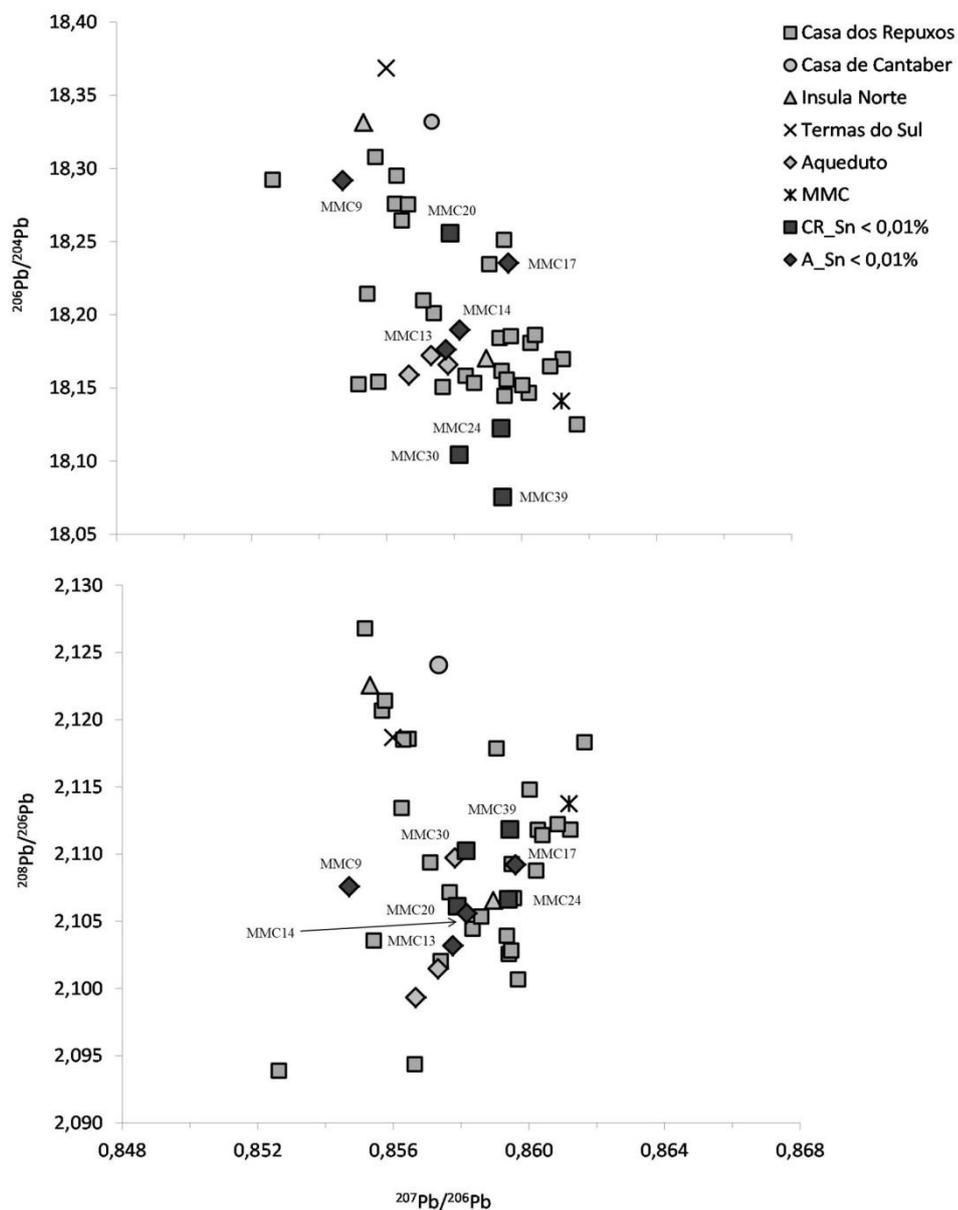
A Figura 5.5 a) mostra que, nas amostras com teores de Ag  $>$  100 mg kg<sup>-1</sup> (Casa dos Repuxos e Termas do Sul), os teores de Ag e Sb parecem estar directamente associados, o que reforça a ideia do uso de chumbo obtido a partir da redução de minérios de galena, empobrecidos em prata. Da Figura 5.5 b) destaca-se a amostra das Termas do Sul (MMC12) que dado conter teores mais elevados de Ag, As e Sb (Tabela II.1, Anexo II), indica igualmente um chumbo obtido por redução directa de minérios de galena, com baixo teor em Ag contendo, contudo teores elevados em As e Sb.

Em síntese, os resultados obtidos na análise elementar sugerem o seguinte: as 4 amostras do Aqueduto (MMC9, MMC13, MMC14 e MMC17) provavelmente provêm do chumbo resultante da redução do litargírio obtido de minérios de jarosites argentíferas; as 4 amostras da Casa dos Repuxos (MMC20, MMC24, MMC30, MC39) terão sido obtidas através da redução de minérios de galena empobrecida em Ag; a das Termas do Sul (MMC12) distingue-se de todas as outras, poderá ser proveniente da redução de minério de galena empobrecida em Ag, mas enriquecido em As e Sb e, associado aos minérios de Cu; e a amostra de proveniência desconhecida (MMC53) manufacturada com chumbo obtido por redução do litargírio resultante de minérios de galenas argentíferas.

**b) Razões Isotópicas do Pb**

As razões isotópicas do Pb obtidas para as 44 amostras colhidas nas canalizações de chumbo pertencentes a diversos contextos arqueológicos do sistema hidráulico de *Conimbriga*, encontram-se na Tabela II.2, do Anexo II. A distribuição das razões dos isótopos de Pb é apresentada, como é habitual, através de duas representações gráficas semelhantes à “reflexão em espelho”, exibindo dois eixos na vertical, o das ordenadas, com as razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , e um horizontal, o das abcissas, com a razão isotópica  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  [STOS-GALES & GALE, 2009], como se ilustra na Figura 5.6.

De modo similar ao que ocorre com os elementos vestigiais no processo de reciclagem, a composição isotópica do Pb também se altera nesse processo quando se misturam chumbos de proveniência diversa, tornando-se impossível determinar com rigor as fontes dos minérios que foram utilizados para a obtenção da matéria-prima usada no fabrico desses artefactos [BUDD *et al.*, 1995; BEGEMANN *et al.*, 2001]. Uma vez que o processo de reciclagem foi identificado na maioria das amostras colhidas nas canalizações de chumbo de *Conimbriga*, a discussão irá incidir preferencialmente nas amostras com baixos teores de Sn ( $\leq 0,01\%$ ), nomeadamente nas quatro amostras do Aqueduto (MMC9, MMC13, MMC14 e MMC17), nas quatro da Casa dos Repuxos (MMC20, MMC24, MMC30, MMC39), e nas únicas amostras colhidas das canalizações das Termas do Sul (MMC12) e descontextualizada (MMC53), identificadas nas figuras seguintes.

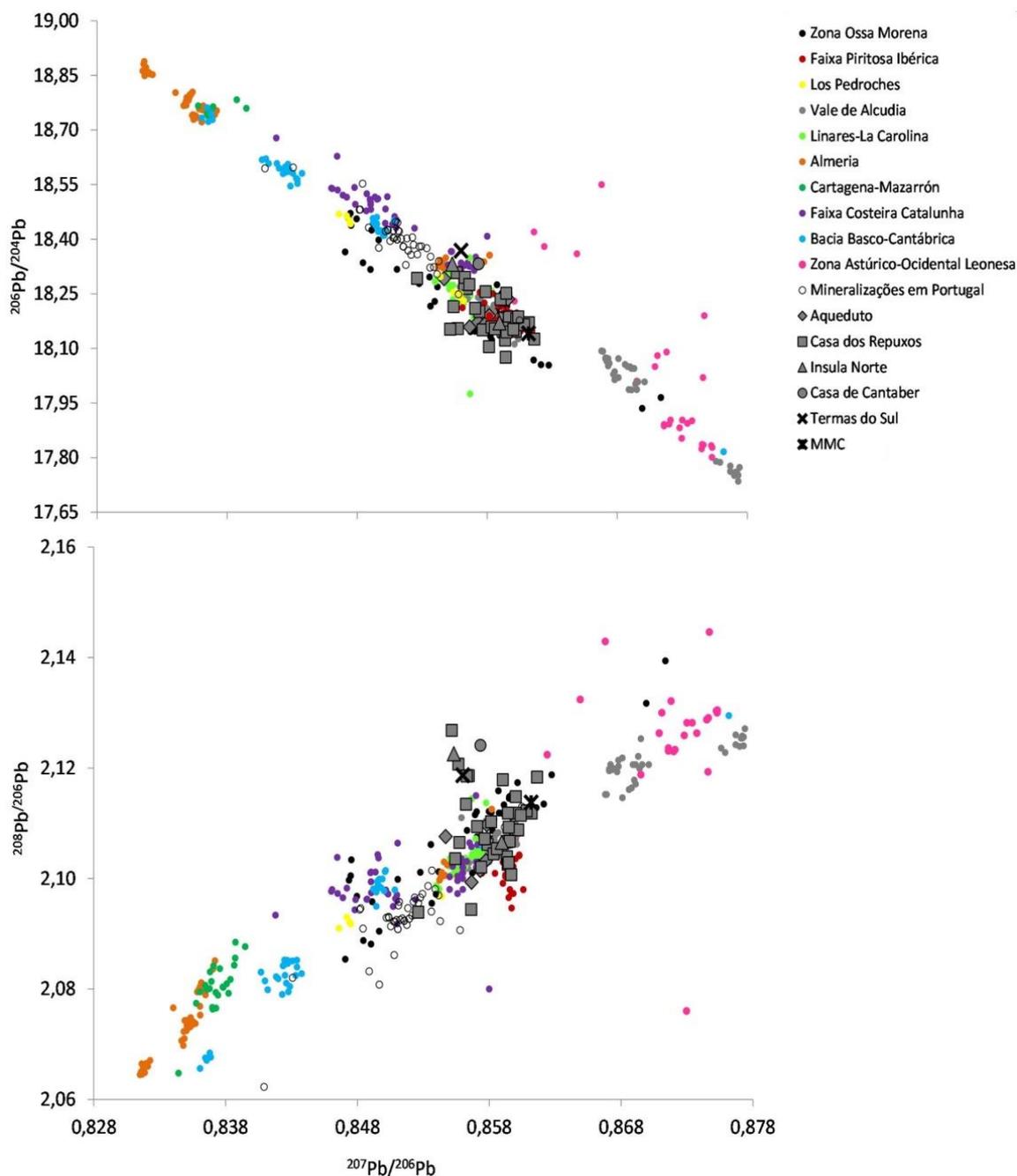


**Figura 5.6.** Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de *Conimbriga*.

Tal como na distribuição elementar, a distribuição das razões isotópicas do Pb encontra-se definida por diferentes símbolos de acordo com os contextos arqueológicos de onde provêm as canalizações de *Conimbriga* analisadas. A distribuição das razões isotópicas do Pb exibe uma elevada dispersão podendo ser uma consequência da utilização do chumbo reciclado (em 34 das 44 amostras analisadas). Os resultados obtidos para as canalizações manufacturadas possivelmente a partir de chumbo não reciclado apresentam a razão isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  com uma variação na 1ª casa decimal, em que os valores variam entre 18,075 – 18,368, o que indica o uso de minérios com idades geológicas diferentes, uma vez que o valor daquela razão aumenta com o tempo, como referido em capítulo anterior. Neste grupo destaca-se a amostra proveniente das Termas do Sul, indicando o uso de

um chumbo proveniente de um minério diferente, geologicamente mais antigo do que os restantes. Para as razões isotópicas  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  a variação ocorre entre 0,855 – 0,861 e 2,101 – 2,103, respectivamente.

De modo a fazer uma interpretação adequada da assinatura isotópica do Pb nas canalizações de chumbo de *Conimbriga* é importante conhecer a distribuição das razões isotópicas do Pb dos minérios que possam ter sido utilizados no fabrico do chumbo metálico. Assim, foi construída uma base de dados para a Península Ibérica, utilizando as razões dos isótopos de Pb previamente publicados para os depósitos minerais deste metal. A seguir procedeu-se a um estudo comparativo, tendo em vista tentar estabelecer eventuais relações entre as amostras analisadas e esses depósitos. Diversos depósitos minerais foram considerados: minas de Cartagena-Mazarrón [GREASER & FRIEDRICH, 1970; ARRIBAS & TOSDAL, 1994; STOS-GALE *et al.*, 1995; RAMON *et al.*, 2011], a principal fonte de minério de chumbo utilizado pelos Romanos durante a República; a Faixa Costeira da Catalunha [CANALS & CARDELLACH, 1997; MONTERO-RUIZ *et al.*, 2008; 2009a) e b)], possivelmente também utilizada durante a República; as minas da Serra Morena, onde se incluem as regiões mineiras de Los Pedroches, Vale de Alcudia, Linares-La Carolina e Azuaga-Fuente Obejuna [STOS-GALE *et al.*, 1995, TRINCHERINI, *et al.*, 2001; HUNT-ORTIZ, 2003; SANTOS ZALDUEGUI *et al.*, 2004] e também outras minerações localizadas na Zona de Ossa Morena [TORNOS & CHIARADIA, 2004; VILLASECA *et al.*, 2005], a principal fonte de minério do chumbo nos dois primeiros séculos do Império Romano; a Faixa Piritosa Ibérica [STOS-GALE *et al.*, 1995; MARCOUX, 1998; HUNT-ORTIZ, 2003], a maior e mais rica província metalogénica da Europa e do Mundo Antigo, caracterizada pela sua riqueza em depósitos de sulfuretos maciços, destacando-se os de plumbojarosites e jarosites argentíferas exploradas pelos Romanos para a extracção da prata; e ainda as regiões de Almeria [ARRIBAS & TOSDAL, 1994; STOS-GALE *et al.*, 1995; TRINCHERINI, *et al.*, 2001; MONTERO-RUIZ & MURILLO-BARROSO, 2010], a Astúrico-Occidental Leonesa [TORNOS *et al.*, 1996] e a Bacia Basco-Cantábrica [VELASCOS *et al.*, 1996], onde algumas minas foram igualmente exploradas durante o Império Romano (Figura 5.7). Foi, ainda, possível comparar com a assinatura isotópica do Pb de minérios de galena provenientes de diversas ocorrências minerais de Portugal: Zona Galiza-Trás-os-Montes, ZCI, ZOM e ZSP [MEDINA *et al.*, 2003; MARQUES DE SÁ & NORONHA, 2011; MARQUES DE SÁ *et al.*, 2014b]. As minas de Braçal e Malhada (ZCI), pelo menos estas, terão sido exploradas pelos romanos em meados do séc. I [MARTINS, 2011].

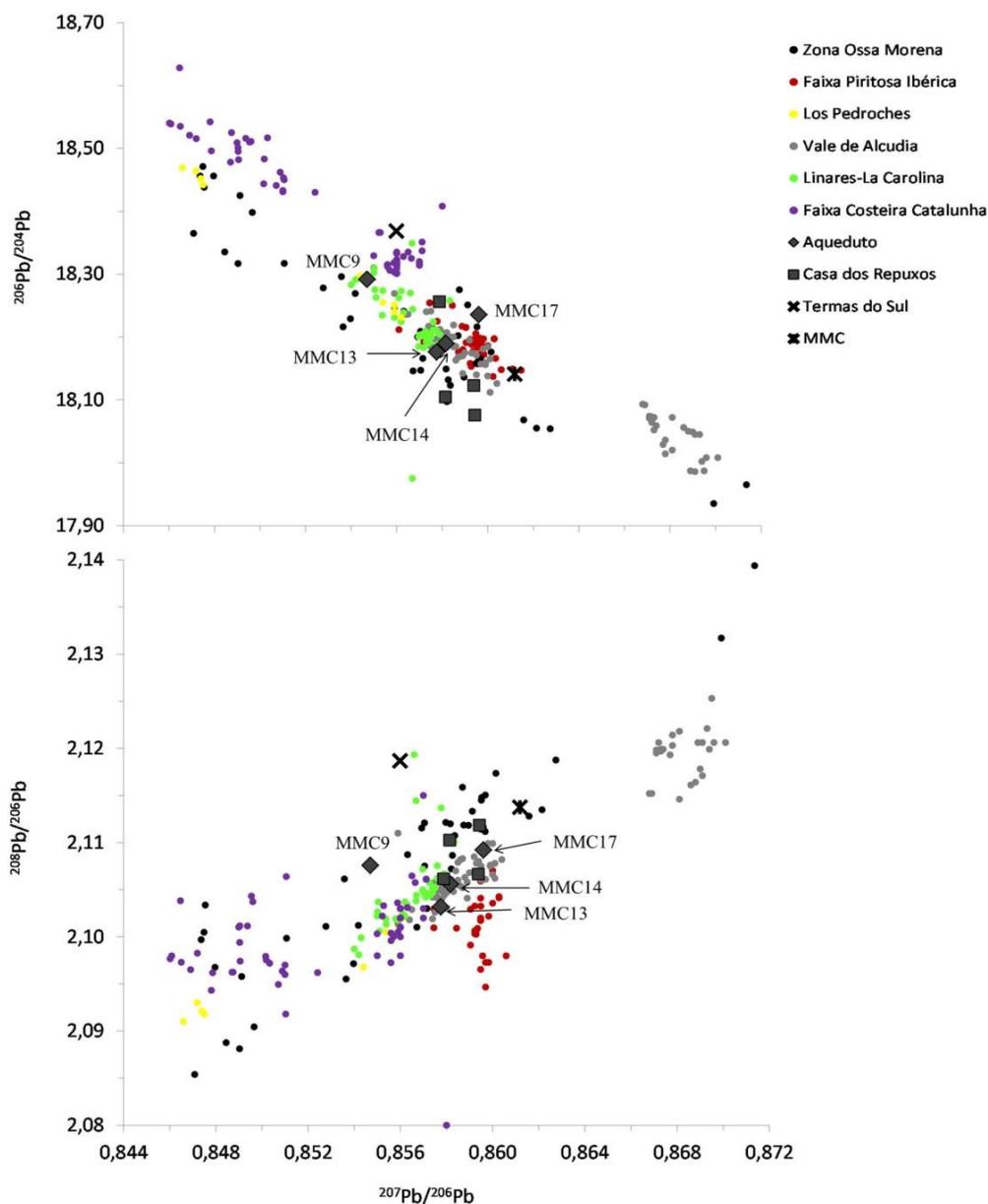


**Figura 5.7.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de *Conimbriga* com os dos minérios de chumbo provenientes de diversas regiões da Península Ibérica.

Na Figura 5.7 observa-se um único grupo dos dados isotópicos pertencentes às canalizações que se sobrepõem a alguns minérios da Península Ibérica, diferenciando-se, no entanto, das regiões mineiras de Cartagena-Mazarrón, Almeria, Bacia Basco-Cantábrica, Zona Astúrico-Occidental Leonesa e das mineralizações portuguesas. Uma vez que as amostras contendo teores de Sn elevados correspondem a matérias-primas recicladas e, por conseguinte, poderão ter resultado de fontes muito

distintas, não serão consideradas para o estudo sobre proveniências. Um trabalho semelhante foi realizado para as canalizações romanas do sistema hidráulico de Pompeia, o qual também evidencia uma mistura de chumbos de proveniências não identificadas, dado que a sua manufactura envolveu a “reciclagem como resultado da disponibilidade de material de chumbo bastante heterogêneo” [BONI *et al.*, 2000].

Se considerarmos somente as canalizações de chumbo com baixos teores de Sn ( $\leq 0,01\%$ ) e as regiões mineiras da Zona da Ossa Morena, da Faixa Piritosa Ibérica, do Vale de Alcudia, de Los Pedroches, Linares-La Carolina e Faixa Costeira da Catalunha obtém-se a seguinte representação gráfica (Figura 5.8):



**Figura 5.8.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo ( $\text{Sn} \leq 0,01\%$ ) de Conimbriga com os minérios provenientes da Serra Morena, da Faixa Piritosa Ibérica e Catalunha.

A distribuição das razões isotópicas do Pb para as canalizações da Casa dos Repuxos assemelha-se à assinatura isotópica dos minérios de galena, empobrecidos em Ag, provenientes das minas da Serra Morena, em particular de Linares-La Carolina e Vale de Alcudia, as quais são também caracterizadas, respectivamente, por filões metalíferos de chumbo e prata, e minérios de Pb-Zn contendo Sb, Ag, Cu e Ni como elementos vestigiais [PALERO-FERNÁNDEZ & MARTÍN-IZARD, 2005; ARBOLEDAS MARTÍNEZ *et al.*, 2014]. A composição isotópica de algumas amostras do Aqueduto (MMC9, MMC13, MMC14 e MMC17) sugere a mistura dos minérios de plumbojarosites ou jarosites argentíferas, que caracterizam a Faixa Piritosa Ibérica, com o chumbo proveniente dos depósitos minerais de Linares-La Carolina ou do Vale de Alcudia. Esta inferência é também evidenciada pelos elevados teores de Cu e Ni e baixo teor de Ag destas amostras. Para além disto, a assinatura isotópica do Pb que caracteriza estas amostras corrobora os resultados obtidos da análise das composições elementares, isto é, que o chumbo terá sido obtido por redução do litargírio. Esta situação ocorre pelo facto de que as jarosites argentíferas, típicas da Faixa Piritosa Ibérica, serem, geralmente, desprovidas de chumbo em quantidade suficiente para se poder proceder à copelação da prata, havendo a necessidade de adicionar grandes quantidades de chumbo para a operação se poder realizar [HUNT-HORTIZ, 2003]. Exemplo deste facto é o registo de cinco lingotes de chumbo romano, com a inscrição de *Carthago*, encontrados na região mineira de Rio Tinto, cuja distribuição das razões isotópicas do Pb, em dois deles, demonstra a importação do chumbo do Sudeste peninsular para a extracção da prata das jarosites argentíferas da Faixa Piritosa [CRADDOCK *et al.*, 1985; CRADDOCK, 1995; ANGUILANO *et al.*, 2010; ROTHENHOEFER *et al.*, 2016].

A amostra descontextualizada (MMC53), pela sua composição elementar, sugere um chumbo manufacturado a partir da redução do litargírio, resultante de galenas argentíferas. As razões isotópicas do Pb encontram-se no campo de assinatura isotópica dos minérios da Zona da Ossa Morena. Salienta-se ainda que, a distribuição da assinatura isotópica do Pb dos depósitos minerais da Serra Morena sobrepõe-se parcialmente à assinatura isotópica do Pb dos minérios de galena provenientes da Sardenha, como consequência da actividade geológica que originou esses depósitos minerais ter ocorrido na mesma altura [VILLA, 2009; BARON *et al.*, 2014]. No entanto, as amostras estudadas das canalizações de chumbo de *Conimbriga* devem ter a sua proveniência na Península Ibérica, uma vez que o chumbo metálico produzido nesta região era exportado, não havendo a necessidade de importação de outras províncias do Império Romano neste período cronológico.

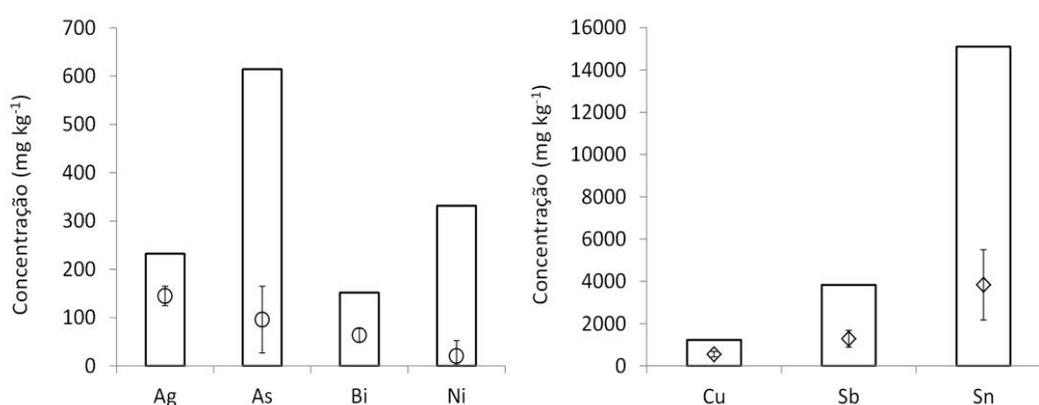
No caso particular da amostra das Termas do Sul, com base nos elevados teores de Ag (346 mg kg<sup>-1</sup>) e de Cu (0,17 %) e tendo também em conta os de As, Ni, e Sb (Tabela II.1, Anexo II), poderá deprender-se que o metal utilizado nesta canalização resulta da redução de um minério de galena empobrecido em Ag, mas possivelmente associado com minérios de cobre. As razões isotópicas não coincidem com qualquer dos campos definidos pelas razões isotópicas do Pb dos minérios da

Península Ibérica, embora se encontre próxima das assinaturas isotópicas do Pb dos minérios provenientes da Faixa Costeira da Catalunha e de Linares-La Carolina.

### 5.1.2 *Augusta Emerita*

#### a) Composição Elementar

Os teores dos elementos identificados nas 26 amostras colhidas nos artefactos de chumbo depositados no Consórcio da Cidade Monumental de Mérida e no Museu Nacional de Arte Romana, em Mérida (21 amostras colhidas no corpo das canalizações, duas provenientes de sarcófagos e de urnas cinerárias, e uma de um ralo) são apresentados na Tabela II.3, Anexo II, e as variações das concentrações obtidas esquematizadas na Figura 5.9.



**Figura 5.9.** Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn presentes nos artefactos de chumbo de *Augusta Emerita*.

Os teores dos elementos Ag, Bi e Ni apresentam-se em concentrações vestigiais, pouco variáveis, enquanto o As, apesar de estar presente em quantidades vestigiais, evidencia uma maior variabilidade com um intervalo de concentração desde o não detectado até 615 mg kg<sup>-1</sup>. Por outro lado, o Cu, Sb e Sn apresentam-se quer como elementos menores, quer vestigiais. A variação obtida para teores de Ag, entre 111 mg kg<sup>-1</sup> e 232 mg kg<sup>-1</sup>, sugere a produção de chumbo a partir de matérias-primas provenientes de minérios de galena empobrecidos em Ag [MONTERO-RUIZ *et al.*, 2008]. No entanto, M6 e MM8 têm teores de Ag < 100 mg kg<sup>-1</sup> o que sugere que o chumbo poderá resultar da redução do litargírio [HEALY, 1978; GALE *et al.*, 1984]. No que se refere ao elemento Sn, este apresenta a maior variabilidade, com teores que variam entre 7,4 mg kg<sup>-1</sup> e 1,51 %. Verifica-se que somente três (M6, M9 e MM15) têm teores de Sn entre 7,4 e 21 mg kg<sup>-1</sup>, o que sugere a utilização de chumbo não reciclado (Sn ≤ 0,01 % [ASDERAKI & REHREN, 2006]). A maioria das amostras evidencia um chumbo reciclado com concentrações de Sn > 0,15 % atingindo mesmo quantidades acima de 1 %, nomeadamente as amostras provenientes do sarcófago infantil (MM2) e do ralo (MM7). No entanto,

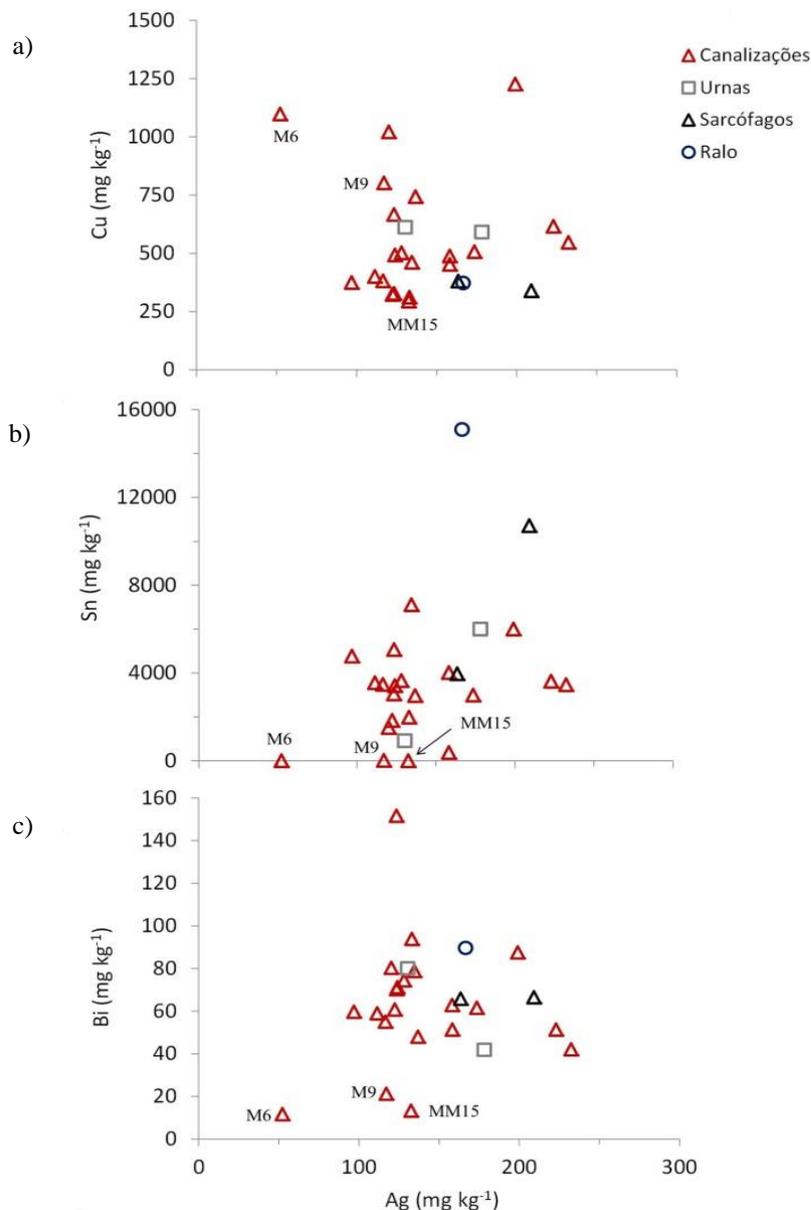
duas das amostras correspondentes a chumbo reciclado apresentam teores de Sn na ordem dos 0,09 % (MM1) e 0,04 % (MM12).

No caso dos restantes elementos, o teor de As não é detectado numa amostra, noutra encontra-se abaixo do limite de quantificação ( $< 4,75 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e alcança valores máximos de  $489 \text{ mg kg}^{-1}$  (M9) e  $615 \text{ mg kg}^{-1}$  (M5). Os teores de Bi foram quantificados em todas as amostras na gama de concentração entre 12 e  $152 \text{ mg kg}^{-1}$ . Das 26 amostras analisadas, em três não foi detectado o Ni, 11 apresentam valores abaixo do limite de quantificação ( $< 6,28 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e às restantes correspondem teores entre 6,4 e  $332 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os teores de Cu variam entre 0,03 % e 0,12 %, embora somente duas amostras contenham Cu como elemento menor. O Sb apresenta-se com teores entre 0,04 % e 0,38 %, sendo que na maioria das amostras (15) o Sb constitui-se como elemento menor.

No estudo da distribuição elementar, os elementos quantificados para os artefactos de chumbo de *Augusta Emerita* foram apresentados graficamente do mesmo modo que o utilizado para os artefactos de *Conimbriga*: Cu versus Sn e Cu versus Ni; Ag versus Cu, Ag versus Sn e Ag versus Bi; e Sb versus Ag e Sb versus As (Figura 5.10, Figura 5.11 e Figura 5.12, respectivamente). A representação gráfica é feita utilizando diferentes símbolos, distinguindo-se as canalizações de chumbo das urnas, sarcófagos e ralo. Para *Augusta Emerita*, a interpretação do tipo de minério bem como das técnicas metalúrgicas utilizadas durante a Época Romana é dificultada pelo facto de apenas três amostras sugerirem a utilização de chumbo não reciclado.



Na Figura 5.11 a), b) e c) estão apresentadas as distribuições da Ag versus Cu, Sn e Bi, respectivamente.

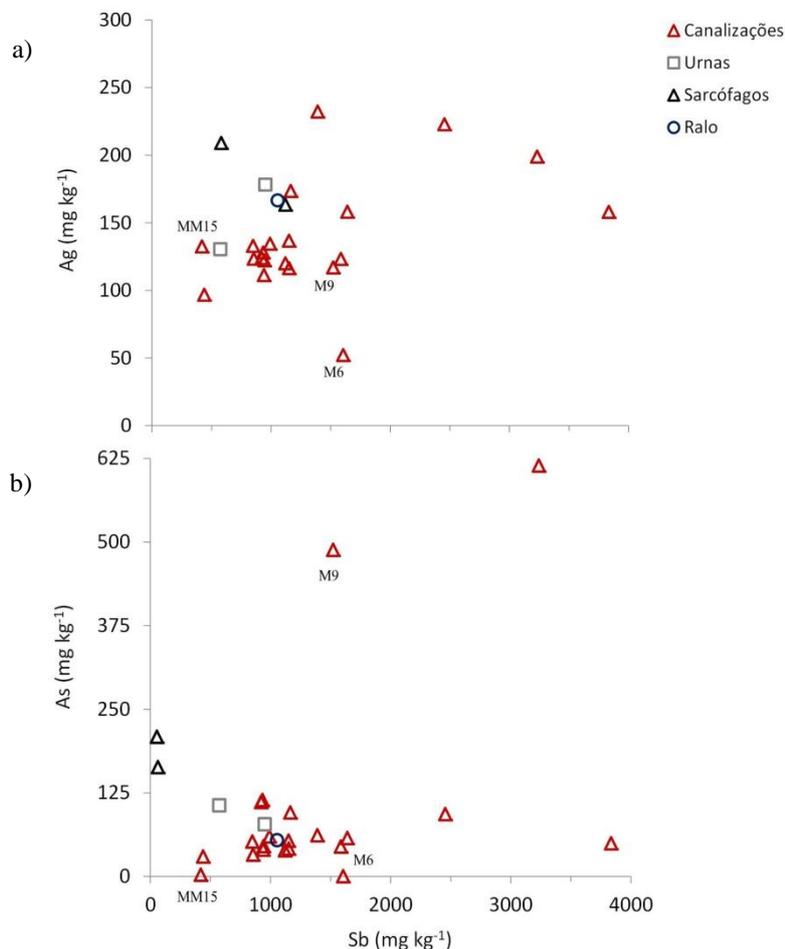


**Figura 5.11.** Representação gráfica da distribuição elemental de Ag versus Cu (a), Ag versus Sn (b) e Ag versus Bi (c) presente nos artefactos de chumbo de *Augusta Emerita*

Verifica-se que para as canalizações manufacturadas a partir do chumbo, provavelmente não reciclado, o teor mais baixo de Ag, assim como o de Bi, correspondem à amostra M6 o que sugere, como constatado anteriormente, o uso de chumbo produzido por redução do litargírio. Em virtude da elevada concentração de Cu esse litargírio terá sido obtido pelo processo de copelação da prata resultante do processamento de minérios de jarosites argentíferas. Os teores obtidos para a amostra M9 sugerem uma fonte ambígua, isto é, são compatíveis com um chumbo proveniente do litargírio, possivelmente resultante de jarosites argentíferas ou galenas argentíferas, em que o processo de

purificação da prata não foi tão eficiente, ou de galenas empobrecidas em Ag contendo Cu (Ag 117 mg kg<sup>-1</sup> e Cu 0,08 %). No caso da amostra MM15, os baixos teores de Cu (0,03 %) e de Bi (13 mg kg<sup>-1</sup>) e o teor de Ag de 132 mg kg<sup>-1</sup> sugerem a utilização de chumbo obtido a partir da redução de minérios de galena empobrecidos em prata.

A Figura 5.12 a) e b) ilustra a distribuição elementar dos teores de Sb *versus* Ag e Sb *versus* As.

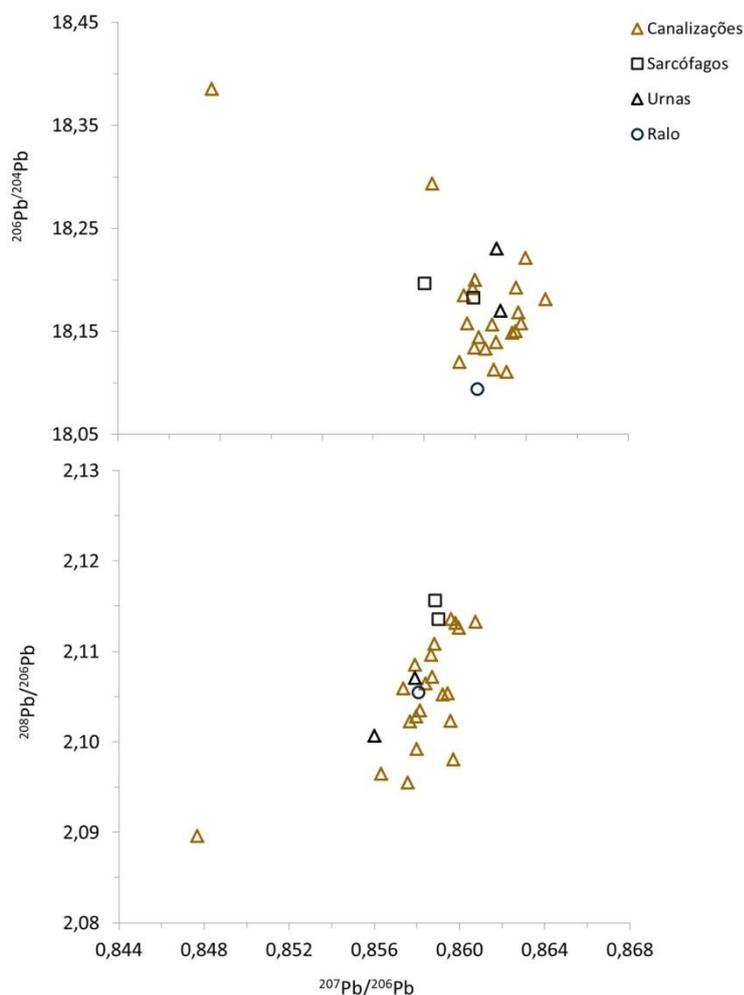


**Figura 5.12.** Representação gráfica das distribuições elementares de Sb *versus* Ag (a) e de Sb *versus* As (b) presente nos artefactos de chumbo de *Augusta Emerita*.

A amostra M6, contendo um baixo teor em Ag e não tendo sido detectado As, é mais um indício de que o chumbo terá sido obtido do litargírio, em que o minério primário, utilizado no processo de copelação, era também enriquecido em Sb. No referente à amostra M9, em consequência dos elevados valores de As e Sb (Tabela II.3, do Anexo II), o chumbo utilizado, possivelmente, será proveniente do litargírio resultante da redução de minérios de galena argentíferos, que neste caso aparentam ser enriquecidos não só em Cu, mas também em As e Sb. Por fim

### b) Razões Isotópicas do Pb

As razões isotópicas do Pb obtidas para as 26 amostras de Mérida estão apresentadas na Tabela II.4, do Anexo II. Tal como no estudo da distribuição elementar, a distribuição das razões isotópicas do Pb encontra-se definida por diferentes símbolos para o corpo das canalizações, sarcófagos, urnas cinerárias e ralo, como se apresenta na Figura 5.13.



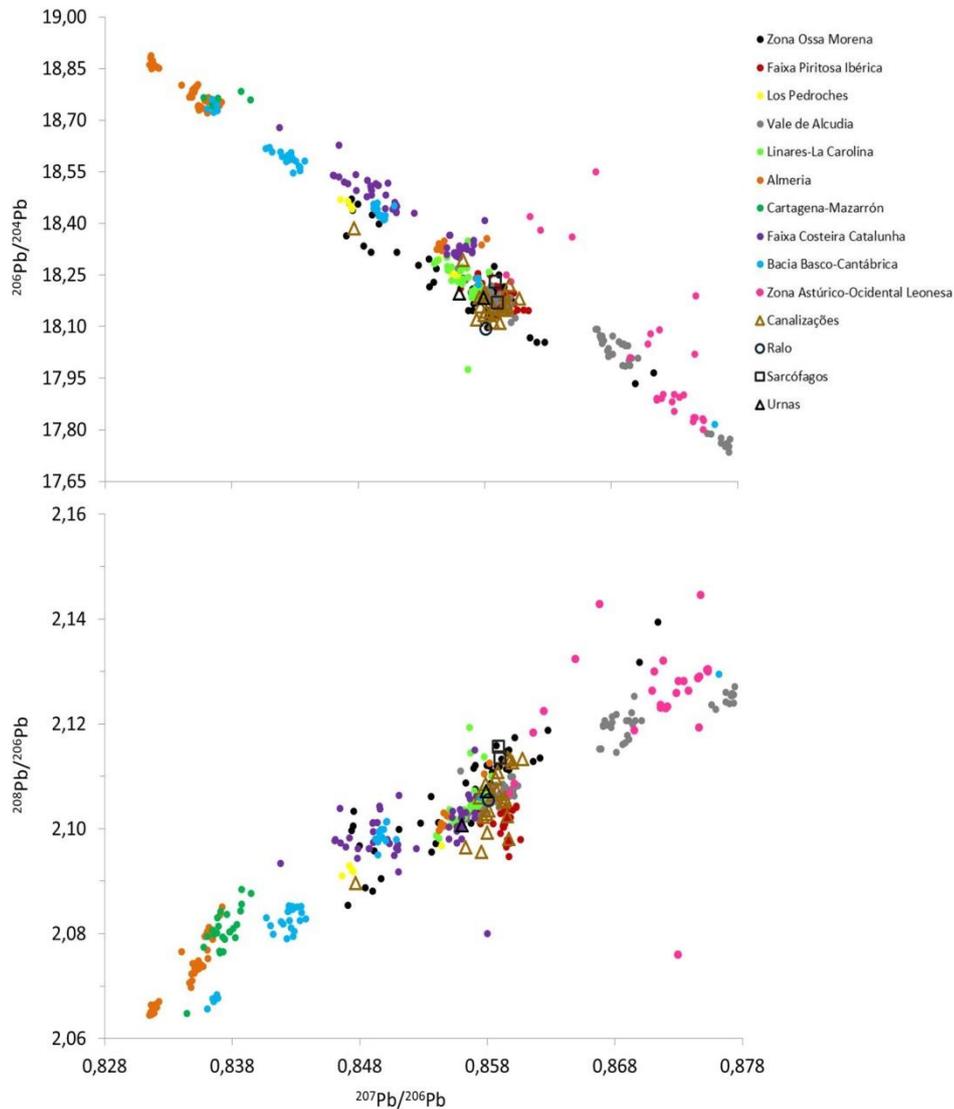
**Figura 5.13.** Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os artefactos de chumbo romano de *Augusta Emerita*.

A distribuição das razões isotópicas do Pb para os artefactos de chumbo romanos de *Augusta Emerita* apresenta uma elevada dispersão, possivelmente associada à abundância do uso de chumbo reciclado a partir de sucata de chumbo com solda de Sn (23 de 26 amostras) na manufactura dos diversos tipos de artefactos. Para além disto, a quase totalidade das amostras tem uma distribuição isotópica do Pb a variar entre os seguintes limites:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 18,094 – 18,293;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre 0,858 – 0,856;  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre 2,095 – 2,116. Uma única amostra ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,385$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} =$

0,848;  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,090$ ) pertencente ao corpo de uma canalização, desvia-se daquele conjunto sugerindo a utilização de uma matéria-prima de origem distinta.

Considerando somente as três amostras das canalizações manufacturadas com chumbo provavelmente não reciclado (M6, M9 e MM15), as razões isotópicas do Pb apresentam também uma distribuição heterogénea, que é a seguinte:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  varia entre 18,140 – 18,293;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre 0,856 – 0,860;  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre 2,100 – 2,111. Esta variação deve indicar minérios de origens diferentes utilizados no processo metalúrgico de extracção do metal para o fabrico das folhas de chumbo utilizadas na manufactura das canalizações, o que seria de esperar tendo em conta os resultados da análise elementar.

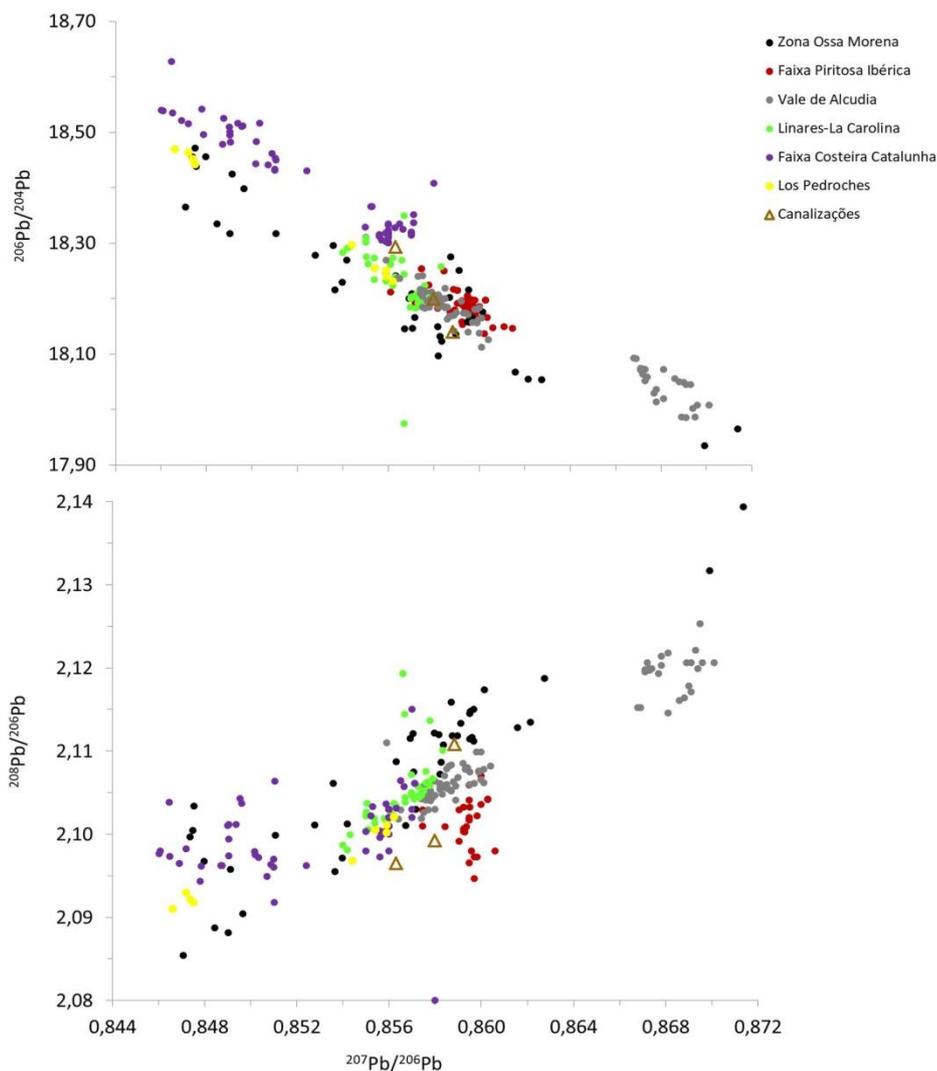
Comparando as razões isotópicas do Pb determinadas com os valores publicados da assinatura isotópica do Pb de diversos depósitos minerais, explorados na Península Ibérica durante a ocupação Romana (Fig. 5.14), tentou-se determinar a proveniência da matéria-prima utilizada, designadamente da correspondente às canalizações M6, M9 e MM15. Utilizou-se a mesma base de dados usada para *Conimbriga* (ver 5.1.1 – *Conimbriga*, Razões Isotópicas do Pb), com excepção das mineralizações portuguesas, uma vez que, não tendo sido utilizadas para *Conimbriga*, seria surpreendente que tivessem sido usadas na sede da província.



**Figura 5.14.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os artefactos de chumbo romano de *Augusta Emerita* com os minérios provenientes de diversas regiões da Península Ibérica, explorados em Época Romana.

A Figura 5.14 ilustra a similaridade do conjunto de valores das razões isotópicas do Pb, correspondente à maioria das amostras, com alguns minérios da Península Ibérica, na qual é possível diferenciar os depósitos minerais de Cartagena-Mazarrón, Almeria, Bacia Basco-Cantábrica e Zona Astúrico-Occidental Leonesa. Assim, e em virtude da elevada utilização de chumbo reciclado com sucata de chumbo contendo solda de Sn, os artefactos de chumbo romano pertencentes a *Augusta Emerita* foram, provavelmente, o resultado da mistura de matérias-primas com proveniências bem distintas, embora provavelmente todas peninsulares.

Considerando apenas as amostras de chumbo com um teor de Sn  $\leq 0,01$  %, obteve-se a Fig. 5.15.



**Figura 5.15.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo M6, M9 e MM15 de *Augusta Emerita* com os minérios provenientes da Zona da Ossa Morena, Vale de Alcudia, Linares-La Carolina, Faixa Piritosa Ibérica e Faixa Costeira da Catalunha.

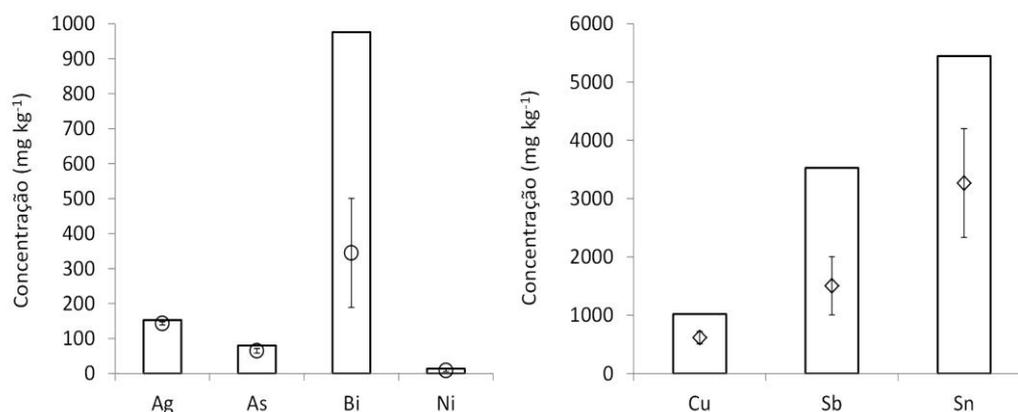
A Figura 5.15 evidencia, em particular, as três canalizações de *Augusta Emerita*, manufacturadas provavelmente com chumbo não reciclado, o qual poderá resultar de mistura de minérios de proveniências diversas, para cada uma delas. Considerando a distribuição linear referida por STOS-GALE [2001], a amostra M9, no diagrama superior indicia que pode resultar de uma mistura de minérios provenientes da Faixa Costeira da Catalunha (caracterizada por minérios de galena empobrecida em Ag) e de Linares-La Carolina. Por outro lado, no diagrama inferior, aparenta resultar de uma mistura de minérios de Linares-La Carolina ou Los Pedroches e da Faixa Piritosa Ibérica. No entanto, dada a riqueza metalífera e proximidade do Sudeste Ibérico será, porventura, mais provável atribuir a sua proveniência a uma mistura de chumbo de minérios das zonas anteriormente referidas excluindo a Faixa Costeira da Catalunha que se encontra muito mais afastada geograficamente. As razões isotópicas do Pb obtida para a canalização M6 indica uma mistura de minérios da Faixa Piritosa

Ibérica com minérios do Vale de Alcudia ou de Linares-La Carolina, corroborando o pressuposto da composição elementar de que o chumbo metálico foi produzido a partir de minérios de jarosites argentíferos, onde seria necessário grandes quantidades de chumbo de outras fontes de minérios para a extracção da prata. Relativamente à canalização MM15, a razão isotópica do Pb aponta para uma mistura resultante dos minérios provenientes do Vale de Alcudia e da Zona Ossa Morena, cujo chumbo metálico foi obtido a partir de uma galena empobrecida em Ag, de acordo com o elevado teor em Ag.

### 5.1.3 Mirobriga

#### a) Composição Elementar

Os resultados obtidos das concentrações dos elementos identificados, nas seis amostras recolhidas das canalizações de chumbo de *Mirobriga* (duas *in situ* e quatro no museu), encontram-se apresentados na Tabela II.5, Anexo II, e esquematizados na Figura 5.16.



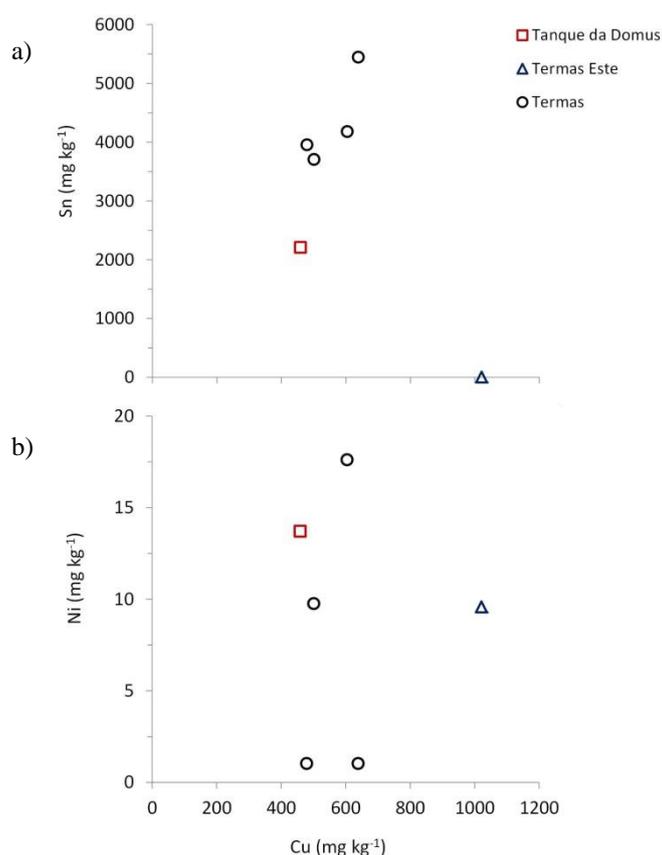
**Figura 5.16.** Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn presentes nas canalizações de chumbo de *Mirobriga*.

A Figura 5.16 ilustra que os elementos presentes em quantidades vestigiais apresentam uma pequena variação nas concentrações da Ag, As, e Ni, enquanto o Bi apresenta uma maior variabilidade. Os elementos Cu, Sb e Sn podem apresentar-se quer em quantidades menores, quer vestigiais.

A gama de concentrações obtida para a Ag varia entre 131 – 153 mg kg<sup>-1</sup>, o que sugere um chumbo obtido a partir de minérios de galena empobrecidos em Ag. O teor de Sn foi determinado em quantidade vestigial (0,01 %) em apenas uma única amostra, proveniente das Termas Este, enquanto as restantes, com teores a variar entre 0,22 – 0,54 %, sugerem o uso de chumbo reciclado a partir de

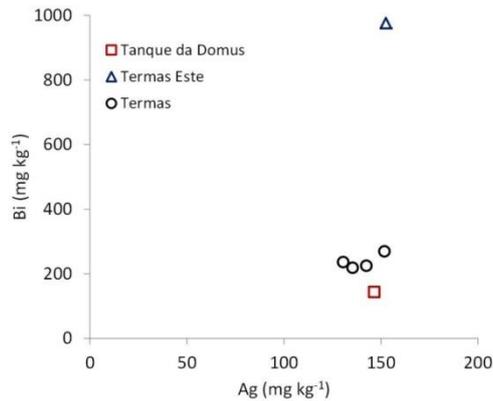
sucata de chumbo com solda de Sn. No caso do As, o teor varia entre 48 – 80 mg kg<sup>-1</sup> e o de Bi entre 143 – 976 mg kg<sup>-1</sup>. O elemento Ni não foi detectado em duas amostras e, nas restantes, a concentração varia entre 10 – 18 mg kg<sup>-1</sup>. A gama de concentrações obtida para o Cu varia entre 0,05 – 0,10 % e para o Sb entre 0,09 – 0,35 %.

Nas figuras seguintes estão ilustradas as distribuições dos elementos que relacionam o Cu relativamente ao Sn e Ni, a Ag com Bi e o Sb com a Ag e As (Figuras 5.17, 5.18 e 5.19, respectivamente), utilizando diferentes símbolos de acordo com os contextos arqueológicos estudados em *Mirobriga*.



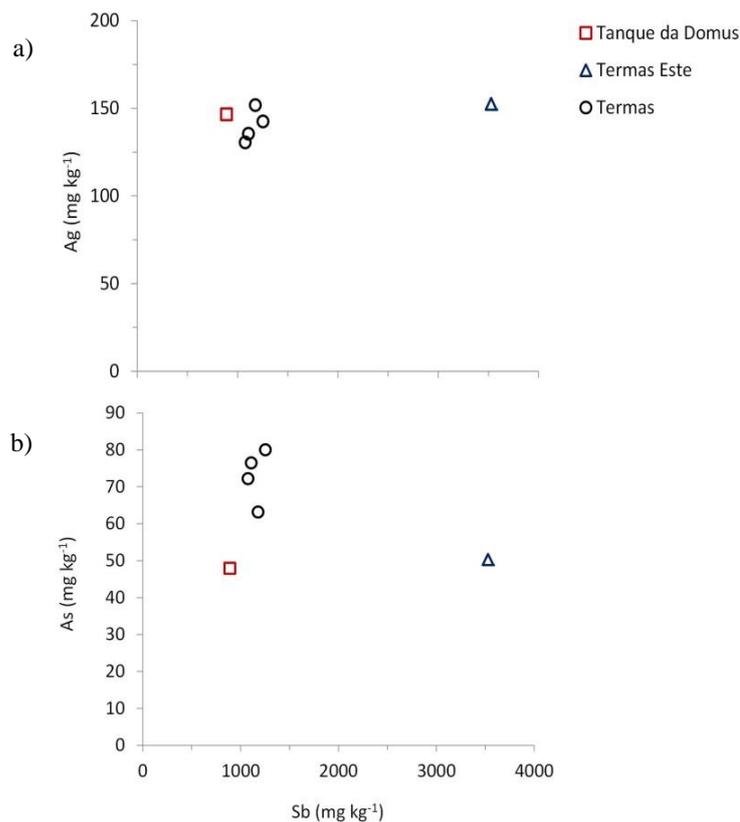
**Figura 5.17.** Representação gráfica da distribuição elementar Cu *versus* Sn (a) e Cu *versus* Ni (b) presente nas canalizações de chumbo de *Mirobriga*.

A amostra correspondente à canalização de chumbo pertencente às Termas Este apresenta um baixo teor de Sn e que resultará, por conseguinte, de um chumbo provavelmente não reciclado. Um elevado teor de Cu, ao qual está associado Ni em teor reduzido, sugere uma proveniência de minério de galena de baixo teor de Ag associado a minério de Cu ou contaminado por este metal aquando da sua redução. As restantes amostras analisadas, todas elas com teores de Sn  $\geq 0,22$  %, terão a sua origem em sucata de chumbo reciclada, pelo que não é possível fazer qualquer dedução sobre o tipo e proveniência das matérias-primas utilizadas.



**Figura 5.18.** Representação gráfica da distribuição elementar de Ag *versus* Bi presente nas canalizações de chumbo de *Mirobriga*.

Observando a Figura 5.18 verifica-se que a amostra da canalização de chumbo das Termas Este apresenta um valor anormalmente elevado de Bi. Este elemento em baixas concentrações, quando associado à Ag, é considerado como sendo um excelente indicador do processo metalúrgico utilizado para a obtenção do chumbo metálico a partir da redução do litargírio [L'HÉRITIER *et al.*, 2015]. A análise de alguns artefactos de chumbo provenientes da Antiga Bulgária [KULEFF *et al.*, 2006] e outros descobertos no Mar Negro [KULEFF *et al.*, 1995] apresentam uma discrepância semelhante entre as concentrações do Bi e Ag. Na mina de Puerto-9, Huelva, Espanha foi também possível identificar um fragmento de cupela contendo um valor de Bi bastante elevado [HUNT-HORTIZ, 2003], assim como em restos de fundição e lâminas de chumbo encontradas em algumas zonas de mineralização da Catalunha [MONTERO-RUIZ *et al.*, 2008]. Tendo em conta os teores de Ag e Bi bastante diferentes entre si (153 mg kg<sup>-1</sup> e 976 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente), a interpretação dos resultados sugere a utilização de um chumbo obtido por redução de minério de galena empobrecido em Ag, mas enriquecido em Bi, possivelmente uma característica do depósito mineral explorado.

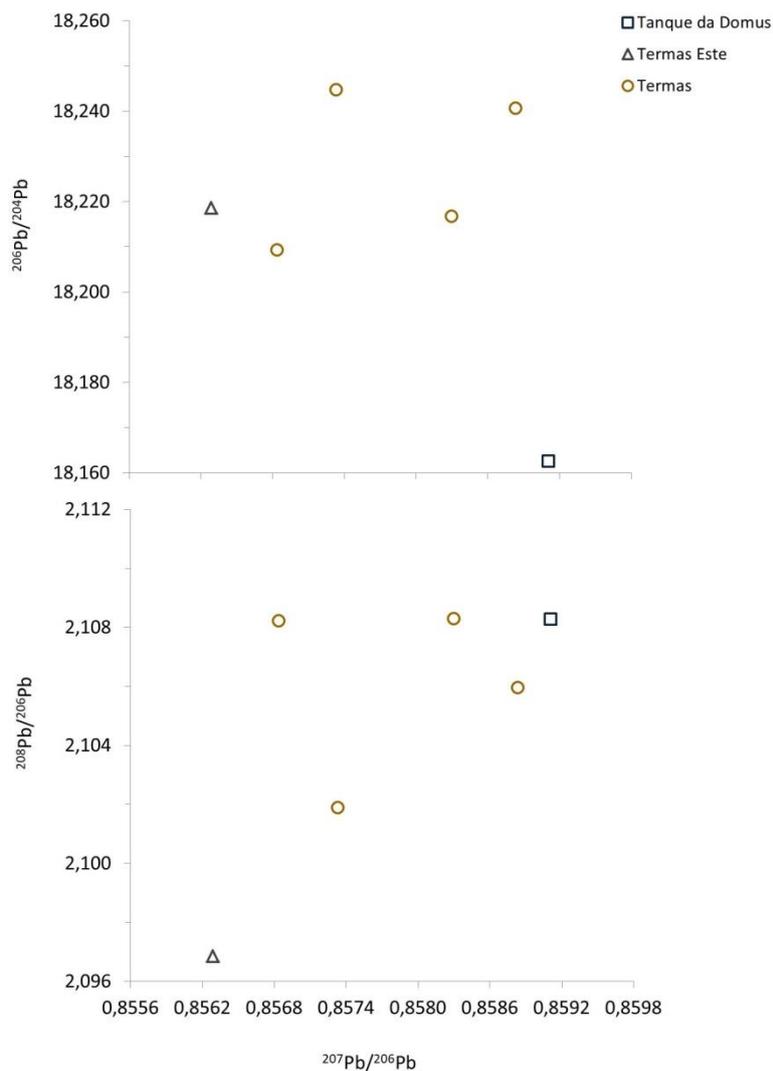


**Figura 5.19.** Representação gráfica das distribuições elementares de Sb versus Ag (a) e de Sb versus As (b) presente nas canalizações de chumbo de *Mirobriga*.

A composição elemental da amostra proveniente das Termas Este apresenta um teor elevado de Ag e Sb, mas baixo de As, reforçando a ideia de uma galena empobrecida em Ag, que terá sido reduzida para produzir a matéria-prima com que foi manufacturada a canalização em causa.

### b) Razões Isotópicas do Pb

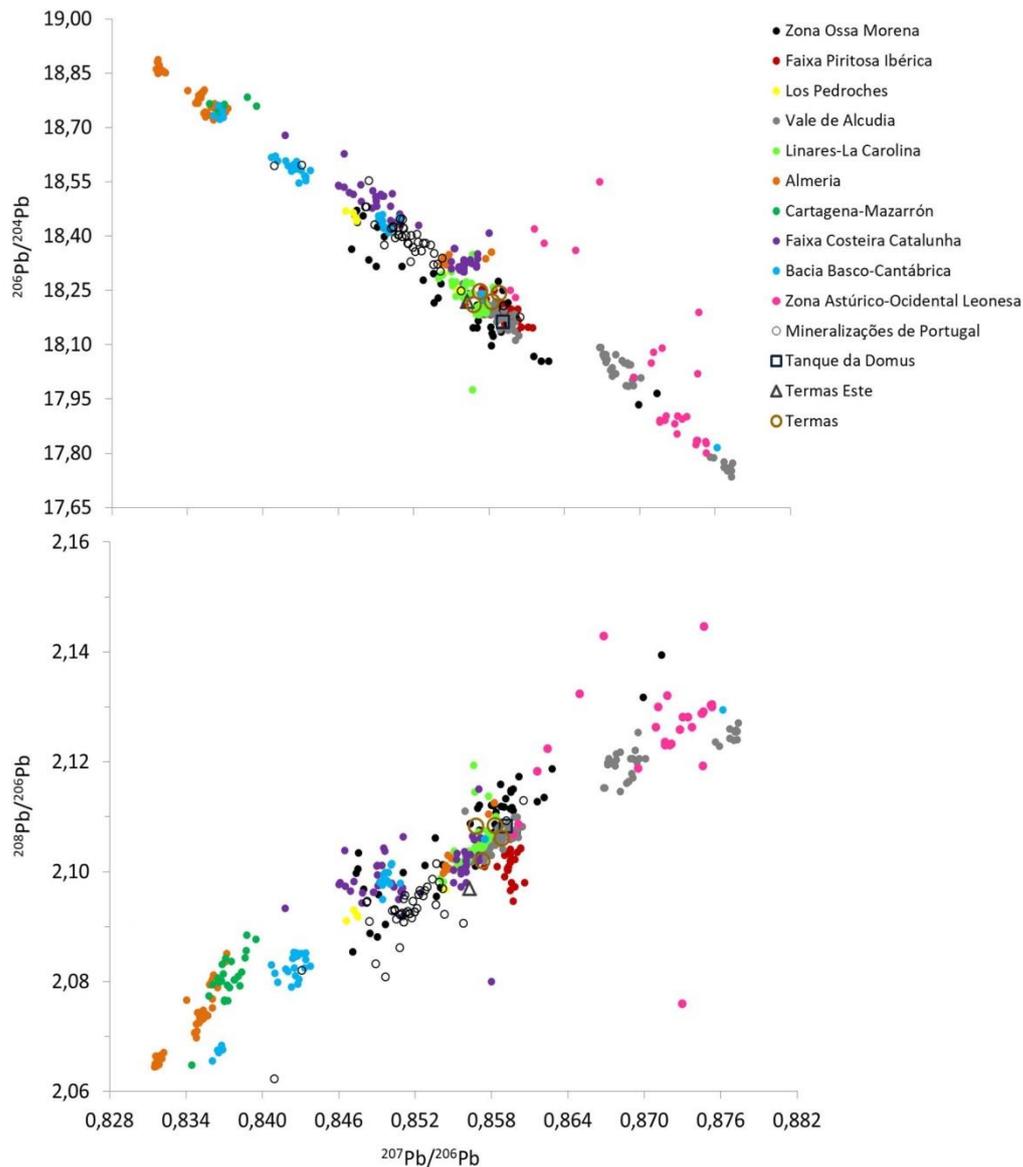
A distribuição das razões isotópicas do Pb obtidas para as seis amostras de *Mirobriga* estão apresentadas na Tabela II.6, do Anexo II, e Figura 5.20 distinguidas por diferentes símbolos à semelhança da distribuição elemental.



**Figura 5.20.** Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de Mirobriga.

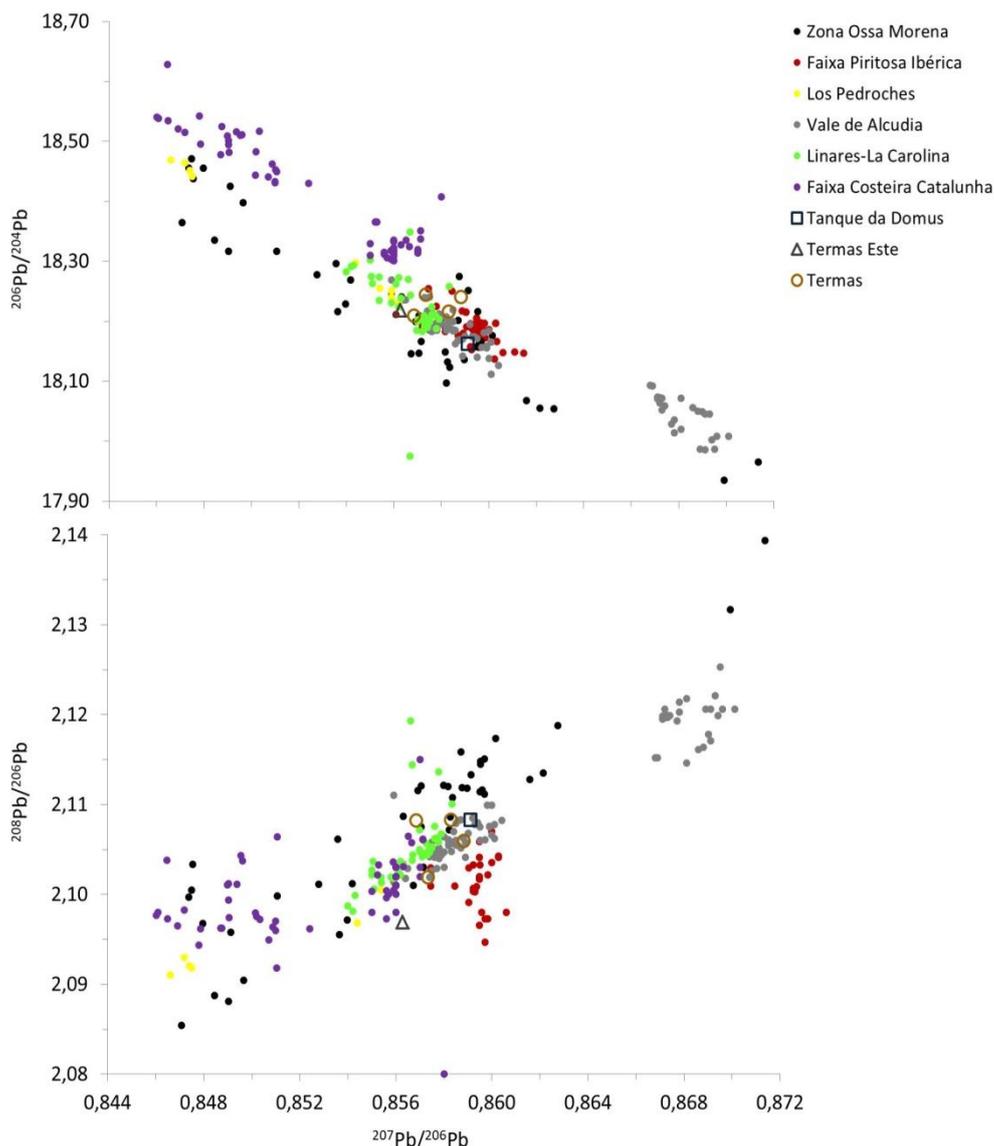
Como já vimos no parágrafo anterior, todas as amostras são de um chumbo reciclado, resultante de sucata de chumbo contendo solda de Sn, excepto a da única canalização pertencente às Termas Este.

As razões isotópicas do Pb das canalizações analisadas de *Mirobriga* podem ser comparadas com a assinatura isotópica do Pb dos diversos distritos mineiros anteriormente mencionados para a Península Ibérica (Figura 5.21), no subcapítulo de *Conimbriga*.



**Figura 5.21.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de *Mirobriga* com as dos minérios das diversas regiões da Península Ibérica.

A distribuição das razões isotópicas do Pb para as canalizações de *Mirobriga* diferenciam-se da dos distritos de mineralização provenientes de Cartagena-Mazarrón, Almeria, Bacia Basco-Cantábrica, Zona Astúrico-Occidental Leonesa e das mineralizações portuguesas, sobrepondo-se à de alguns dos depósitos mineiros localizados a sudoeste da Península Ibérica, como também se pode observar na Figura 5.22.



**Figura 5.22.** Comparação da razão isotópica do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo pertencentes a *Mirobriga* com os minérios da Zona da Ossa Morena, Vale de Alcudia, Linares-La Carolina, Los Pedroches, Faixa Piritosa Ibérica e Faixa Costeira da Catalunha.

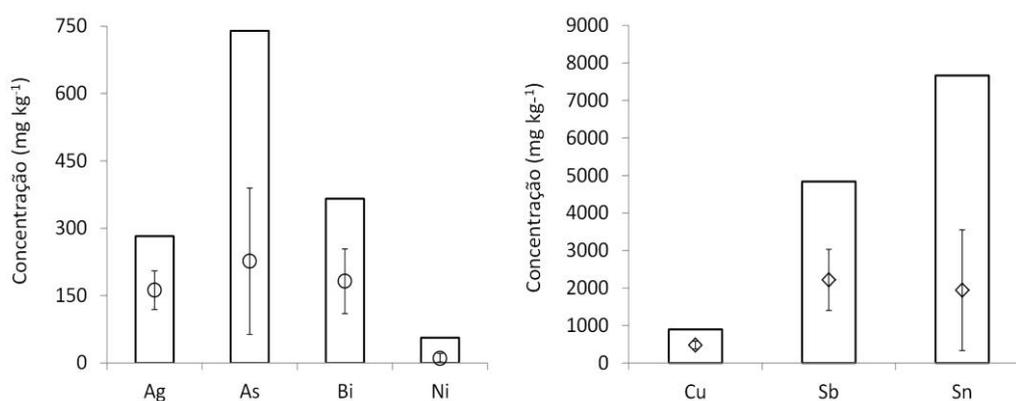
O chumbo utilizado na manufatura da canalização amostrada das Termas Este, considerado não reciclado, é de complexa atribuição. A sua composição isotópica encontra-se no diagrama superior da Figura 5.22 aparentemente definida, por um lado, pela assinatura isotópica do Pb dos minérios provenientes de Linares-La Carolina e, por outro, linearmente por uma mistura de matérias-primas de minérios procedentes de Los Pedroches e Vale de Alcudia. Estas regiões mineiras são caracterizadas por minérios de galena associados a outros elementos, nomeadamente o Cu. No diagrama inferior, da Figura 5.22, a composição isotópica do Pb desvia-se da linearidade definida pela maior parte dos minérios anteriormente considerados, sugerindo antes, e também de acordo com o diagrama superior

da mesma Figura, uma mistura de chumbo proveniente Faixa Piritosa Ibérica (resultante da redução litargírio) com chumbo de depósitos mineiros de Linares-La Carolina ou da Ossa Morena.

#### 5.1.4 Arucci/Turobriga, Fuente Seca, Cortalago – Baetica

##### a) Composição Elementar

Os teores dos elementos identificados nas seis amostras colhidas em três sítios arqueológicos localizados na *Baetica* (três pertencentes às canalizações do Espaço Termal de San Mamés (*Arucci/Turobriga*), uma do Aqueduto Romano de Fuente Seca (Aroche) e duas outras de uma canalização (1 amostra) com uma placa acoplada (1 amostra) de Cortalago (minas de Rio Tinto) encontram-se na Tabela II.7., Anexo II, e esquematizados na Figura 5.23.



**Figura 5.23.** Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn, presentes nas canalizações de chumbo de *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago sítios localizados na *Baetica*.

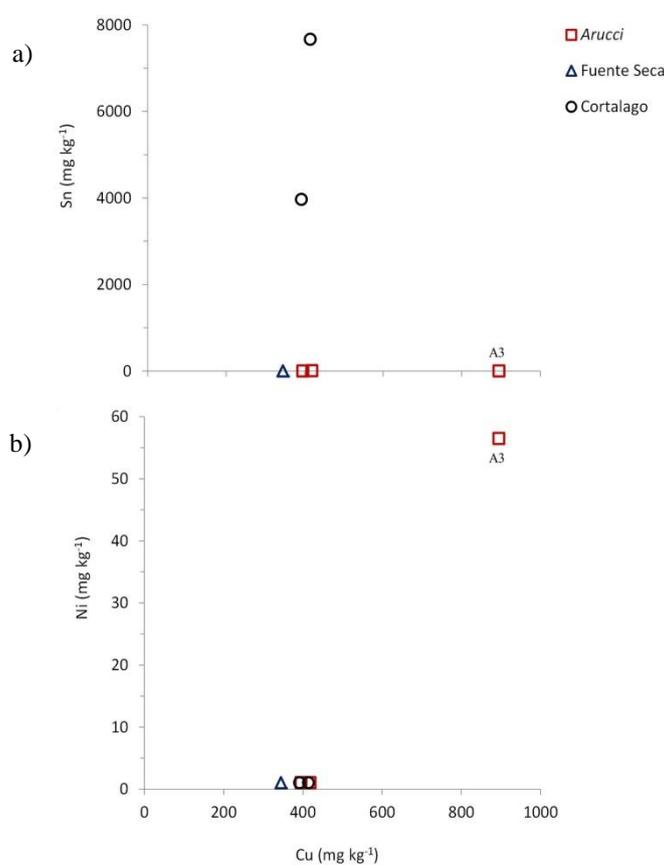
Os resultados obtidos da análise elementar demonstram uma menor variabilidade das concentrações para os elementos Ag, Bi, Ni e Cu, estando estes presentes em quantidades vestigiais. O As evidencia uma maior variabilidade com uma gama de concentrações entre o não detectado e 740 mg kg<sup>-1</sup>. No caso do Sb e Sn, estes apresentam-se quer como elementos menores, quer vestigiais.

O Sn foi determinado em quantidades vestigiais em quatro amostras, três delas abaixo do limite de quantificação (4,40 mg kg<sup>-1</sup>) e uma com um teor de 7 mg kg<sup>-1</sup>. O teor em Sn das amostras do corpo das canalizações provenientes de *Arucci/Turobriga* (3) e Fuente Seca (1) sugere, por conseguinte, a utilização de chumbo não reciclado, enquanto para a canalização do sistema hidráulico pertencente ao sítio arqueológico de Cortalago (minas de Rio Tinto), terá sido usado chumbo reciclado com teores de Sn de 0,77 %, no corpo da canalização, e de 0,40 % na placa que se lhe encontra associada.

O teor de Ag varia entre 58 e 282 mg kg<sup>-1</sup> sugerindo a produção de chumbo metálico a partir da redução de litargírio para valores de Ag ≤ 100 mg kg<sup>-1</sup> [HEALY, 1978; GALE *et al.*, 1984] ou de

minérios de galena empobrecidos em Ag [MONTERO-RUIZ *et al.*, 2008] para os restantes. Das amostras provavelmente não recicladas com sucata de chumbo contendo solda de Sn ( $\text{Sn} \leq 7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), a amostra proveniente de Fuente Seca, com um teor de Ag  $58 \text{ mg kg}^{-1}$ , sugere um chumbo obtido por redução do litargírio, enquanto as três amostras de *Arucci/Turobriga*, contendo Ag entre 125 e  $282 \text{ mg kg}^{-1}$ , apontam para um chumbo obtido por redução de galenas empobrecidas em Ag.

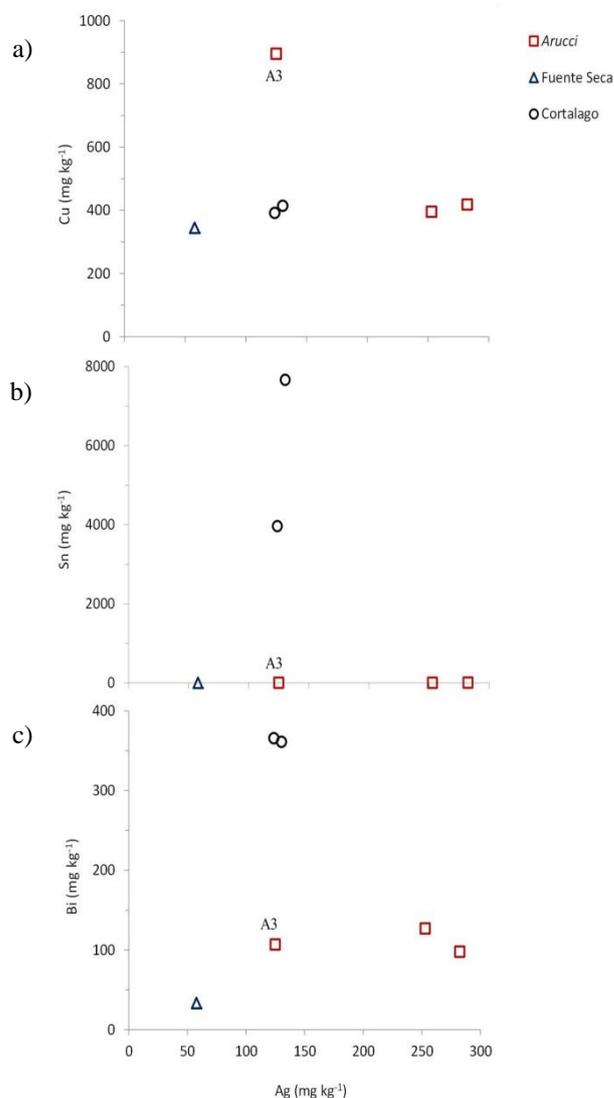
Para analisar a distribuição elementar obtida relacionaram-se os teores determinados para os diversos elementos do mesmo modo que se fez para os artefactos estudados acima: Cu *versus* Sn e Cu *versus* Ni; Ag *versus* Cu, Ag *versus* Sn e Ag *versus* Bi; Sb *versus* Ag e Sb *versus* As (Figuras 5.24, 5.25 e 5.26, respectivamente). A representação gráfica é feita utilizando diferentes símbolos de acordo com os sítios arqueológicos.



**Figura 5.24.** Representação gráfica das distribuições elementares Cu *versus* Sn (a) e Cu *versus* Ni (b) presentes nas canalizações de chumbo de *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago (Rio Tinto).

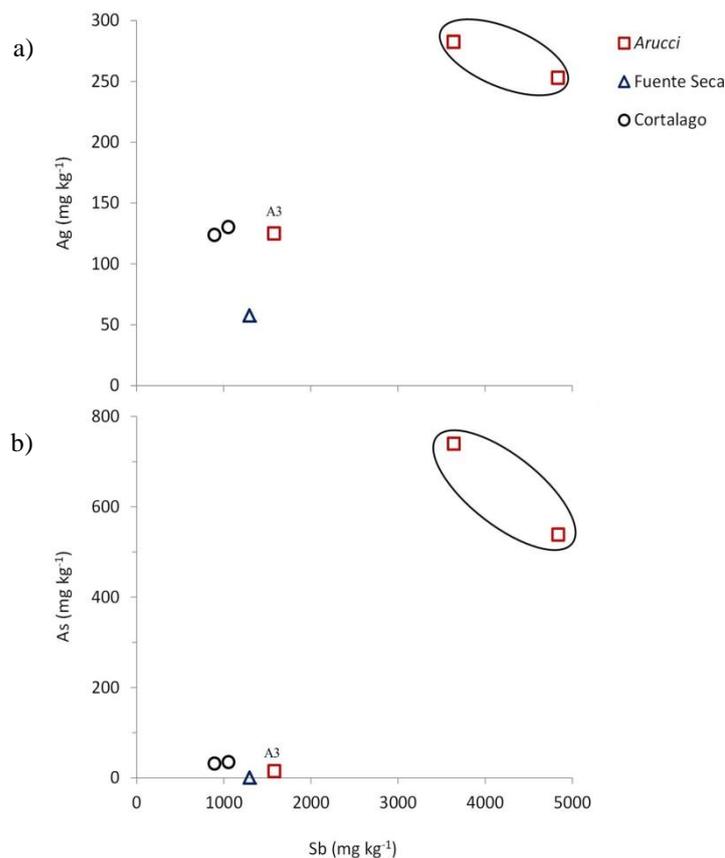
No grupo das amostras com baixo teor de Sn, três delas provenientes de *Arucci/Turobriga* (A1 e A2) e Fuente Seca (FS1), apresentam baixo teor de Cu e Ni não detectado, enquanto a amostra A3 tem uma elevada concentração de Cu e Ni sugerindo o uso de minérios com origens distintas na produção do chumbo metálico. A baixa concentração de Cu e a ausência de Ni indica um chumbo obtido a partir de minérios de galena. A amostra que evidencia um elevado teor de Cu, associado a

teores de Ni,  $56 \text{ mg kg}^{-1}$ , indicia que o minério utilizado foi, provavelmente, uma jarosite argentífera ou uma plumbojarosite.



**Figura 5.25.** Representação gráfica da distribuição elementar de Ag versus Cu (a), Ag versus Sn (b) e Ag versus Bi (c) presente nas canalizações de chumbo de *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago.

A amostra (FS1) da canalização proveniente de Fuente Seca apresenta baixos teores de Ag e Bi,  $58$  e  $34 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela II.7, Anexo II), respectivamente, o que sugere um chumbo obtido por redução do litargírio. As amostras pertencentes às canalizações de *Arucci/Turobriga* indicam o uso de chumbo obtido por redução de galenas empobrecidas em Ag, em virtude dos teores de  $\text{Ag} > 100 \text{ mg kg}^{-1}$ , bem como dos teores de Bi. No que respeita à amostra A3, dado o elevado teor de Cu e os vestígios de Ni, o chumbo terá sido obtido por redução de galenas empobrecidas em Ag que estariam associadas a minérios de cobre ou, então, a uma contaminação com minérios de cobre durante a operação de redução da galena.

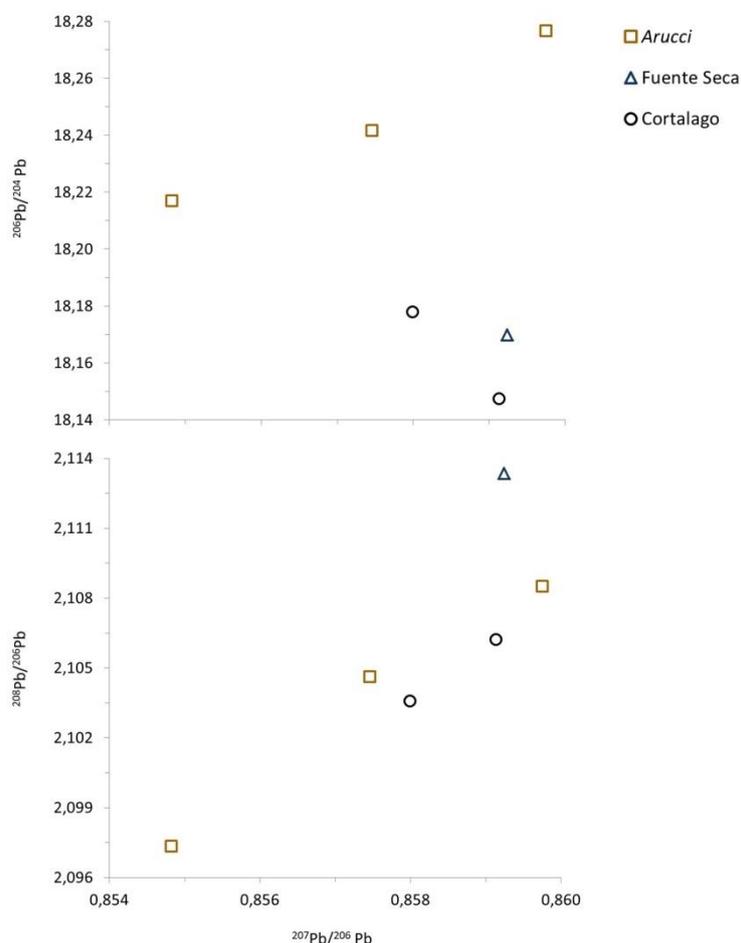


**Figura 5.26.** Representação gráfica das distribuições elementares de Sb versus Ag (a) e de Sb versus As (b) presente nas canalizações de chumbo de *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago.

As elevadas concentrações de Ag, As e Sb (Figura 5.26) obtidas para duas das amostras provenientes de *Arucci/Turobriga* sugerem também a utilização de chumbo produzido a partir da redução de minério de galena empobrecido em Ag. Relativamente à amostra A3, apesar do baixo teor de As, os teores de Ag e Sb também indicam uma galena empobrecida em Ag. Embora estas três canalizações de chumbo tenham a mesma cronologia e pertençam ao mesmo contexto arqueológico [MEDINA ROSALES, 2009; 2015], a amostra A3 destaca-se pela inscrição MTF inserida numa das extremidades da canalização (Figura I.8, Anexo I) e pela variabilidade das concentrações obtidas para o As que podem estar relacionadas com a utilização de minérios de proveniências diferentes ou com o número de etapas metalúrgicas a que o minério foi submetido para a extracção do metal, dada a volatilidade deste elemento. A amostra pertencente à canalização do Aqueduto de Fuente Seca terá resultado da redução de litargírio, inferência reforçada também pela ausência de As na amostra analisada.

### b) Razões Isotópicas do Pb

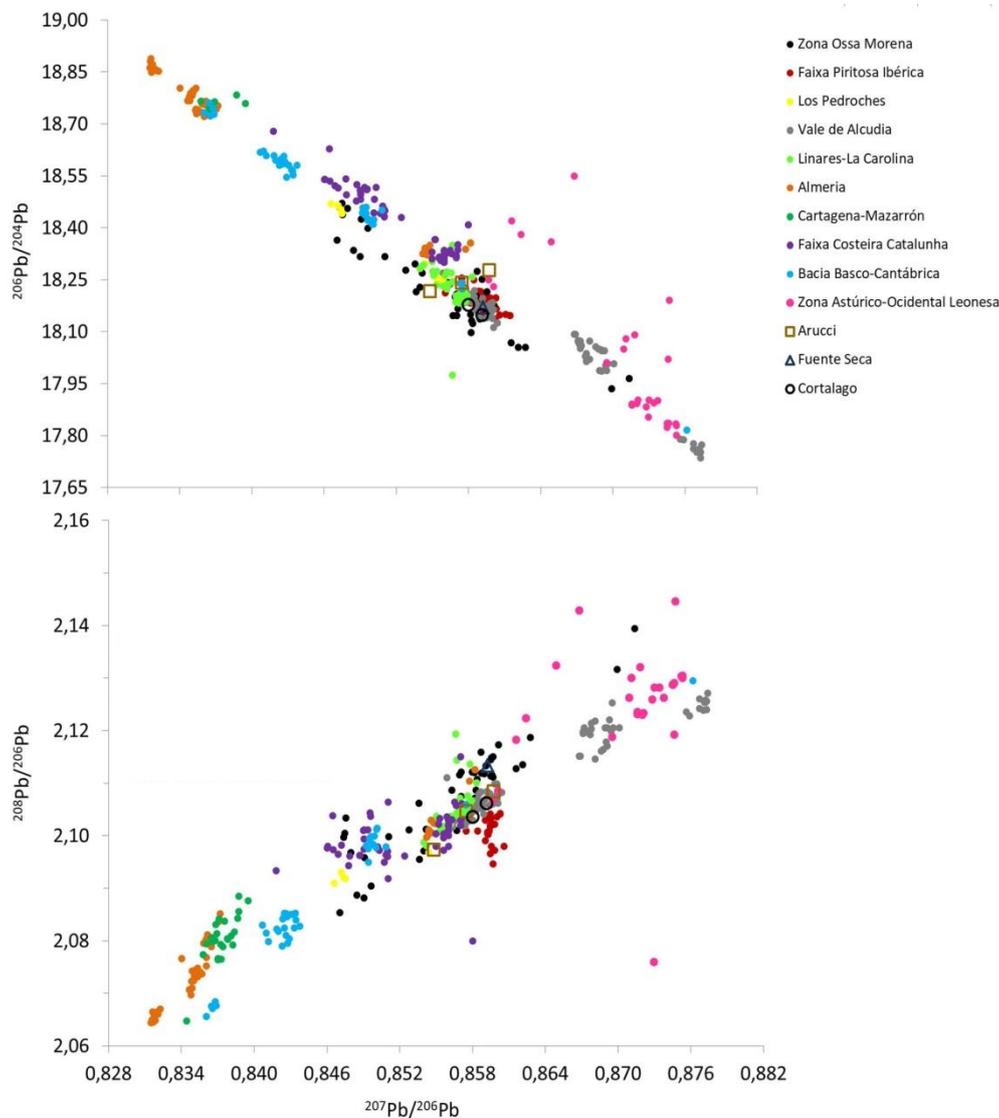
As razões isotópicas do Pb obtidas para as seis amostras analisadas encontram-se na Tabela II.8, do Anexo II. Como habitualmente, a distribuição das razões isotópicas do Pb encontra-se definida por diferentes símbolos de acordo com o sítio arqueológico, como se indica na Figura 5.27.



**Figura 5.27.** Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de *Arucci/Turobriga*, *Fuente Seca* e *Cortalago* (Rio Tinto).

Apesar da reduzida amostragem realizada, mas tendo também em atenção o estudo anterior da composição elementar, a distribuição heterogénea das razões dos isótopos do Pb das canalizações de chumbo sugere a utilização de chumbo com origem em minérios distintos. Contudo, as amostras eventualmente manufacturadas com chumbo não reciclado, provenientes de *Arucci/Turobriga* apresentam uma distribuição linear, sugerindo um mesmo depósito mineral de origem para as galenas processadas. A única amostra pertencente à canalização de *Fuente Seca* tem razões isotópicas do Pb que não caem nessa distribuição linear, o que indica uma proveniência do chumbo diferente da das amostras de *Arucci/Turobriga*.

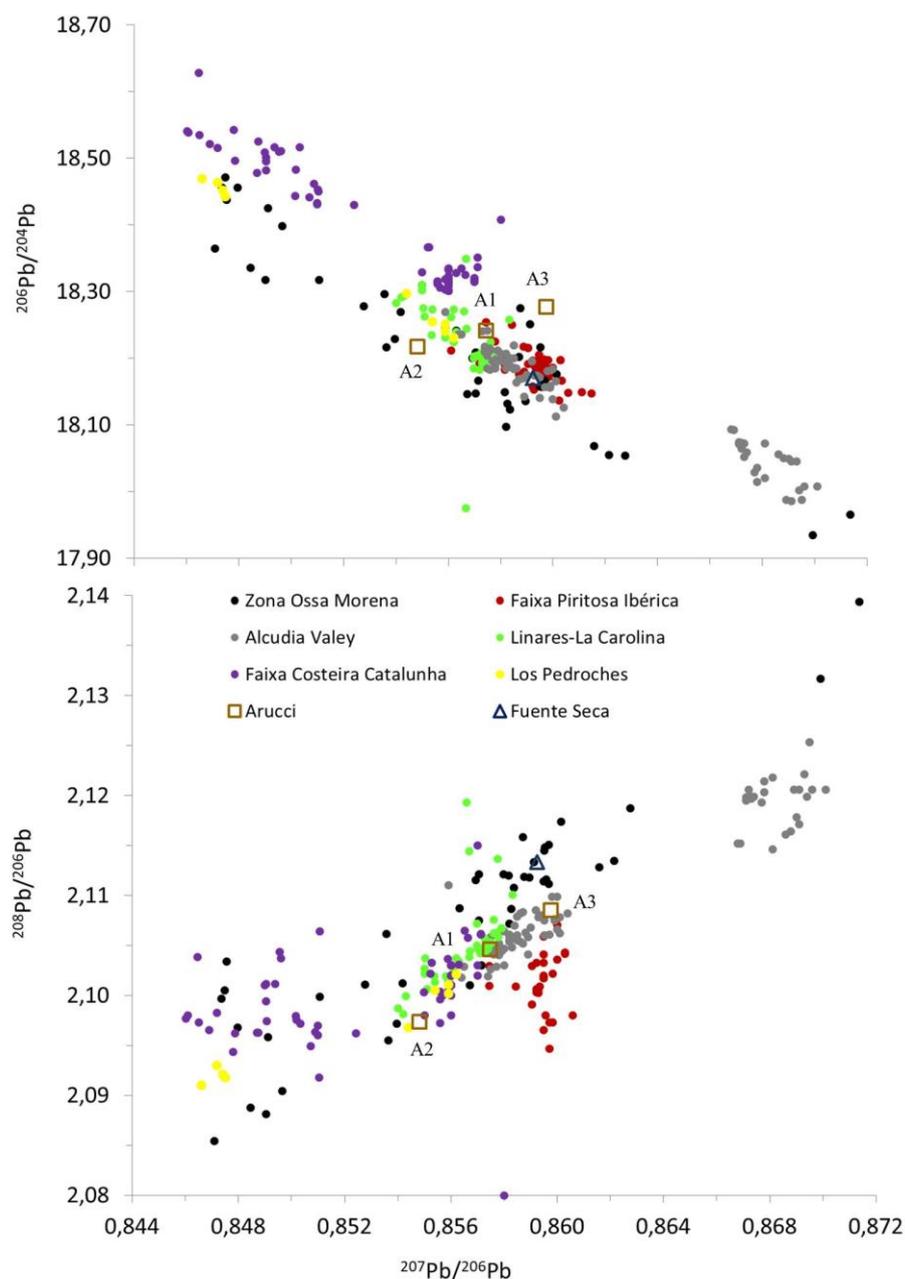
A seguir, tentar-se-á estabelecer uma relação entre os resultados obtidos para a distribuição isotópica do Pb destas canalizações de chumbo romanas e a assinatura isotópica do Pb publicada para os diferentes depósitos de minérios da Península Ibérica, excepto as mineralizações portuguesas, e adequadamente identificados no subcapítulo de *Conimbriga*. A Figura 5.28 ilustra essa comparação.



**Figura 5.28.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de *Arucci/Turobriga*, *Fuente Seca* e *Cortalago* (Rio Tinto) com os minérios de diversas regiões da Península Ibérica.

A figura anterior permite verificar que as razões isotópicas do Pb sobrepõem-se às de alguns dos minérios da Península Ibérica, dos quais são excluídos os depósitos minerais de Cartagena-Mazarrón, Almeria, Bacia Basco-Cantábrica e Zona Astúrico-Occidental Leonesa.

Para uma maior facilidade de interpretação, na Figura 5.29 faz-se a mesma comparação mas, excluindo os depósitos minerais acima referidos.



**Figura 5.29.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para as canalizações de chumbo de Arucci/Turobriga, Fuente Seca e Cortalago com os minérios provenientes da Zona da Ossa Morena, Vale de Alcudia, Linares-La Carolina, Los Pedroches, Faixa Piritosa Ibérica e Faixa Costeira da Catalunha.

A representação gráfica sugere para as amostras pertencentes às canalizações de chumbo de Arucci/Turobriga uma distribuição linear de mistura de minérios, excepto para a amostra A1 que se integra ao campo isotópico de Pb que caracteriza os minérios provenientes do Vale de Alcudia. No referente à amostra A2, esta apresenta uma semelhança aos minérios de galena provenientes da Zona da Ossa Morena [TORNOS & CHIARADIA, 2004]. Devido à composição elementar da amostra A3, esta, eventualmente, poderá atribuir-se a uma mistura de chumbos distintos das restantes amostras pertencentes a Arucci (A1 e A2), os quais resultarão de minérios de galena da Ossa Morena

misturados com chumbo proveniente da redução do litargírio com origem na Faixa Piritosa Ibérica ( $\text{Ag} = 125 \text{ mg kg}^{-1}$ ). A canalização pertencente ao sistema hidráulico de Fuente Seca indica um chumbo proveniente de minérios de galena argentífera localizados na Zona da Ossa Morena.

As amostras (quatro) de canalizações de chumbo colhidas na região da antiga *Baetica* e, embora, os sítios arqueológicos se encontrem próximo da Faixa Piritosa Ibérica, verifica-se que a matéria-prima utilizada na manufactura das canalizações de *Arucci/Turobriga* e Fuente Seca têm origem semelhante à utilizada em *Conimbriga*, *Mirobriga* e *Augusta Emerita*.

### 5.1.5 Considerações gerais sobre a metalurgia do chumbo no Império Romano

Ao longo do presente estudo investigou-se a metalurgia do chumbo utilizada na manufactura das canalizações para os sistemas hidráulicos usados nos diferentes contextos arqueológicos das cidades de *Conimbriga*, *Augusta Emerita* e *Mirobriga* da província da *Lusitania* e *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago da *Baetica*. Na Tabela 5.1. apresenta-se resumidamente, para cada contexto arqueológico, a cronologia, bem como as matérias-primas associadas. Assim, no que se refere à Casa dos Repuxos (*Conimbriga*) e aos vários edifícios públicos da cidade capital da *Lusitania*, *Augusta Emerita*, evidencia-se o número elevado de canalizações manufacturadas com chumbo reciclado: 87 % e 85 %, respectivamente. No que se refere às canalizações manufacturadas com chumbo possivelmente não reciclado destacam-se, em *Conimbriga*, as quatro amostras do Aqueduto, atribuíveis ao século I d.C., e a amostra descontextualizada, as quais foram obtidas a partir da redução do litargírio. Por outro lado, as quatro amostras da Casa dos Repuxos e a das Termas do Sul (também de chumbo não reciclado) foram manufacturadas com chumbo obtido por redução de galenas não argentíferas, designadamente esta última que se apresenta enriquecida em As e Sb (Tabela II.1). Em *Augusta Emerita*, somente três amostras de canalizações de edifícios públicos reflectem o uso de chumbo não reciclado, sendo que duas delas foram manufacturadas com chumbo obtido a partir da redução do litargírio e uma de galena não argentífera. Nos pequenos centros urbanos, como *Mirobriga*, chumbo possivelmente não reciclado obtido por redução de uma galena não argentífera enriquecida em Bi e Sb (Tabela II.3), foi utilizado na manufactura da canalização amostrada das Termas Este, as primeiras termas públicas erguidas no decorrer do século I. Contudo, as restantes canalizações de *Mirobriga*, pertencentes a edifícios de construção posterior, evidenciam o uso de chumbo reciclado. No espaço termal de San Mamés (séc. I) (*Arucci/Turobriga*) encontrou-se somente chumbo não reciclado, obtido por redução do litargírio ou de minérios de galena não argentíferos, enriquecidos em As e Sb (Tabela II.4). A canalização integrante do Aqueduto, de Fuente Seca, de igual cronologia, indica o uso de chumbo não reciclado obtido a partir da redução do litargírio. Por outro lado, a canalização de chumbo pertencente à oficina metalúrgica encontrada em Cortalago, de cronologia muito posterior, evidencia o uso de chumbo reciclado.

Do quadro resumo é evidente a, cada vez maior, utilização do chumbo reciclado em contextos posteriores a meados do século I d.C.

**Tabela 5.1.** Quadro resumo de identificação das amostras estudadas, contextos arqueológicos, cronologias e matérias-primas associadas.

Sítios arqueológicos	Contextos arqueológicos	Cronologia ( <i>Anno Domini</i> )	Nº de amostras	Matéria-prima
<i>Conimbriga</i>	Aqueduto	41 – 54	4 (MMC9, MMC13, MMC14, MMC17)	Litargírio
			3	Chumbo reciclado
	Insula Norte	41 – 68	2	Chumbo reciclado
	Casa de Cantaber	69 – 96	1	Chumbo reciclado
	Termas do Sul	69 – 117	1 (MMC12)	Galena não argentífera
	Casa dos Repuxos	117 – 138	28	Chumbo reciclado
			4 (MMC20, MMC24, MMC30, MMC39)	Galena não argentífera
Descontextualizada	-	1 (MMC53)	Litargírio	
<i>Augusta Emerita</i>	Edifícios públicos	Séc. I – IV	17	Chumbo reciclado
			2 (M6, M9)	Litargírio
			1 (MM15)	Galena não argentífera
<i>Mirobriga</i>	Tanque da Domus	Séc. II	1	Chumbo reciclado
	Termas Este	Séc. I	1 (RM3)	Galena não argentífera
	Termas	Séc. I – IV	4	Chumbo reciclado
<i>Arucchi/Turobriga</i>	Espaço Termal de San Mamés	Séc. I	2 (A1, A2)	Galena não argentífera
			1 (A3)	Litargírio
Fuente Seca	Aqueduto	Séc. I	1 (FS1)	Litargírio
Cortalago	Oficina metalúrgica	Época Cláudio-Adriano	2	Chumbo reciclado

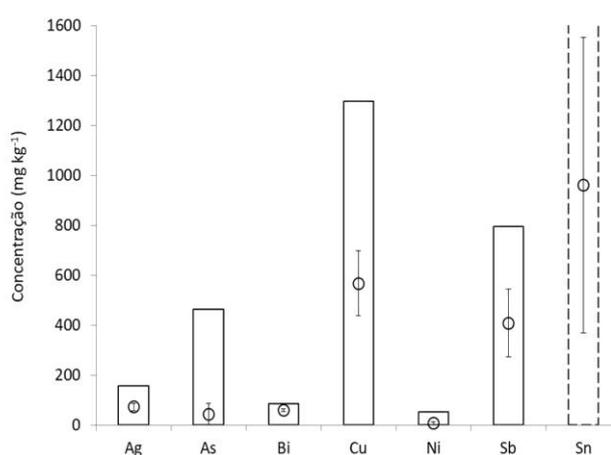
## 5.2 Projécteis, fragmentos disformes e vestígios de produção metalúrgica – Período Tardo-Republicano

Do Período Republicano foi possível analisar dois conjuntos de artefactos de chumbo constituídos na sua maioria por projécteis, fragmentos disformes e eventuais vestígios de produção metalúrgica. Estes artefactos foram encontrados num possível acampamento militar localizado no Alto dos Cacos (Almeirim) e num outro sítio arqueológico de cronologia Tardo-Republicana, o Monte dos Castelinhos (Vila Franca de Xira), localizado na margem direita do Tejo.

### 5.2.1 Alto dos Cacos, Almeirim

#### a) Composição Elementar

Os resultados obtidos das concentrações dos elementos, identificados nas 24 amostras recolhidas dos projécteis de chumbo encontrados no sítio arqueológico de Alto dos Cacos, Almeirim, encontram-se apresentados na Tabela II.9, Anexo II, e esquematizados na Figura 5.30.



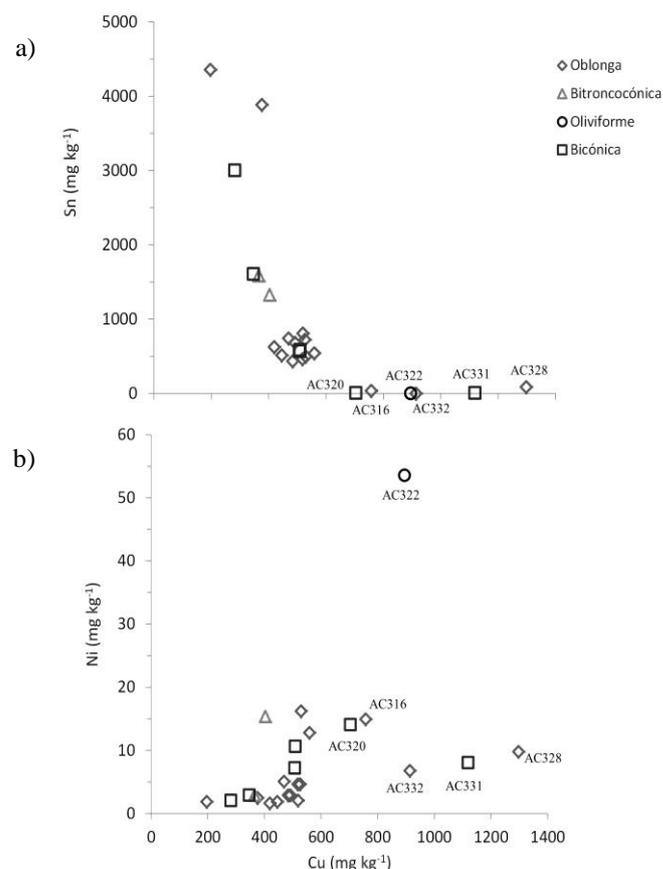
**Figura 5.30.** Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn presentes nos projécteis de chumbo encontradas no Alto dos Cacos, Almeirim.

Para o conjunto de projécteis de chumbo analisados, pode observar-se que os teores dos elementos Ag, As, Bi, Ni e Sb correspondem a quantidades vestigiais. No entanto, no caso do As e Sb, os seus teores exibem uma elevada variabilidade. As concentrações de Cu e de Sn apresentam-se, por sua vez, quer como elementos menores, quer como vestigiais.

Das 24 amostras, 22 têm teores de Ag  $\leq 100$  mg kg<sup>-1</sup> e duas com concentração de 115 mg kg<sup>-1</sup> e 157 mg kg<sup>-1</sup> sugerindo o uso de chumbo obtido a partir da redução do litargírio e de minérios de galena empobrecida em Ag. Relativamente ao teor de Sn, as amostras são diferenciadas, também, em dois grupos: as de chumbo provavelmente não reciclado (Sn  $\leq 0,01$  %), com valores a variar desde o

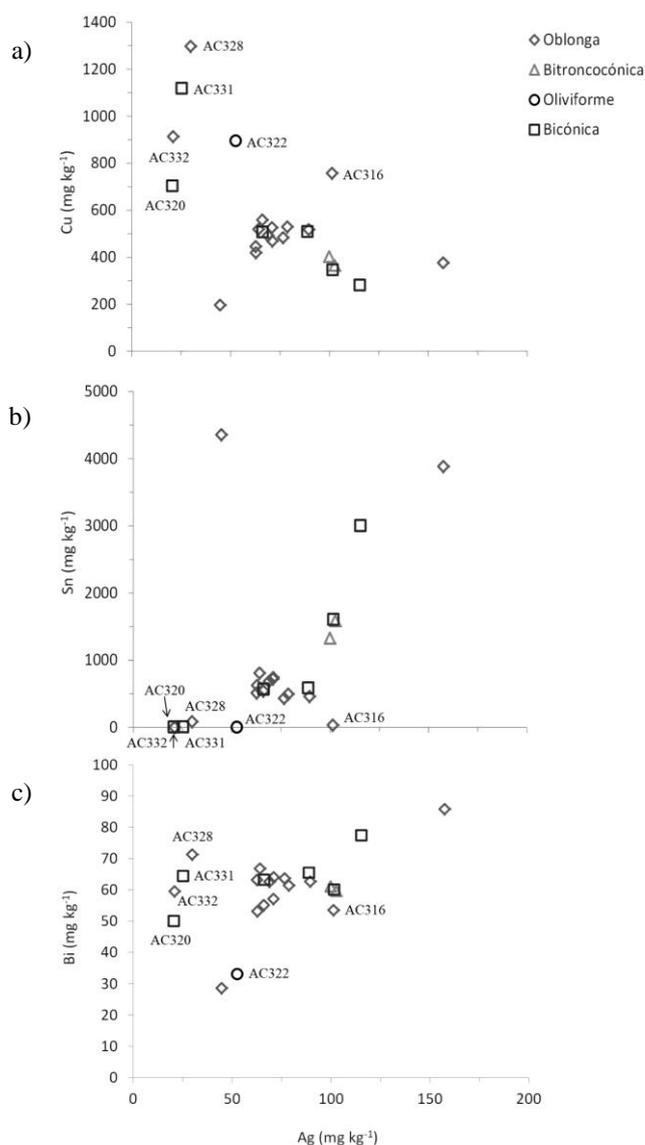
não detectado até  $86 \text{ mg kg}^{-1}$  (seis amostras); e um outro grupo composto pela maioria das amostras, possivelmente de sucata de chumbo com solda de Sn reciclada, apresentando uma gama de teores entre 0,04 % e 0,44 % (18). O arsénio (As) não foi detectado em cinco amostras e, em duas delas, encontra-se abaixo do limite de quantificação ( $< 4,75 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Nas restantes, a gama de concentrações varia entre  $10 - 464 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em todas as amostras, o Bi é quantificado numa gama de teores entre 29 e  $86 \text{ mg kg}^{-1}$ . O Ni não foi detectado em cinco amostras, oito encontram-se abaixo do limite de quantificação ( $< 6,28 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e as restantes têm teores que vão desde  $6,78 \text{ mg kg}^{-1}$  até um máximo de  $54 \text{ mg kg}^{-1}$ . Por sua vez, o teor de Cu varia entre 0,02 – 0,13 %, indiciando os teores mais elevados para o uso de jarosites argentíferas associadas a minérios de Cu durante a produção primária de litargírio, a partir do qual, por redução, se obteve chumbo utilizado na manufactura dos projecteis de funda. Por fim, o teor de Sb varia entre  $4,94 \text{ mg kg}^{-1}$  e 0,08 %.

De forma a discutir a distribuição elementar neste conjunto de artefactos de chumbo romanos, estes foram diferenciados de acordo com a sua forma/tipologia (oblonga, bicónica, bitroncocónica e oliviforme), a qual foi identificada com diferentes símbolos nas representações gráficas Cu *versus* Sn e Cu *versus* Ni; Ag *versus* Cu, Ag *versus* Sn e Ag *versus* Bi; Sb *versus* Ag e Sb *versus* As (Figuras 5.31, 5.32 e 5.33, respectivamente), que se apresentam a seguir:



**Figura 5.31.** Representação gráfica das distribuições elementares Cu *versus* Sn (a) e Cu *versus* Ni (b) presentes nas diferentes tipologias dos projecteis de chumbo encontrados no sítio arqueológico do Alto dos cacos.

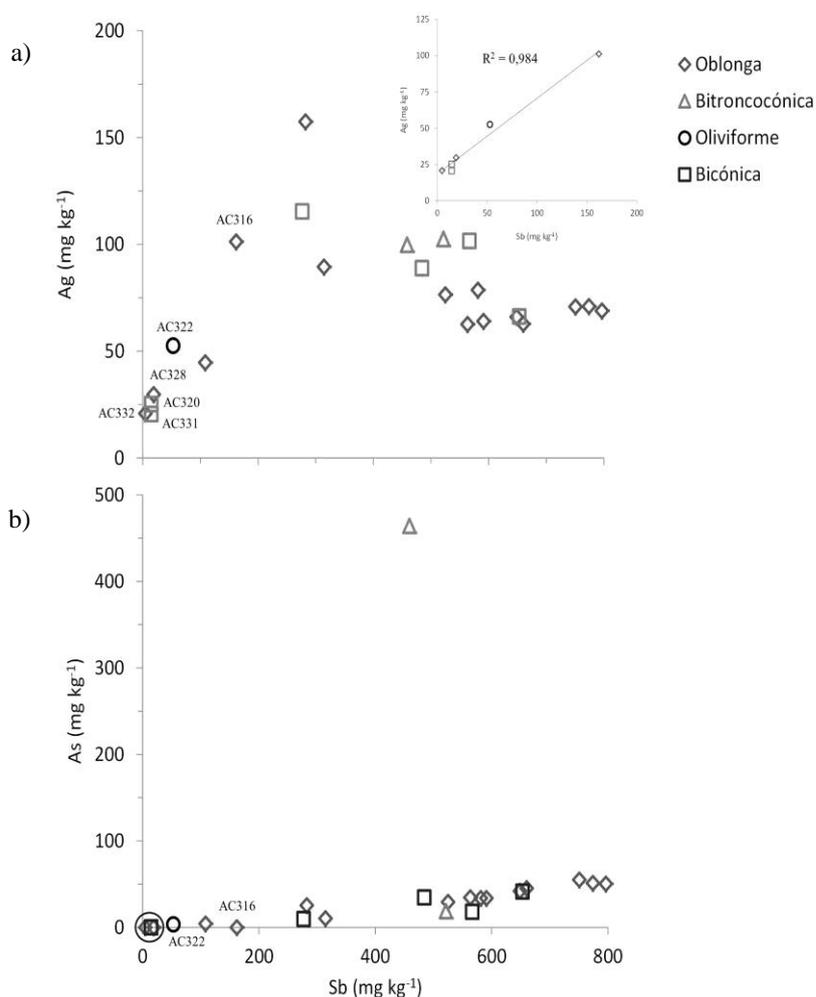
A Figura 5.31 a) e b) ilustra a formação de dois grupos, independentemente da forma/tipologia dos projecteis: um corresponde a baixos teores de Sn (< 0,01 %) e elevados de Cu, o que indicia que foram manufacturados com chumbo obtido por redução do litargírio, muito provavelmente um subproduto resultante da copelação da prata a partir de minérios de jarosites argentíferas ou de plumbojarosites associados a minérios de Cu (com proveniência provável na Faixa Piritosa Ibérica) ou de galena argentífera contendo Cu ou associada a minérios deste metal; e um outro grupo que apresenta teores altos de Sn e baixos de Cu e Ni, que sugere, na maior parte do chumbo utilizado nestes projecteis, a reciclagem de sucata chumbo com uma origem diferente da do primeiro grupo. Salienta-se, por outro lado, que o único projectil oliviforme, integrado no primeiro grupo, destaca-se pelo elevado teor em Ni (54 mg kg<sup>-1</sup>) relativamente ao teor deste elemento nas restantes amostras (≤ 16 mg kg<sup>-1</sup>) existentes nos dois grupos.



**Figura 5.32.** Representação gráfica da distribuição elemental de Ag versus Cu (a), Ag versus Sn (b) e Ag versus Bi (c) presente nos projecteis de chumbo encontrados no sítio arqueológico de Alto dos Cacos.

As distribuições elementares representadas na Figura 5.32 a), b) e c) evidenciam, tal como as representadas na Figura anterior, um comportamento independente da forma/tipologia dos projectéis de chumbo analisados. Por outro lado, reforçam as deduções já retiradas das representações anteriores, isto é, as amostras que se encontram assinaladas na Figura 5.32 c) foram, muito provavelmente, manufacturadas com chumbo obtido por redução do litargório, dadas às concentrações de  $Ag \leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$  e a correlação existente entre os teores deste elemento e os do Bi.

A Figura 5.33 a) e b) ilustra a distribuição elementar dos teores de Sb *versus* Ag e Sb *versus* As. Como já referido atrás, uma correlação positiva entre os teores de Sb e Ag sugere que o chumbo é proveniente dos minérios do próprio metal (galenas) e uma correlação positiva entre os teores de Sb e As é, muitas vezes, associada ao chumbo metálico obtido a partir do litargório.



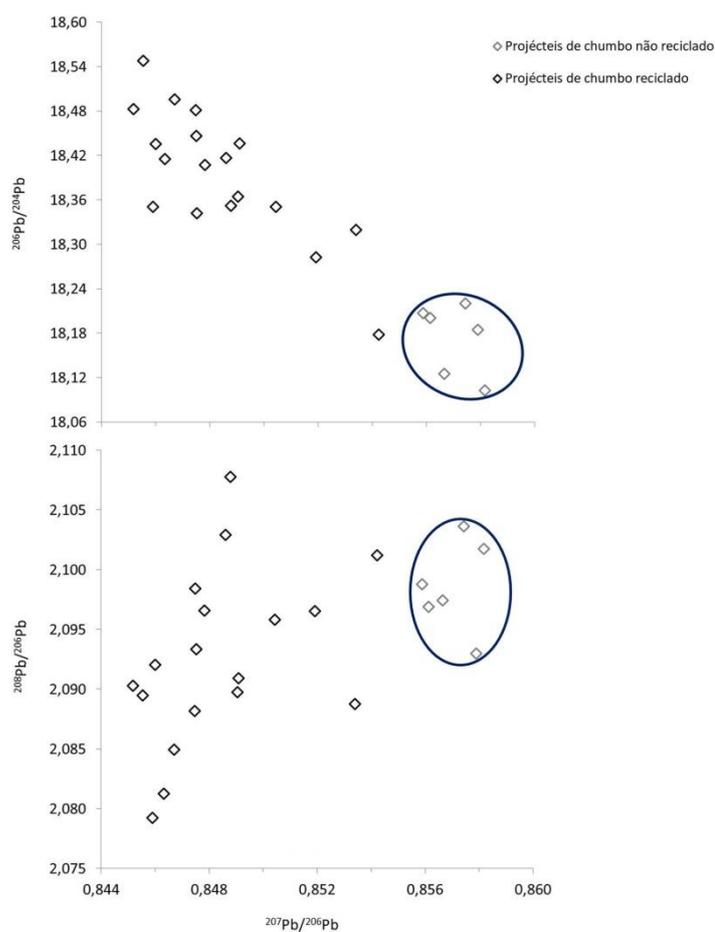
**Figura 5.33.** Representação gráfica das distribuições elementares de Sb *versus* Ag (a) e de Sb *versus* As (b) presente nos projectéis de chumbo do sítio arqueológico de Alto dos Cacos.

A Figura 5.33 a) demonstra uma correlação positiva elevada ( $R^2 = 0,984$ ) entre os teores de Ag e Sb para as seis amostras contendo um teor em Sn  $\leq 0,01 \%$  (provavelmente chumbo não

reciclado) sugerindo o uso de chumbo obtido por redução de minérios de galena. Para este mesmo conjunto de amostras pode observar-se, também, que o As não foi detectado em cinco das seis amostras e na outra o seu teor é menor que o valor do limite de quantificação, enquanto os teores do Sb são muito baixos, indicando que o chumbo foi obtido por redução do litargírio. Os resultados obtidos sugerem que as seis amostras com baixo teor de Sn foram manufacturadas com chumbo obtido por redução do litargírio ( $Ag \leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$ ), sendo algum deste resultante da copelação da prata a partir de minérios de galena argentífera (elevada correlação Ag/Sb) enriquecida em Cu ou associados a minérios de Cu (Cu a variar entre  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

### b) Razões Isotópicas do Pb

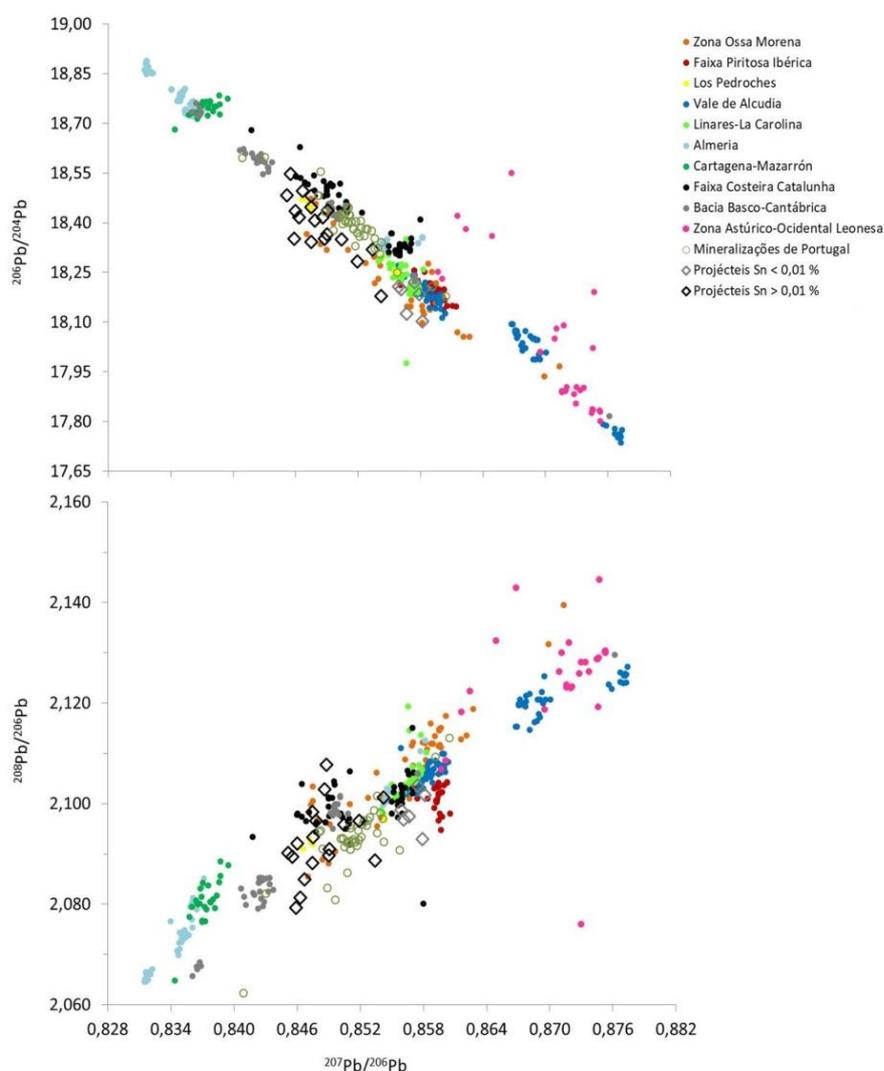
A distribuição das razões isotópicas do Pb obtidas para estes artefactos foi, como habitualmente, diferenciada entre amostras recicladas de sucata de chumbo contendo solda de Sn ( $Sn \geq 0,04 \%$ ) e não recicladas ( $Sn \leq 86 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os resultados encontram-se apresentados na Tabela II.10, do Anexo II, e na Figura 5.34.



**Figura 5.34.** Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo do sítio arqueológico de Alto dos Cacos (circulo azul – chumbo não reciclado).

A distribuição das razões isotópicas do Pb para os projecteis de chumbo apresenta uma dispersão elevada sugerindo a utilização de fontes de minérios ou matérias-primas bastante distintas. Neste conjunto de amostras destaca-se um grupo mais homogéneo (circulo azul) constituído por seis projecteis manufacturados com chumbo não reciclado, caracterizados com as seguintes razões isotópicas de Pb:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  18,102 – 18,220;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  0,856 – 0,858; e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  2,093 – 2,103.

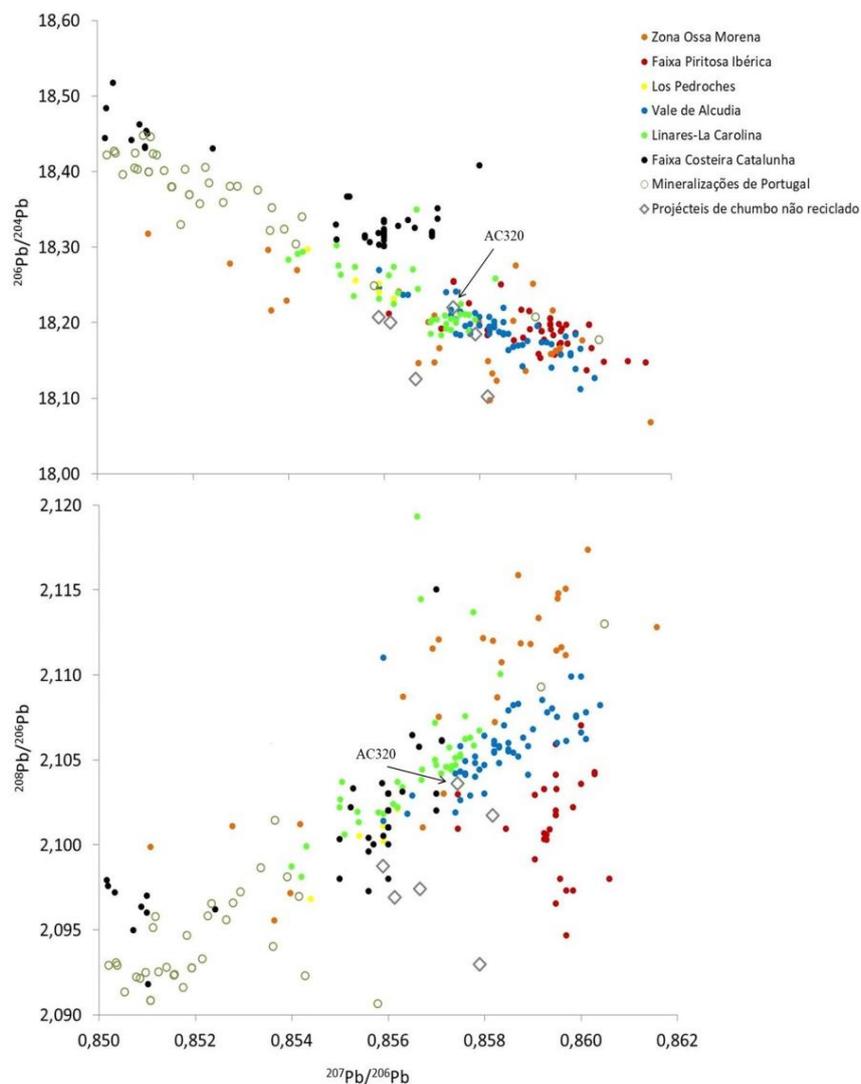
De modo similar ao estudo comparativo das canalizações de chumbo romano para as urbes da *Lusitania* tentou-se estabelecer uma relação (Figura 5.35) entre as composições isotópicas do Pb dos projecteis e as dos diversos minérios de chumbo e de complexos polimetálicos contendo Cu na Península Ibérica (ver subcapítulo *Conimbriga*). Neste estudo, e por se tratar de artefactos bélicos de fácil transporte consideraram-se, também, algumas regiões com depósitos minerais do Mediterrâneo, em particular as situadas na Grécia, Itália, França e Tunísia, por onde as legiões romanas passaram durante a República.



**Figura 5.35.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo do sítio arqueológico do Alto dos Cacos com os minérios provenientes de diversas regiões da Península Ibérica.

Na Figura 5.35 é possível verificar que as assinaturas isotópicas do Pb que caracterizam os minérios provenientes dos depósitos minerais de Almeria, Cartagena-Mazarrón, Zona Astúrico-Ocidental Leonesa e Bacia Basco-Cantábrica não são coincidentes com as do chumbo utilizado na manufactura dos projecteis.

Focalizando-nos, apenas, nos seis projecteis que possivelmente foram manufacturados a partir do chumbo não reciclado ( $\text{Sn} \leq 0,01 \%$ ) construiu-se a Figura 5.36.

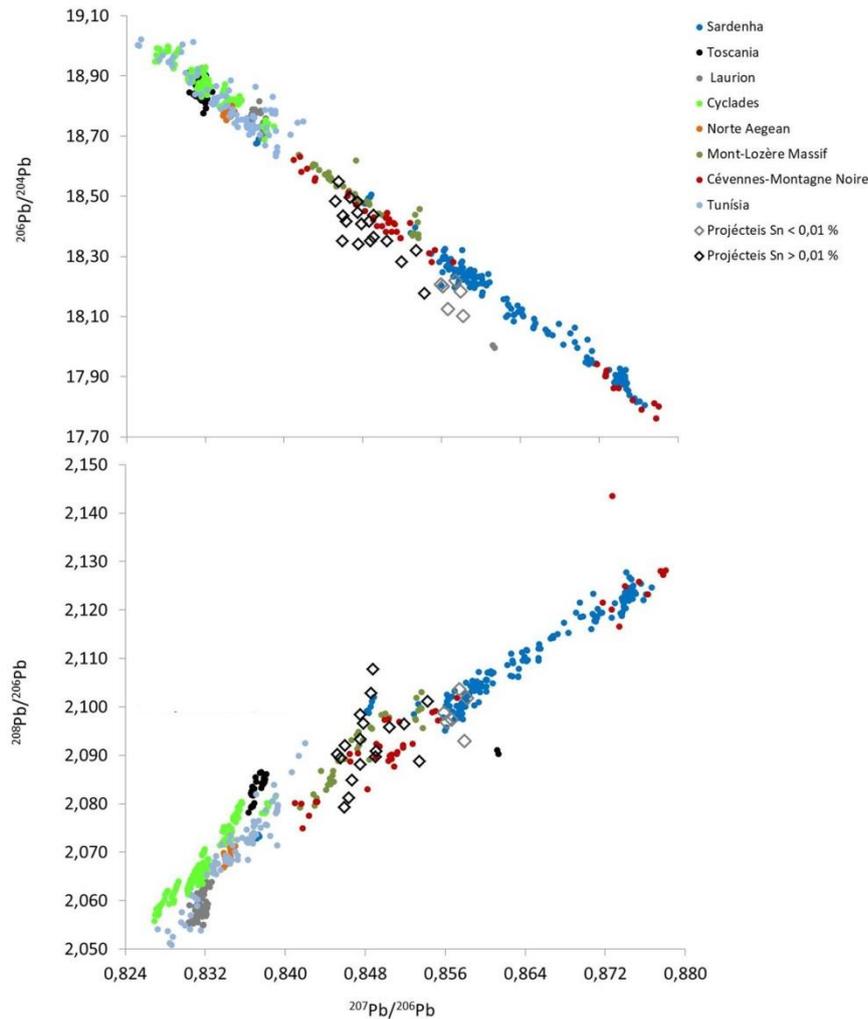


**Figura 5.36.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo não reciclado ( $\text{Sn} \leq 0,01 \%$ ), do sítio arqueológico do Alto dos Cacos com os minérios provenientes Serra Morena, da Faixa Piritosa Ibérica, Catalunha e Portugal.

As razões isotópicas do Pb para este conjunto de projecteis indicam uma maior sobreposição com as das fontes do SE da Península Ibérica, nomeadamente com os minérios de galena argentífera provenientes do Vale de Alcudia, Linares-La Carolina e Zona da Ossa Morena, e com as jarosites argentíferas ou complexos polimetálicos contendo Cu provenientes da Faixa Piritosa Ibérica. Contudo,

o projectil AC320 aparenta ser proveniente de minérios de galena do Vale de Alcudia, em ambos os diagramas.

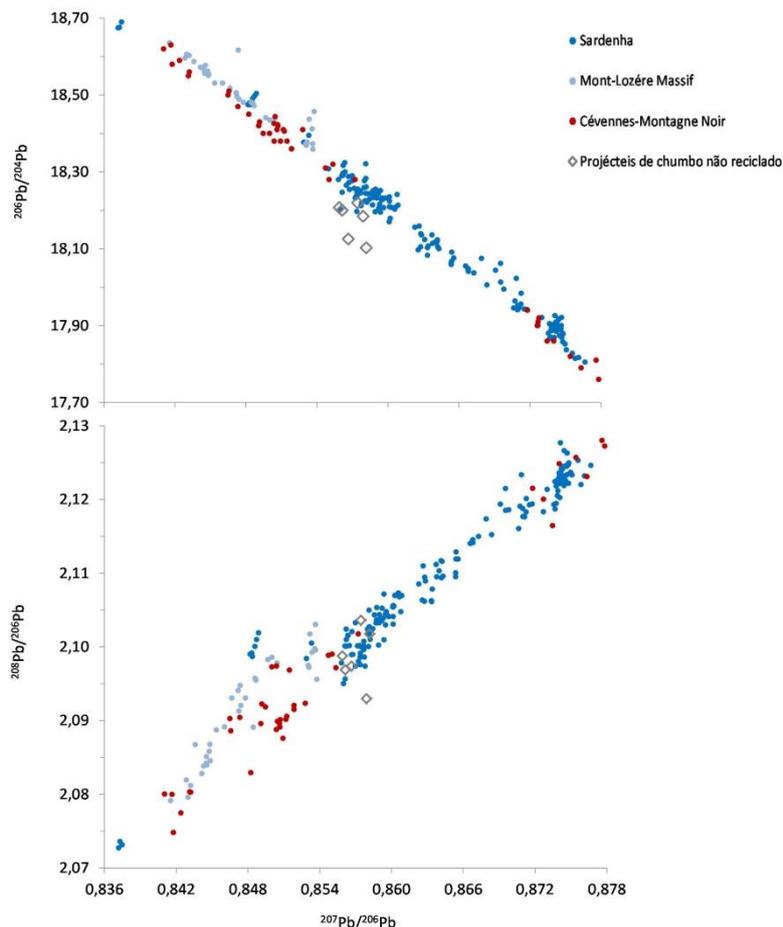
Pelas razões previamente referidas, do mesmo modo que se fez para os minérios da Península Ibérica, foi elaborada uma base de dados com as razões isotópicas do Pb das principais zonas de mineralização do Mediterrâneo, nomeadamente dos minérios de chumbo da Grécia [STOS-GALE *et al.*, 1996], Sardenha, Toscana [STOS-GALE *et al.*, 1995], França (Mont-Lozère Massif e Cévennes-Montagne Noir) [BONI & KOEPEL, 1985; TRINCHERINI *et al.*, 2001] e Tunísia [SKAGGS *et al.*, 2012] (Figura 5.37).



**Figura 5.37.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projecteis de chumbo do sítio arqueológico do Alto dos Cacos com os minérios de chumbo provenientes da Grécia, Itália, França e Tunísia.

A assinatura isotópica do Pb que caracteriza os minérios provenientes dos distritos mineiros da Grécia, Toscana e Tunísia encontra-se bem definida e diferencia-se claramente da distribuição das razões isotópicas determinadas para os projecteis de chumbo de Alto dos Cacos.

Os valores das razões isotópicas de Pb obtidas para, pelo menos quatro dos projectéis manufacturados com chumbo provavelmente não reciclado sugerem uma origem na Sardenha (Figura 5.38), onde existem importantes depósitos de minérios de Pb-Zn e de galenas, na sua maioria, argentíferas [RENZI *et al.*, 2009].



**Figura 5.38.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projectéis de chumbo não reciclados ( $\text{Sn} \leq 0,01\%$ ) do sítio arqueológico do Alto dos Cacos com a dos minérios de chumbo provenientes da França e Sardenha.

No entanto, sabe-se que a assinatura isotópica do Pb de alguns minérios do Mediterrâneo e, em particular, os da Sardenha, se sobrepõe parcialmente à dos depósitos minerais da Serra Morena e da Zona da Ossa Morena. Para além disto, a ausência de dados da assinatura isotópica do Pb das fontes de minério exploradas pelas comunidades indígenas, durante a República, pode ser uma justificação de não se conseguir atribuir a proveniência do chumbo à fonte mineral.

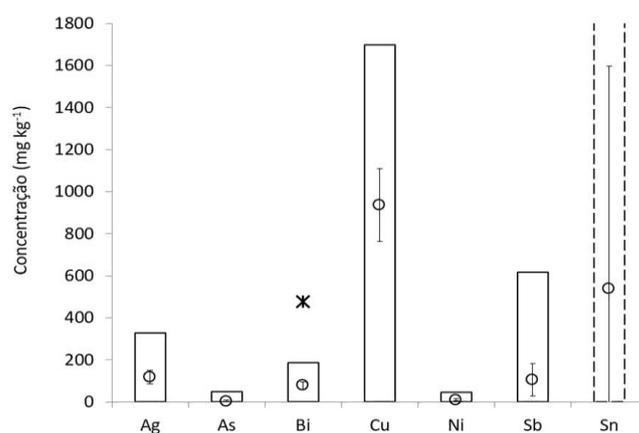
Contudo, é necessário ter em conta que estes projectéis, bem como os fundibulários, poderiam ser originários da Península Ibérica, como é evidenciado em estudo semelhante sobre a determinação da assinatura isotópica do Pb nestes artefactos encontrados em diferentes zonas de Espanha. Por exemplo, os de Monzon e Cerro de Balas, localidades situadas a Norte e a Sul de Espanha, respectivamente, indicam uma manufactura com chumbo proveniente da Serra Morena, enquanto para

os de Sanisera (Ilha Menorca), o chumbo corresponderá a uma importação de Cartagena [MÜLLER *et al.*, 2015]. Segundo diversos autores clássicos, na antiguidade eram conhecidos os fundibulários nativos das Ilhas Baleares, inicialmente referidos na Batalha do Cabo Ecnomo, travada entre as armadas romanas e cartagineses, durante a Primeira Guerra Púnica, na Sicília (310 a.C.; Diodoro Sículo Bib. Hist. V.17.1) [WALTON, 1963] e referida também por Estrabão (*Geog.* III.5.2), Lívio (*Ab Urbe Condita* 18.5-7) e Vegécio (*De Re Militari*, I) [JONES, 1923; FOSTER, 1989; MILNER, 1996].

## 5.2.2 Monte dos Castelinhos – Vila Franca de Xira

### a) Composição Elementar

Os teores dos elementos identificados nos 29 artefactos de chumbo, constituídos por projecteis de funda, prováveis vestígios de produção metalúrgica e fragmentos disformes, recolhidos no sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos, Vila Franca de Xira, encontram-se na Tabela II.11, do Anexo II, e apresentam-se graficamente na Figura 5.39.



**Figura 5.39.** Representação gráfica da variabilidade de concentrações (gama total de valores obtidos, valores médios e desvios padrão associados) dos elementos Ag, As, Bi, Ni, Cu, Sb e Sn, presentes nos diversos artefactos de chumbo encontrados no sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos (\* Valor máximo obtido para o Bi).

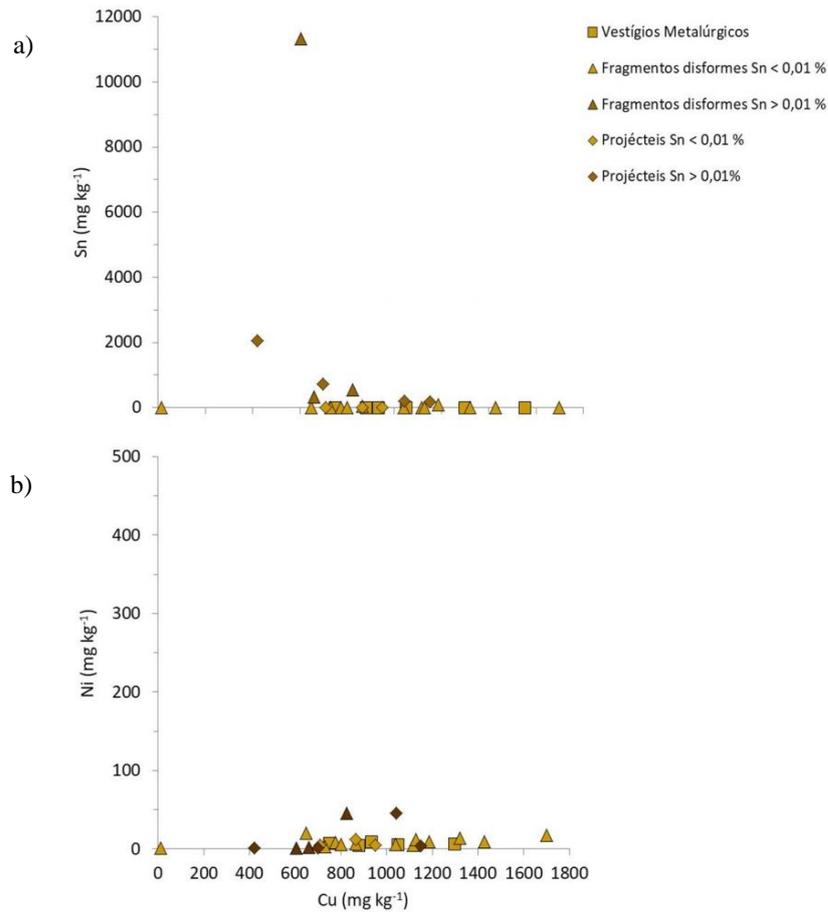
Os elementos Ag, As, Bi, Ni e Sb foram obtidos, apenas, em quantidades vestigiais, enquanto o Cu e o Sn surgem quer como elementos vestigiais, quer como elementos menores.

Dos artefactos de chumbo analisados, 14 deles, designadamente quatro dos projecteis (MC2, MC3, MC6 e MC12), sete dos fragmentos disformes (MC8, MC10, MC18, MC19, MC21, MC27 e MC28) e três dos vestígios de produção metalúrgica (MC23, MC26 e MC29) apresentam teores de Ag  $\leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$  sugerindo chumbo obtido por redução do litargírio. Os restantes artefactos contêm Ag na gama de concentrações  $116 - 329 \text{ mg kg}^{-1}$ , sugerindo a sua obtenção através da redução de

minérios de galena empobrecidos em Ag. O teor de Sn origina, como temos afirmado na discussão dos outros conjuntos já analisados, a divisão das amostras em dois grupos: as de chumbo provavelmente não reciclado ( $\text{Sn} \leq 0,01 \%$ ) e as de chumbo obtido através da reciclagem de sucata desse metal com restos de solda de Sn ( $\text{Sn} > 0,01 \%$ ). A maior parte dos artefactos (22) analisados, ao contrário do que sucedeu com os conjuntos de artefactos provenientes dos outros sítios arqueológicos estudados para esta Dissertação, é constituída por chumbo provavelmente não reciclado. Em quatro amostras, pertencentes ao conjunto dos fragmentos disformes (MC9, MC13, MC14 e MC27), o teor de Sn não é detectado, num projectil (MC3) e em dois fragmentos disformes (MC8 e MC11) está abaixo do limite de quantificação ( $< 2,69 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e dois projecteis, sete fragmentos disformes e seis vestígios de produção metalúrgica contêm teores que variam entre 3,02 e  $96 \text{ mg kg}^{-1}$ . As restantes amostras (sete), designadamente quatro projecteis (MC4, MC5, MC7, MC12) e três fragmentos disformes (MC1, MC17 e MC19), têm uma gama de concentrações entre 0,02 % e 1,13 %.

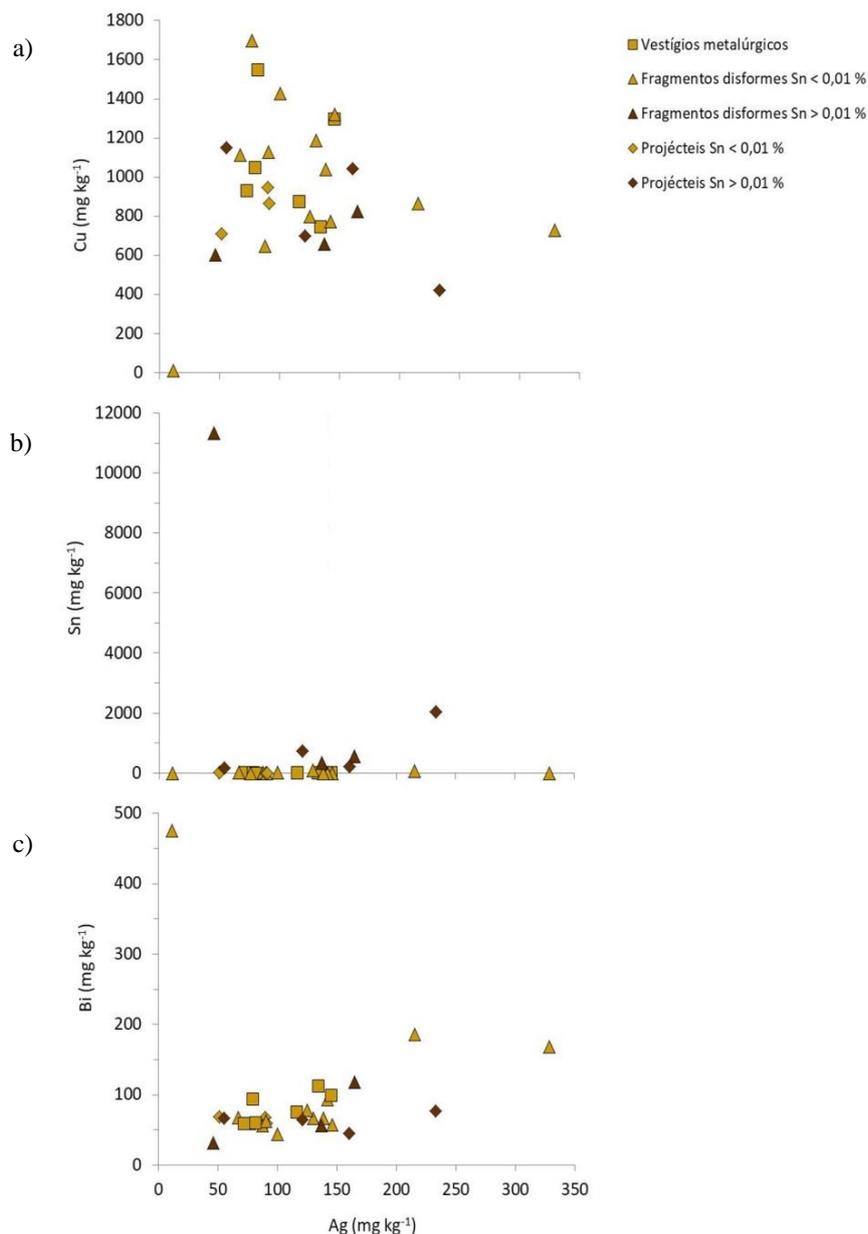
Os teores do As, neste conjunto de artefactos do Monte dos Castelinhos, evidenciam-se pela particularidade do As não ser detectado na maioria das amostras (25) e num fragmento disforme (MC1) encontrar-se abaixo do limite de quantificação ( $< 4,75 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Somente em dois projecteis (MC5 e MC7) e num fragmento disforme (MC16) foram determinados teores mensuráveis de As, mas muito baixos ( $7,07 - 48 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O teor de Bi foi quantificado em todas as amostras, variando entre  $32 - 186 \text{ mg kg}^{-1}$ , atingindo, contudo, um valor máximo de  $476 \text{ mg kg}^{-1}$  num dos fragmentos disformes (MC8). O elemento Ni não foi detectado em cinco amostras, em nove encontra-se abaixo do limite de quantificação ( $< 6,28 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e nas restantes apresenta uma variação de 6,61 a  $58 \text{ mg kg}^{-1}$ . A concentração de Cu tem um valor mínimo de  $12 \text{ mg kg}^{-1}$  num dos fragmentos disformes (MC8), enquanto nas restantes amostras o teor varia entre 0,04 e 0,17 %. Este conjunto de artefactos destaca-se também pelos baixos teores de Sb. Os resultados obtidos indicam uma amostra em que não foi detectado, quatro abaixo do limite de quantificação ( $< 4,40 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 17 na gama de concentrações  $5,3 - 91 \text{ mg kg}^{-1}$  e sete a variar entre 0,01 % e 0,06 %.

Como se tem vindo a proceder, a distribuição elementar foi realizada relacionando os diversos teores elementares, isto é, Cu *versus* Sn e Cu *versus* Ni; Ag *versus* Cu, Ag *versus* Sn e Ag *versus* Bi; Sb *versus* Ag e Sb *versus* As (Figuras 5.40, 5.41 e 5.42, respectivamente), como se mostra a seguir:



**Figura 5.40.** Representação gráfica das distribuições elementares Cu *versus* Sn (a) e Cu *versus* Ni (b) presentes nos diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos.

Pela Figura 5.40 a) e b) verifica-se que a maioria das amostras de chumbo provavelmente não reciclado têm teores de Cu  $\geq 0,06$  % e baixos teores de Ni. Excepção é uma amostra pertencente ao conjunto dos fragmentos disformes (MC8) que apresenta um valor extremo na gama de concentração do Cu, 12 mg kg<sup>-1</sup>. Relembrando que a presença do Ni se encontra, geralmente, associado aos minérios de cobre, os resultados obtidos para algumas das amostras apontam para o uso de chumbo obtido a partir de minérios de galena ou de complexos polimetálicos contendo Cu ou associados a minérios de cobre.

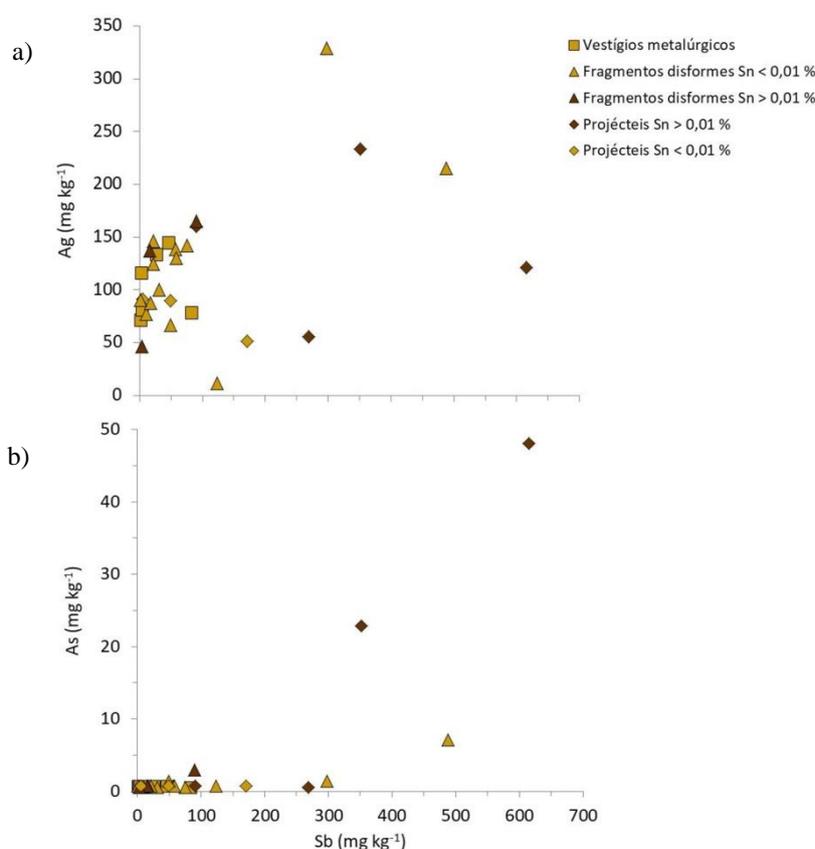


**Figura 5.41.** Representação gráfica de Ag versus Cu (a), Ag versus Sn (b) e Ag versus Bi (c) presente nos diversos artefactos de chumbo no sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos.

A distribuição elementar apresentada na Figura 5.41 a), b) e c) distingue dois grupos com base nos teores de Ag no conjunto das amostras manufacturadas com chumbo não reciclado ( $\text{Sn} \leq 0,01 \%$ ). Um grupo é constituído pelas amostras com valores de  $\text{Ag} \leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$  e elevado teor de Cu, o que sugere o uso de chumbo obtido por redução do litargírio, ao qual também se encontra associado a uma variação da concentração de Bi entre  $44$  e  $94 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela II.11, Anexo II). Este subproduto da copelação da prata pode ter resultado da redução de minérios de complexos polimetálicos contendo cobre, galenas argentíferas enriquecidas em Cu ou contaminação com minérios de Cu. O outro grupo, formado pelos artefactos de chumbo com elevados teores de Ag ( $116 - 319 \text{ mg kg}^{-1}$ , Tabela II.11,

Anexo II), sugere galenas empobrecidas em Ag, provavelmente enriquecidas em Cu ou possível contaminação com minérios de cobre. A amostra MC25, pertencente aos vestígios de produção metalúrgica apresenta concentrações diferenciadas, suscitando dúvida sobre o minério de partida. O teor de Ag obtido ( $116 \text{ mg kg}^{-1}$ ) aponta para chumbo resultante da redução de um minério de galena empobrecido em Ag contendo Cu ou do litargírio resultante de galenas argentíferas enriquecidas em Cu, em que o processo de copelação não foi totalmente eficiente. Outra particularidade é a amostra MC8, com valores muito baixos de Cu e Ag e um teor anormalmente elevado de Bi, o qual pode estar relacionado com o tipo de minério utilizado no processo de redução, um minério de galena enriquecido em Bi.

As distribuições do Sb *versus* Ag e As encontram-se apresentadas nas Figuras 5.42 a) e b), respectivamente.



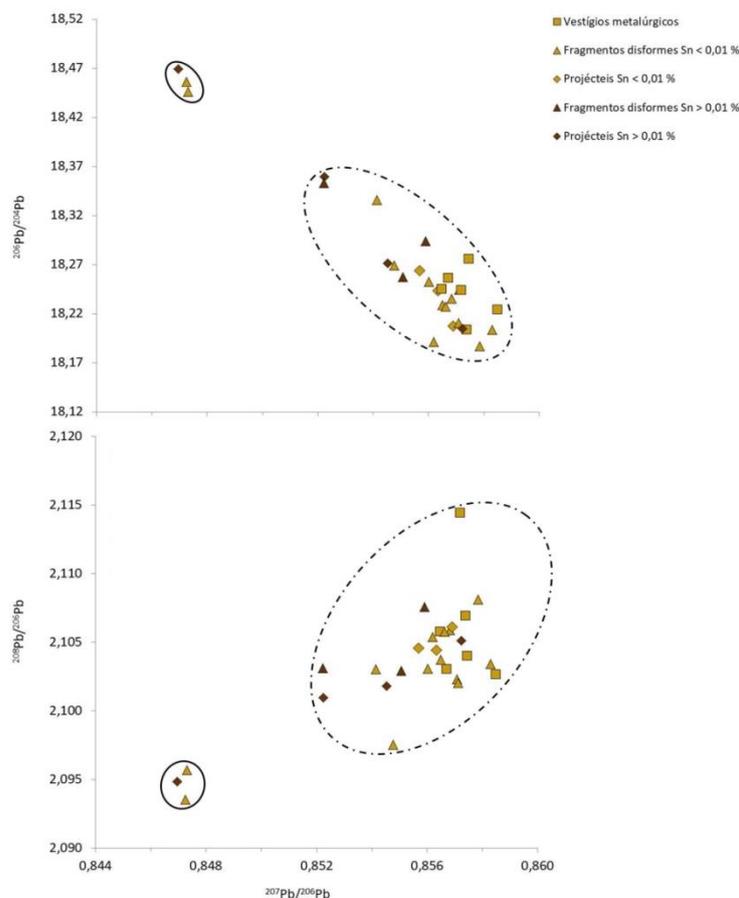
**Figura 5.42.** Representação gráfica das distribuições elementares de Sb *versus* Ag, com a respectiva correlação para as amostras não recicladas (a) e de Sb *versus* As (b) presentes nos diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos.

No conjunto de amostras manufacturadas com chumbo não reciclado, a Figura 5.42 a) mostra que, para teores de Ag  $> 100 \text{ mg kg}^{-1}$  parece haver uma tendência de correlação positiva entre os teores de Ag e os de Sb, embora estes sejam em geral muito baixos (principalmente se comparados com os determinados nas canalizações de *Conimbriga*) sugerindo o uso de minérios de galena

empobrecidos em Ag. Na Figura 5.42 b) verifica-se que, às concentrações muito baixas de As (sendo não detectáveis em quase todas as amostras de chumbo não reciclado) correspondem teores de Sb igualmente muito baixos ( $< 0,05\%$ ) quando comparados com as concentrações obtidas nas canalizações de *Conimbriga* ( $0,03\% - 0,36\%$ ). Os resultados obtidos sugerem as seguintes hipóteses: a fonte utilizada para a obtenção do chumbo terá sido um minério de galena empobrecido em As e Sb; o metal poderá ter sido submetido a várias etapas metalúrgicas que conduziram a uma perda dos elementos As e Sb, por volatilização; ou, no caso em que as amostras têm teores de Ag  $\leq 100\text{ mg kg}^{-1}$ , o chumbo foi obtido por redução de litargório, subproduto da copelação da prata, que neste caso pode ter resultado de minérios argentíferos.

### b) Razões Isotópicas do Pb

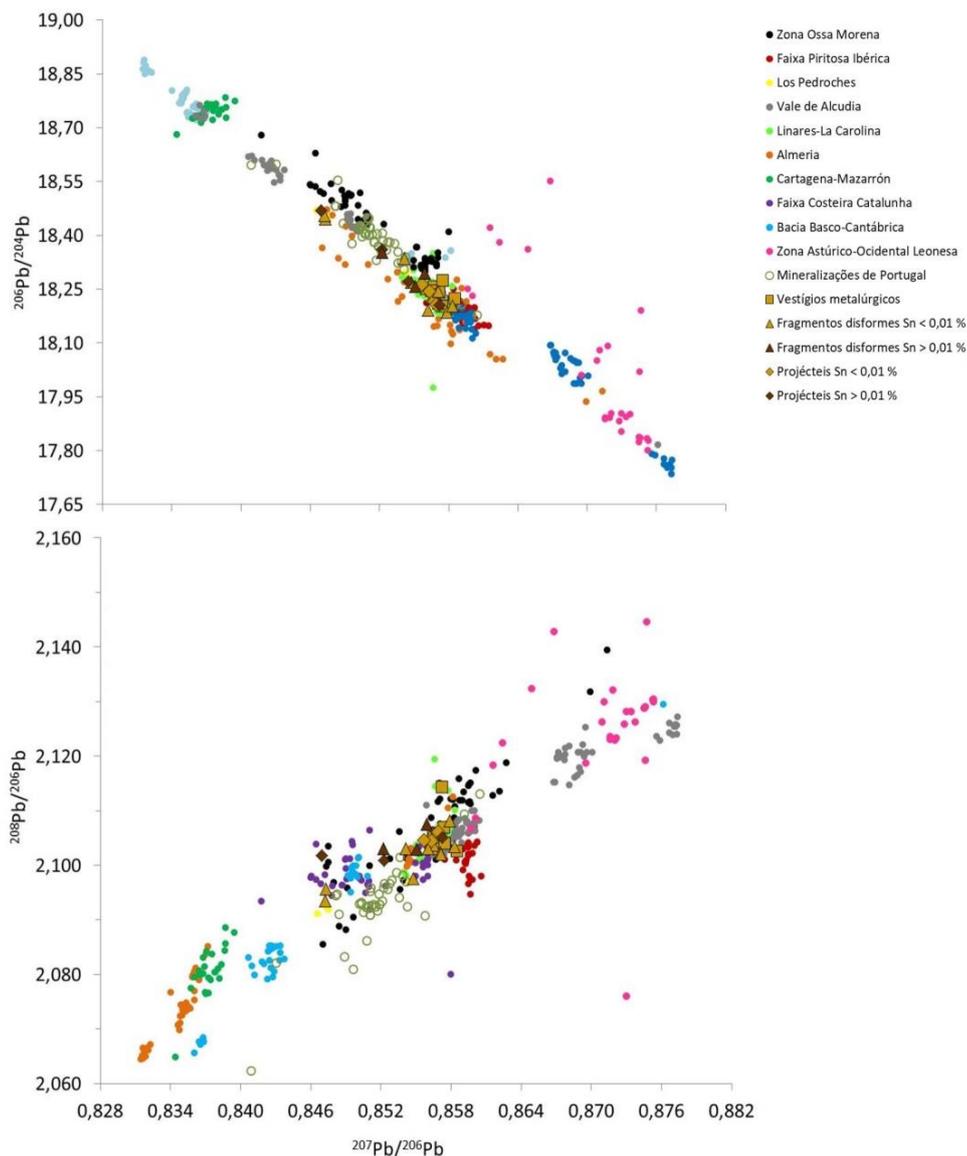
A distribuição das razões isotópicas do Pb obtidas para as 29 amostras, recolhidas nos diversos artefactos de chumbo romano no sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos, estão apresentadas na Tabela II.12, do Anexo II, e na Figura 5.43 continuando-se a diferenciar por símbolos os projecteis de chumbo, fragmentos disformes e vestígios de produção metalúrgica.



**Figura 5.43.** Representação gráfica da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos.

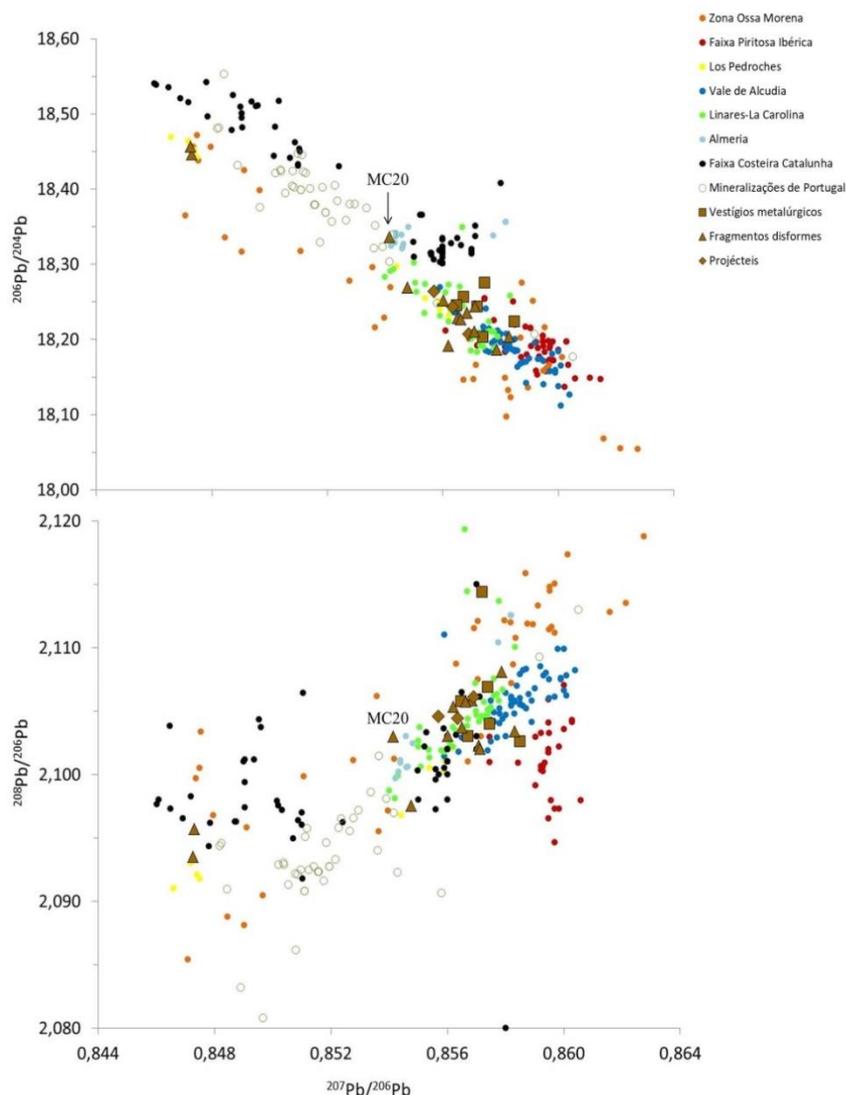
A Figura 5.43 exibe uma distribuição das razões isotópicas bastante heterogênea, indicando a existência de grupos distintos, possível associados ao movimento das legiões romanas ocorrido durante o Período Republicano, e, conseqüentemente, indiciando a exploração de diferentes fontes de mineralização com idades geológicas diferentes, nos pontos de estacionamento dessas legiões. Contudo, evidencia-se um grupo de três amostras constituído por um projectil de chumbo, eventualmente resultante da reciclagem de sucata de chumbo contendo solda de Sn (0,07 mg kg<sup>-1</sup>, Tabela II.11, Anexo II) e dois fragmentos disformes, provavelmente de chumbo não reciclado, caracterizado pelas seguintes razões isotópicas: <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 18,446 – 18,469; <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 0,847; e <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 2,093 – 2,096. Os restantes artefactos, incluindo a maioria dos projecteis e dos fragmentos disformes, e todos os vestígios de produção metalúrgica, são caracterizados por variações significativas de razões isotópicas: <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 18,187 – 18,360; <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 0,852 – 0,858; e <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 2,097 – 2,114.

De modo similar ao realizado nos estudos anteriores tentou-se estabelecer uma relação entre as razões isotópicas do Pb determinadas para os diversos artefactos de chumbo, do Monte dos Castelinhos, com a assinatura isotópica do Pb dos distritos mineiros de diversas regiões da Península Ibérica, previamente referenciados no subcapítulo de *Conimbriga* (Figura 5.44).



**Figura 5.44.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos com os minérios provenientes de diversas regiões da Península Ibérica.

A Figura 5.44 permite verificar que as distribuições isotópicas dos minérios de Cartagena-Mazarrón, Bacia Basco-Cantábrica, Zona Astúrico-Occidental Leonesa e a maior parte de Almeria se diferenciam da distribuição isotópica do Pb obtida para os artefactos de chumbo em análise. Consequentemente, os campos isotópicos do Pb pertencentes a estes minérios foram excluídos e a Figura 5.45 é representada com os restantes minérios que caracterizam a Península Ibérica, bem como somente as amostras consideradas não recicladas com solda de Sn ( $\text{Sn} \leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

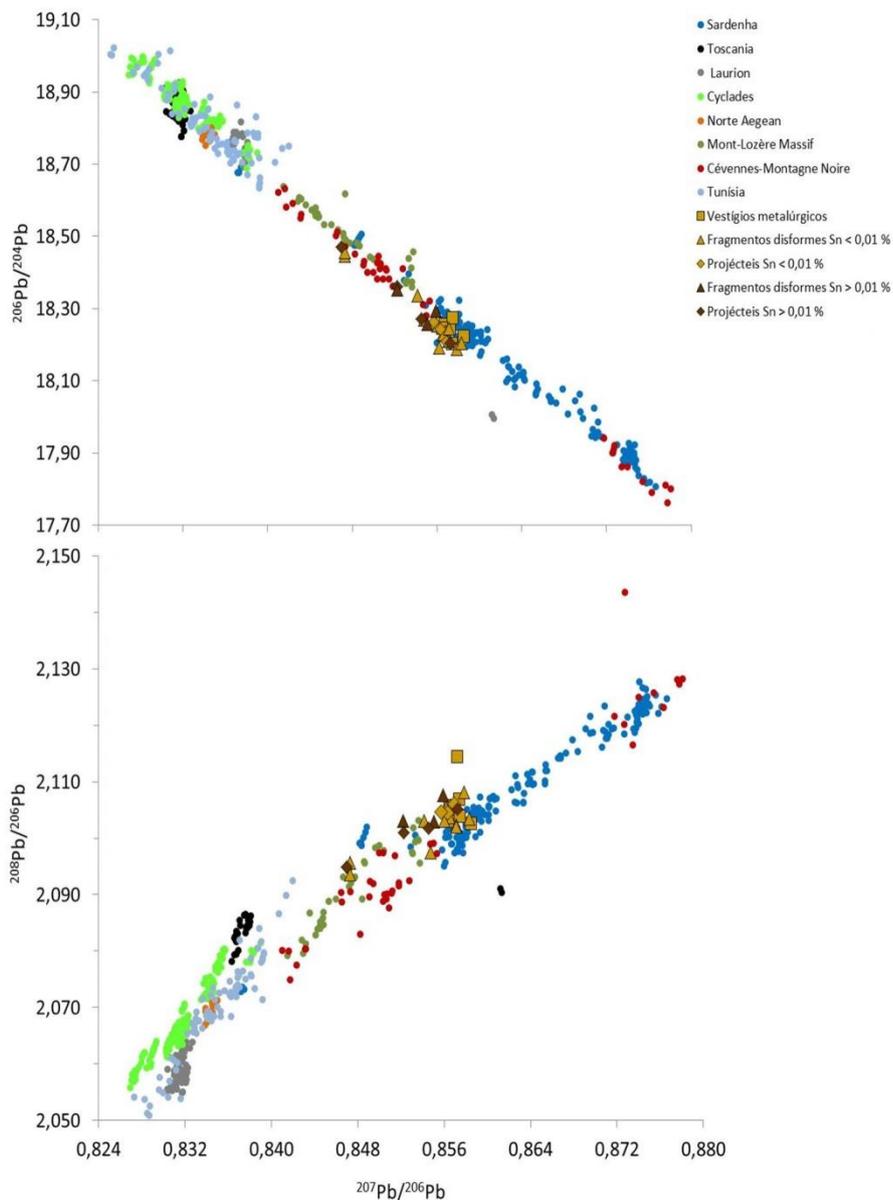


**Figura 5.45.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os diversos artefactos de chumbo não reciclado ( $\text{Sn} \leq 0,01\%$ ), do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos com os minérios provenientes da Serra Morena, da Faixa Piritosa Ibérica, Catalunha e Portugal.

As razões isotópicas das amostras que caracterizam o grupo formado pelos dois fragmentos disformes sobrepõem-se às dos minérios provenientes das minas de Los Pedroches e da Zona da Ossa Morena, em particular da ZOM, onde existem minérios de Pb-Cu [TORNOS & CHIARADIA, 2004], o que poderá explicar os teores elevados de Cu determinados (MC10 0,14 % e MC21 0,11 %, Tabela II.11, Anexo II). As amostras restantes, manufacturadas com chumbo não reciclado, apresentam uma distribuição isotópica diversa que se assemelha com as fontes de mineralização provenientes das minas de galena da Serra Morena e Zona da Ossa Morena [TORNOS & CHIARADIA, 2004] e da Faixa Costeira da Catalunha caracterizada por minérios de galena empobrecidos em Ag [MONTERO-RUIZ et al., 2008, 2009a]. Os vestígios metalúrgicos e as *glandes plumbeae* podem ser distinguidos em dois conjuntos: um conjunto que coincide com o campo isotópico do Pb das minas do Vale da Alcudia,

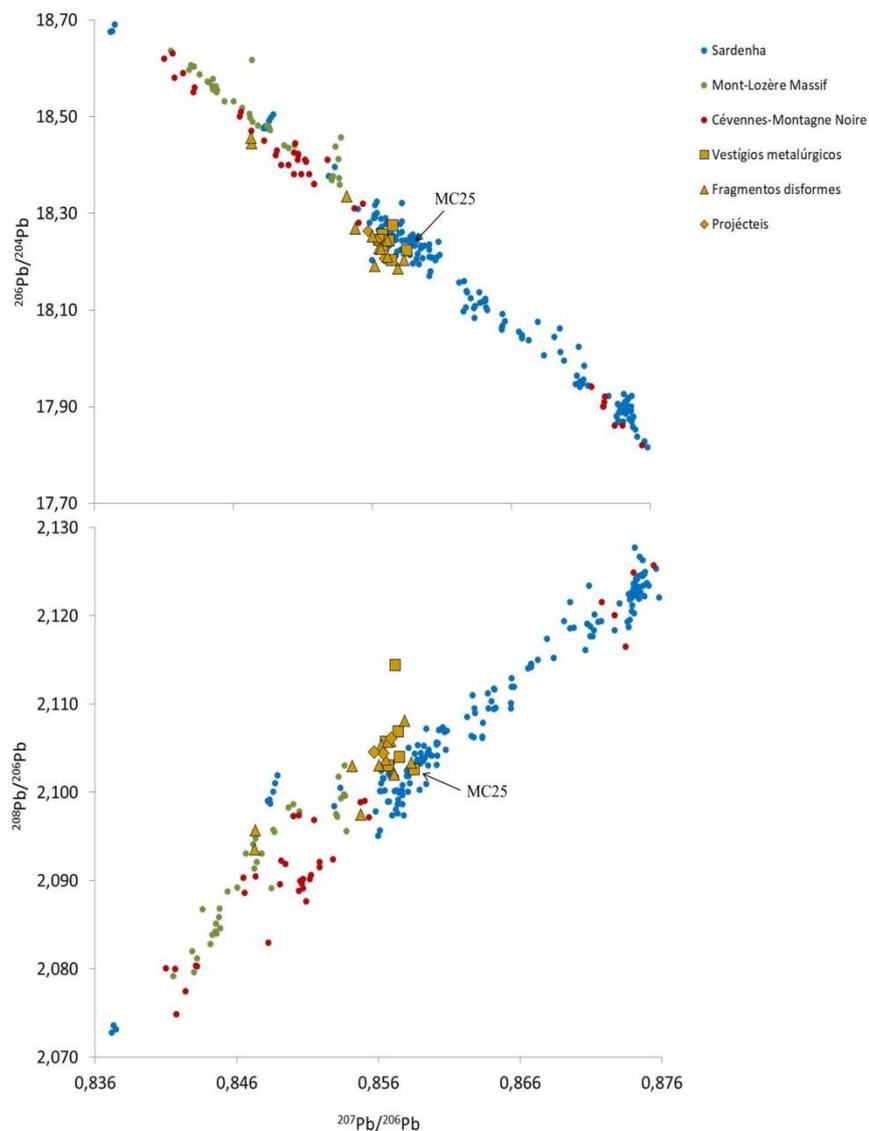
Linares-La Carolina, Los Pedroches e Faixa Costeira da Catalunha; e o outro que se assemelha a uma mistura de chumbo proveniente destas regiões mineiras. A amostra MC20, referente a um fragmento disforme, tem a particularidade de apresentar uma razão isotópica que se assemelha a um dos campos isotópicos que caracterizam os minérios de Almeria e das mineralizações portuguesas sugerindo, eventualmente, uma mistura destes minérios. Contudo, os artefactos de chumbo com baixo teor de Ag e elevado de Cu (MC18, MC26, MC28, MC29) resultam provavelmente da redução do litargírio. As razões isotópicas de Pb obtidas para estes artefactos podem ter resultado de uma mistura de chumbo proveniente da Faixa Piritosa Ibérica com o dos distritos de mineralização mencionados anteriormente.

Importa salientar que por se tratar de artefactos, cuja cronologia corresponde ao período Tardo-Republicano, podem ter sido transportados durante a expansão romana no ocidente. Assim, a distribuição das razões isotópicas do Pb destes artefactos foram também comparadas com a assinatura isotópica do Pb que caracteriza as principais regiões do Mediterrâneo (Figura 5.44), eventualmente pontos de passagem das legiões romanas.



**Figura 5.46.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os diversos artefactos de chumbo do sítio arqueológico do Monte dos Castelinho com os minérios de chumbo existentes em algumas regiões do Mediterrâneo.

A distribuição das razões isotópica do Pb dos diversos artefactos do Monte dos Castelinhos encontra-se bem diferenciada da assinatura isotópica do Pb que caracteriza os minérios de chumbo provenientes das minas das Ilhas Gregas, Toscana e Tunísia. No entanto, os artefactos de chumbo não reciclados ( $\text{Sn} \leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) apresentam razões de isótopos do Pb que aparentam coincidir com os minérios do Sul de França (*Gallia Narbonensis*) e da Sardenha (Figura 5.47).



**Figura 5.47.** Comparação da distribuição das razões isotópicas do Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) para os projécteis de chumbo não reciclados ( $\text{Sn} \leq 0,01\%$ ) do sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos com a dos minérios de chumbo provenientes da França e Sardenha.

Outra possível origem do chumbo utilizado na manufactura destes artefactos seria a Sardenha, que desempenhou um importante papel nas rotas de comercialização na região do Mediterrâneo [RENZI *et al.*, 2009]. Contudo, o campo isotópico do Pb sobrepõe-se parcialmente ao dos distritos de mineralização da Serra Morena.

As razões dos isótopos do Pb pertencentes ao grupo dos dois fragmentos disformes são de difícil leitura, tendo razões isotópicas do Pb desviadas da linha de mistura definida pela assinatura que caracteriza os minérios de chumbo da Sardenha e Sul de França (Mont-Lozère Massif ou Cévennes-Montagne Noir).

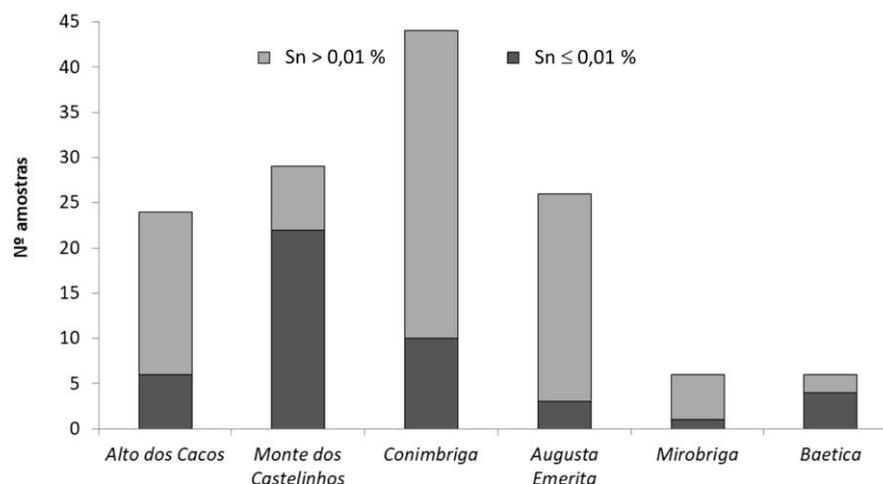
Comparando as Figuras 5.45 e 5.47, as distribuições das razões isotópicas dos restantes artefactos analisados evidenciam uma elevada sobreposição aos campos isotópicos dos minérios provenientes dos distritos de mineralização da Península Ibérica, mencionados previamente. Por outras palavras, as razões isotópicas do Pb deste conjunto de amostras encontram-se ligeiramente desviadas do campo isotópico do Pb da Sardenha. Excepção é a amostra MC25 que sugere ter sido manufacturada a partir de chumbo proveniente dos minérios da Sardenha, que também é comparável ao campo isotópico do Pb do distrito mineiro da Serra Morena.

Este conjunto de artefactos de chumbo, descoberto no sítio arqueológico do Monte dos Castelinhos, destaca-se pela identificação de vestígios de produção metalúrgica e de fragmentos disformes sugerindo a existência de uma oficina metalúrgica neste sítio. Para além disso, a hipótese da origem do chumbo ser provavelmente da Península Ibérica é apoiada pela elevada semelhança da distribuição das razões isotópicas do Pb dos artefactos com o campo isotópico dos minérios provenientes destas regiões mineiras.

### 5.3 Análise estatística multivariada

Ao longo deste trabalho tentou-se investigar as técnicas metalúrgicas utilizadas na produção do chumbo, bem como as possíveis rotas de circulação durante a Época Romana. Para isso, recorreu-se à caracterização elementar e isotópica do Pb de colecções de artefactos de chumbo romanos, sobretudo provenientes de contextos militares localizados na *Hispania Ulterior*, datados do Período Tardo-Republicano, e de canalizações de sistemas hidráulicos de diferentes urbes da *Lusitania*, de cronologia Imperial.

No total foram analisadas 135 amostras, sendo que 53 são referentes ao Período Republicano, constituídos por 24 artefactos de chumbo recuperados no Alto dos Cacos e 29 no Monte dos Castelinhos, e 82 atribuídos ao Império Romano, compreendendo 44 amostras de canalizações de chumbo provenientes de *Conimbriga*, 26 de *Augusta Emerita*, seis de *Mirobriga*, três de *Arucci/Turobriga*, uma de Fuente Seca e duas de Cortalago. Para cada sítio arqueológico foi possível diferenciar um conjunto de amostras de chumbo não reciclado ( $\text{Sn} \leq 0,01 \%$ ), e um outro evidenciando a reciclagem de sucata de chumbo com solda de estanho ( $\text{Sn} > 0,01 \%$ ), como ilustra a Figura 5.48.



**Figura 5.48.** Representação gráfica da distribuição do teor de Sn  $\leq 0,01\%$  e Sn  $> 0,01\%$  determinado nos diversos artefactos de chumbo provenientes dos sítios arqueológicos de Alto dos Cacos, Monte dos Castelinhos, Conimbriga, Augusta Emerita, Mirobriga, Baetica.

Assim, das amostras analisadas, 89 encontram-se enriquecidas em Sn, indicando o uso da reciclagem de sucata de chumbo contendo solda de estanho, das quais 25 são de cronologia Tardo-Republicana e 64 pertencem ao corpo das canalizações de chumbo de sistemas hidráulicos de Época Imperial. As restantes 46 amostras foram, eventualmente, manufacturadas com chumbo não reciclado (Sn  $\leq 0,01\%$ ). Este conjunto é formado por seis projecteis de funda encontrados no Alto dos Cacos, 22 artefactos de chumbo do Monte dos Castelinhos e 10 canalizações de chumbo provenientes de Conimbriga, três de Augusta Emerita, uma de Mirobriga e quatro da Baetica. A maior percentagem de artefactos manufacturados com chumbo reciclado é evidenciada para o conjunto de amostras de Época Imperial.

Dada a grande variabilidade na composição química e isotópica, e tendo em conta que, não é possível atribuir a origem de matérias-primas às amostras que indicam reciclagem, discutiremos, em seguida, os resultados da composição elementar das 46 amostras “não recicladas”, recorrendo também a métodos de análise estatística multivariada.

Na tabela seguinte (Tabela 5.2) apresentam-se os valores médios das variações da composição elementar obtidos na análise dos artefactos (provavelmente não reciclados) para cada um dos sítios arqueológicos. É de salientar que os artefactos de chumbo não reciclado estão sobretudo associados ao Período Tardo-Republicano.

**Tabela 5.2.** Valores médios em  $\text{mg kg}^{-1}$  ( $\pm$  desvio padrão) da composição dos diferentes elementos identificados nos 46 chumbos com teores de Sn  $\leq 0,01$  % dos sítios arqueológicos estudados.

Sítios arqueológicos	Total amostras	Ag	As	Bi	Cu	Ni	Sb
<i>Conimbriga</i>	10	133 ( $\pm 83$ )	125 ( $\pm 276$ )	11 ( $\pm 15$ )	906 ( $\pm 736$ )	45 ( $\pm 61$ )	1734 ( $\pm 946$ )
<i>Augusta Emerita</i>	3	101 ( $\pm 43$ )	165 ( $\pm 280$ )	15 ( $\pm 5$ )	732 ( $\pm 406$ )	8 ( $\pm 3$ )	1182 ( $\pm 661$ )
<i>Mirobriga</i>	1	153	50	976	1021	10	3527
<i>Baetica</i>	4	180 ( $\pm 106$ )	323 ( $\pm 374$ )	91 ( $\pm 40$ )	513 ( $\pm 256$ )	15 ( $\pm 28$ )	2838 ( $\pm 1693$ )
Alto dos Cacos	6	42 ( $\pm 32$ )	2 ( $\pm 1$ )	55 ( $\pm 13$ )	948 ( $\pm 224$ )	18 ( $\pm 18$ )	45 ( $\pm 60$ )
Monte dos Castelinhos	22	115 ( $\pm 64$ )	1 ( $\pm 1$ )	99 ( $\pm 91$ )	988 ( $\pm 359$ )	9 ( $\pm 5$ )	75 ( $\pm 115$ )

Os resultados obtidos demonstram que a variabilidade de concentrações determinadas nos diversos artefactos de chumbo estudados do Alto dos Cacos, Monte dos Castelinhos, *Conimbriga*, *Augusta Emerita*, *Mirobriga* e *Baetica* apontam para o uso de chumbo obtido a partir de minérios ou matérias-primas, de composições diversas, durante a Época Romana. Contudo, os artefactos associados ao Período Tardo-Republicano apresentam teores de As e de Sb muito inferiores e de Ag geralmente menos elevados comparativamente aos do chumbo utilizado nas canalizações dos sistemas hidráulicos edificados durante o Império Romano.

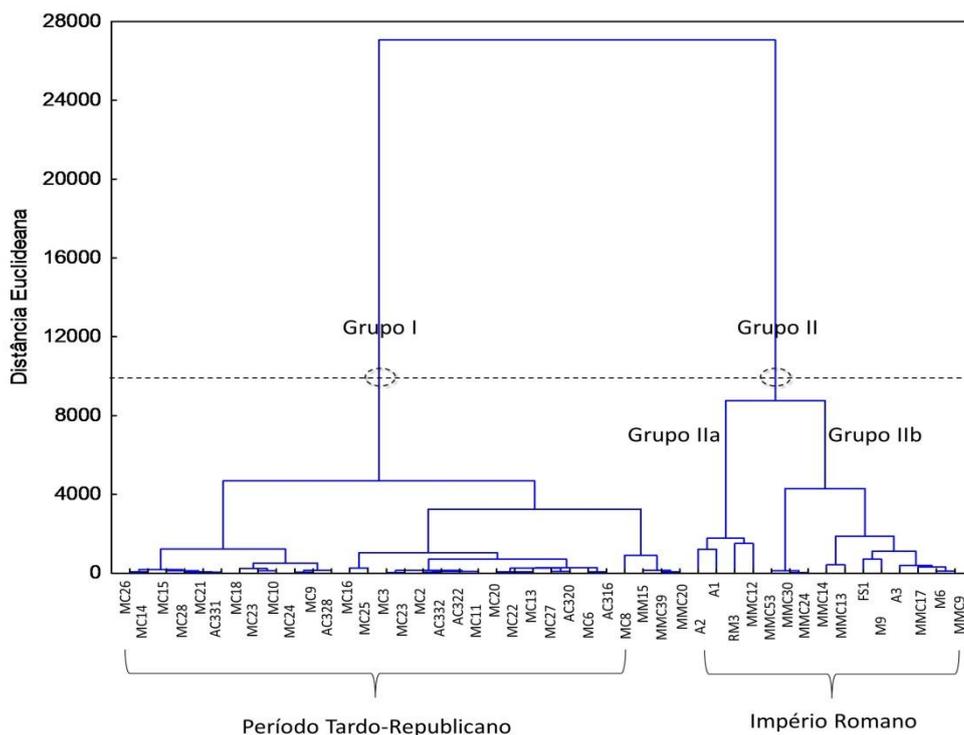
De modo a poder extrair informação mais relevante e fundamentar as hipóteses consideradas, fez-se uma aproximação quimiométrica através da análise estatística multivariada. Realizou-se, assim, um tratamento estatístico através da análise factorial, considerando as seis variáveis Ag, As, Bi, Cu, Ni e Sb. A análise factorial referente à distribuição elementar obtida para as 46 amostras, gera três factores que reportam 83 % da variância total dos resultados obtidos (Tabela 5.3).

**Tabela 5.3.** Factores *loadings* extraídos da análise dos componentes principais aplicados aos teores de Ag, As, Bi, Cu, Ni e Sb nos 46 artefactos de chumbo estudados (rotação de factores: *Varimax normalized*, negrito: factores considerados com valor absoluto > 0,7).

Variável	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Ag	<b>0,810</b>	0,009	0,014
As	<b>0,891</b>	0,201	-0,101
Bi	0,063	-0,059	<b>0,988</b>
Cu	-0,148	<b>0,931</b>	0,018
Ni	0,456	<b>0,758</b>	-0,159
Sb	<b>0,861</b>	-0,048	0,212
Variância explicada	42 %	25 %	16%

Verifica-se assim que o Factor 1 está directamente relacionado com a distribuição dos teores Ag, As e Sb, o Factor 2 correlaciona-se com a distribuição dos teores Cu e Ni e o Factor 3 com o teor de Bi, associando a cada um dos factores matérias-primas diferenciadas. O F1 representa os artefactos de chumbo que se evidenciam pelas concentrações mais elevadas de Ag, As e Sb, sugerindo o uso de chumbo manufacturado a partir de minérios de galena não argentíferas. O F2 relaciona-se com os artefactos de chumbo contendo concentrações elevadas de Cu e associados a teores elevados em Ni. Uma vez que os minérios de galena não contêm em geral o Ni, o F2 diferencia o uso de matéria-prima na produção de chumbo primário provavelmente proveniente de complexos polimetálicos, jarosites argentíferas e plumbojarosites. O F3 está associado aos elevados teores de Bi nos artefactos, sugerindo o uso de matérias-primas enriquecidas em Bi, provavelmente um chumbo proveniente de minérios de galena.

A análise grupal permitiu identificar grupos com características semelhantes, a partir da matriz de dados dos 46 artefactos de chumbo não reciclado com as variáveis Ag, As, Bi, Cu, Ni e Sb, como se ilustra na Figura 5.49.



**Figura 5.49.** Dendrograma da análise hierárquica de grupos para as variáveis de Ag, As, Bi, Cu, Ni e Sb dos 46 artefactos de chumbo romano, considerados não reciclados (Método de Ward).

O dendrograma agrupou as amostras com características semelhantes, diferenciando-se em dois grandes grupos (Grupo I e Grupo II) constituídos pelos artefactos de chumbo datados do Período Tardo-Republicano e pelas canalizações do Império Romano, respectivamente. O Grupo I é então caracterizado por artefactos de chumbo com os mais baixos teores de Sb, desde o não detectado até 0,05 %. Neste conjunto de artefactos, o teor de As é não detectado em todas as amostras, à excepção da MC16 (7,07 mg kg<sup>-1</sup>). A concentração de Ag varia entre 11 – 329 mg kg<sup>-1</sup>, e os teores de Bi, Cu e Ni são bastante variáveis. Este grupo é constituído por todas as amostras referentes ao Período Tardo-Republicano descobertas no Alto dos Cacos (AC316, AC320, AC322, AC332, AC328, AC331) e Monte dos Castelinhos (MC2, MC3, MC6, MC8, MC11, MC13, MC14, MC15, MC16, MC18, MC20 – MC29). Deste grupo fazem também parte as amostras das canalizações de chumbo MMC20, MMC39 pertencentes à Casa de Repuxos de *Conimbriga* e MM15 de *Augusta Emerita*. Estas amostras sugerem o uso de uma matéria-prima, empobrecida em Sb e também em As, utilizada na obtenção do chumbo a partir da redução de minérios de galena. Assim, a dissimilaridade entre o Grupo I e o Grupo II foi feita com base nas concentrações de As e Sb, verificando-se que no Período Tardo-Republicano, os teores desses elementos são inferiores aos determinados para as amostras de cronologia Imperial.

O grupo II é representado pelas amostras de chumbo colhidas nas canalizações de chumbo, de cronologia Imperial, evidenciando os teores mais elevados de Ag, As e Sb, subdividindo-se em dois grandes subgrupos:

Grupo IIa – constituído pelas canalizações de chumbo contendo os teores mais elevados de Sb, a variar de 0,35 % a 0,48 % e As entre 50 e 903 mg kg<sup>-1</sup>. Os teores de Ag (153 – 346 mg kg<sup>-1</sup>) são também os mais elevados. Verifica-se, contudo, que as concentrações de Cu, Ni e Bi são muito variáveis. Neste grupo estão incluídas duas das canalizações de *Arucchi/Turobriga* A1 e A2 e a das Termas do Sul de *Conimbriga* MMC12 e a das Termas Este de *Mirobriga* RM3. Os resultados obtidos indicam o uso de um chumbo proveniente de uma matéria-prima enriquecida em Sb, mas também em Ag e As, sugerindo a obtenção do chumbo a partir da redução de minérios de galena (enriquecidos em As e Sb);

Grupo IIb – caracterizado pelas canalizações de chumbo com teores de Sb a variar entre 0,12 % e 0,24 %, e concentrações variáveis de Ag, As, Bi e Cu. Deste grupo fazem parte as canalizações de chumbo de *Conimbriga* do Aqueduto (MMC9, MMC13, MMC14 e MC17), as da Casa dos Repuxos (MMC24 e MMC30), e a descontextualizada (MMC53). Para além destas incluem-se ainda as duas amostras de *Augusta Emerita* (M6 e M9), a de *Arucchi/Turobriga* (A3) e a de Fuente Seca (FS1). Neste grupo é ainda possível diferenciar um conjunto de amostras obtidas a partir do litargírio (Aqueduto, *Augusta Emerita*, *Arucchi/Turobriga* e Fuente Seca) e de um outro com amostras resultantes de minérios de galena (Casa dos Repuxos e descontextualizada).

A análise estatística multivariada com base nos teores dos elementos químicos dos artefactos de chumbo permitiu distinguir amostras manufacturados com diferentes matérias-primas: minérios de galena, de composição variável; e complexos polimetálicos contendo Cu. Para além disso, foi ainda possível identificar sub-grupos associados a diferentes cronologias, nomeadamente diferenciando artefactos (matérias-primas) do Período Tardo-Republicano de outros atribuíveis ao Período Imperial.

## 5.4 Técnicas de união das canalizações

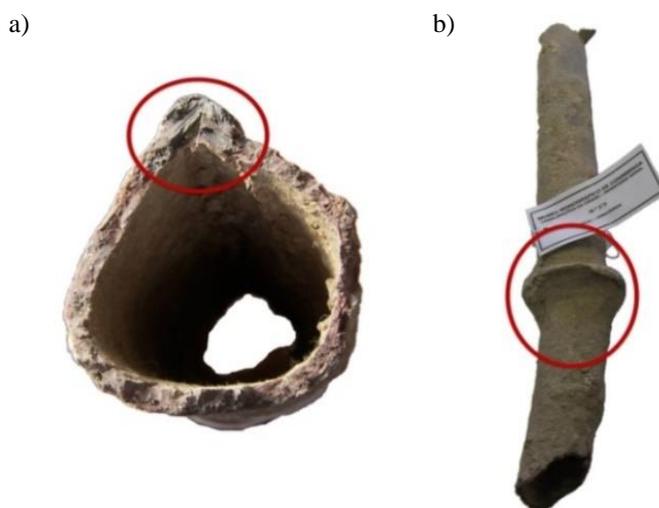
No seguimento da investigação sobre a manufactura das canalizações de chumbo utilizadas pelos romanos na construção dos sistemas de distribuição de água procedeu-se à amostragem e análise das junções/uniões existentes nessas canalizações. As junções observadas em *Conimbriga*, *Augusta Emerita*, *Mirobriga*, *Arucci/Turobriga*, *Fuente Seca* e *Cortalago* correspondem a dois tipos: união longitudinal (U.L.), quando se unem (e se impermeabilizam) os extremos da folha de chumbo enrolada em volta de um cilindro formando um tubo, e união entre canalizações (U.C.), quando se trata de ligar dois tubos, mesmo que sejam de diferentes diâmetros. A análise da composição foi realizada por micro-EDXRF e determinaram-se os seguintes elementos químicos: Cu, Pb, Sb e Sn. Sempre que possível, e de modo a melhor perceber o processo de manufactura das canalizações e técnicas de união, compararam-se os valores obtidos para o cano e para a respectiva união.

Além destas determinações, procedeu-se ao mapeamento da distribuição elementar por micro-PIXE em algumas das amostras de junção das canalizações de chumbo colhidas no Museu Monográfico e Ruínas de *Conimbriga*.

### 5.4.1 Micro-EDXRF

#### *Conimbriga*

Das *fistulae plumbeae aquariae* pertencentes à Casa dos Repuxos de *Conimbriga* foram colhidas nove amostras que incluíam os dois tipos de junções. Sete das amostras correspondem às uniões longitudinais, enquanto as duas restantes correspondem à união entre duas canalizações, como se exemplifica na Figura 5.50.



**Figura 5.50.** Exemplo dos dois tipos de união estudadas das *fistulae plumbeae aquariae* de *Conimbriga*: a) União longitudinal e b) União entre duas canalizações.

Na Tabela 5.4 encontram-se os valores médios e respectivos desvios padrão obtidos para a composição elementar em Cu, Pb, Sb e Sn, obtidos por micro-EDXRF para as uniões, bem como os resultados obtidos para o corpo das canalizações, obtidos por ICP-QMS.

**Tabela 5.4.** Resultados obtidos por análise de micro-EDXRF nas junções utilizadas nas *fistulae plumbeae aquariae* de *Conimbriga* (U.L. – união longitudinal; U.C. – união entre duas canalizações; %  $\pm$  desvio padrão; n.d. – não detectado) e por ICP-QMS na respectiva canalização.

Referência laboratorial	Tipo	Pb (%)	Sn (%)	Sb (%)	Cu (%)
MMC10	Canalização	99,7	0,11	0,04	0,11
MMC11	U.L.	98,5 $\pm$ 0,1	0,90 $\pm$ 0,22	0,62 $\pm$ 0,05	0,07 $\pm$ 0,01
MMC26c	Canalização	99,2	0,72	0,03	0,06
MMC26ja	U.L.	30,9 $\pm$ 1,2	68,7 $\pm$ 1,2	n.d.	0,06 $\pm$ 0,01
MMC26jb	U.L.	97,2 $\pm$ 1,7	2,70 $\pm$ 0,84	2,09 $\pm$ 0,30	0,15 $\pm$ 0,01
MMC35	Canalização	99,4	0,32	0,19	0,06
MMC36	U.L.	98,2 $\pm$ 0,5	1,06 $\pm$ 0,32	0,70 $\pm$ 0,15	0,07 $\pm$ 0,01
MMC40	Canalização	99,7	0,10	0,17	0,03
MMC41	U.L.	98,5 $\pm$ 0,2	0,47 $\pm$ 0,17	1,03 $\pm$ 0,25	0,05 $\pm$ 0,03
MMC42	Canalização	99,2	0,42	0,22	0,08
MMC43	U.L.	98,4 $\pm$ 0,3	0,81 $\pm$ 0,20	0,74 $\pm$ 0,14	0,07 $\pm$ 0,03
MMC44	Canalização	99,3	0,39	0,24	0,02
MMC45	U.L.	98,2 $\pm$ 0,4	0,70 $\pm$ 0,08	1,08 $\pm$ 0,45	0,05 $\pm$ 0,01
MMC47	Canalização	99,7	0,74	0,10	0,16
MMC48	U.L.	97,0 $\pm$ 0,30	2,53 $\pm$ 0,16	n.d.	0,17 $\pm$ 0,02
MMC49	Canalização	99,4	0,02	0,35	0,11
MMC50	U.C.	35,9 $\pm$ 3,8	64,1 $\pm$ 3,9	n.d.	0,07 $\pm$ 0,04
MMC51a	U.C.	97,3 $\pm$ 0,2	n.d.	2,35 $\pm$ 0,21	0,36 $\pm$ 0,22
MMC51b	U.C.	96,6 $\pm$ 1,1	1,18 $\pm$ 0,73	2,03 $\pm$ 0,40	0,14 $\pm$ 0,02

Nas uniões pertencentes às canalizações de chumbo da Casa dos Repuxos, observa-se um enriquecimento dos teores de Sn, quer nas uniões longitudinais, quer nas uniões entre duas canalizações. Contudo, deste conjunto de amostras destacam-se duas junções: a união longitudinal MMC26ja e a união entre duas canalizações MMC50 onde foram determinados teores de 68,7% e 64,1% de Sn, respectivamente. Estas composições indiciam a utilização de uma solda constituída por uma liga de Sn-Pb com, aproximadamente, duas partes de Sn e uma parte de Pb (2:1). Como mencionado na literatura clássica, por Plínio, este tipo de solda era muito utilizado em trabalho delicado, como na estatuária, enquanto as soldas mais comuns tinham uma proporção 1:1 e a utilizada

pelos *plumbarius*, na manufatura das canalizações, uma proporção 1:2 [HEALY, 1978]. Em outros estudos demonstrou-se que os romanos também faziam a união das canalizações de chumbo com soldas com teores de 5 % ou de 25 % de Sn, bem como reaproveitando o próprio chumbo metálico [WITTENBACH & SCHUBIGER, 1978]. Este reaproveitamento parece acontecer na maior parte das junções das canalizações de Conimbriga analisadas, onde se observa um enriquecimento em Sn e Sb em relação aos teores existentes no corpo das canalizações respectivas, o que sugere a utilização de um chumbo mais impuro que o utilizado nas tubagens e, com certeza, resultante da reciclagem de sucata deste metal.

Por outro lado, na investigação realizada por PAPAZZO (1994), para determinar a composição da liga *tertiarium* (composta por Pb-Sn na proporção de 2:1), mencionada por Plínio, esta proporção foi verificada apenas em algumas zonas da união longitudinal, o que podia ser explicado pela oxidação do Sn e, principalmente, pela difusão da solda no chumbo da canalização conduzindo a uma diminuição dos valores de Sn. Na amostra MMC26j é possível identificar duas áreas (MMC26ja e MMC26jb) distintas na zona de união (Figura 5.51), onde se pode verificar uma acentuada diferença nas concentrações de Sn (Tabela 5.4). Na amostra MMC26ja determinou-se um valor de Sn na ordem dos 68,7%, enquanto na MMC26jb se obteve 2,70%. Este fenómeno pode ser explicado pelo arrefecimento da solda enriquecida em Sn, em que ocorre alguma difusão do Sn para o chumbo metálico da canalização. Na Figura 5.52 é ainda possível visualizar as diferentes tonalidades do metal correspondente ao cano e à solda, sugerindo uma adição de solda enriquecida em Sn durante a manufatura da união longitudinal ou de um reforço dessa união durante a sua manufatura ou posterior reparação ou manutenção.

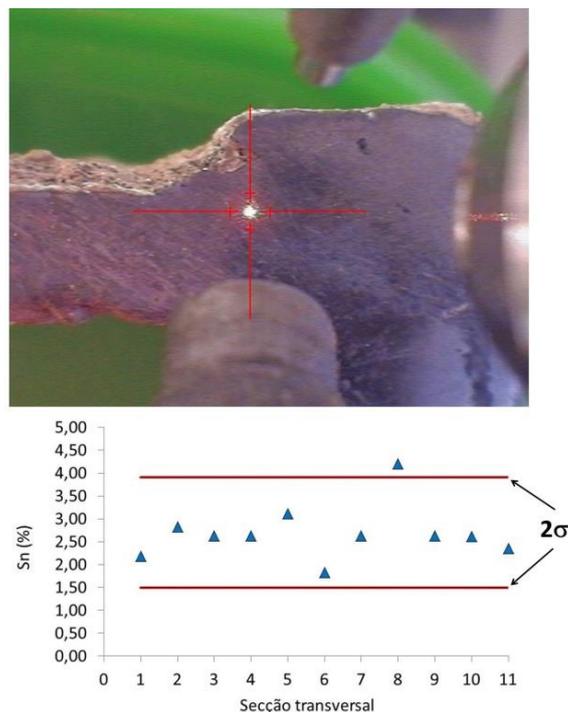


**Figura 5.51.** Detalhe do fragmento do corpo da *fistulae plumbeae aquariae* com as áreas distintas da união longitudinal com solda enriquecida em Sn (MMC26a) e chumbo metálico (MMC26b).

Na amostra MMC51 (a e b) é possível identificar duas áreas distintas, uma com a concentração de Sn 1,18% e outra onde não foi detectada a presença deste elemento sugerindo uma heterogeneidade da composição elementar da junção, assim como acontece em algumas junções referidas por PAPAZZO no seu trabalho (PAPAZZO, 1994).

Em resumo, poderá afirmar-se que os resultados indicam que a matéria-prima utilizada no corpo da canalização é diferente da utilizada na manufatura das uniões. Esta inferência está de acordo com o referido por alguns autores, segundo os quais seria vulgar que no processo de fundição das folhas de chumbo para a manufatura das tubagens o uso de misturas de sucata de chumbo, enriquecido com solda de Sn, com lingotes de chumbo [WITTENBACH & SCHUBIGER, 1978], possivelmente associado a motivos económicos [KAHANOV *et al.*, 2015], enquanto essas sucatas seriam utilizadas nas junções.

Com base nos resultados obtidos para os teores de Sn e no intuito de estudar mais profundamente o processo de união das canalizações analisou-se por micro-EDXRF o perfil de uma secção transversal da amostra MMC48. Na Figura 5.52 está representada essa análise ao longo do perfil em causa.



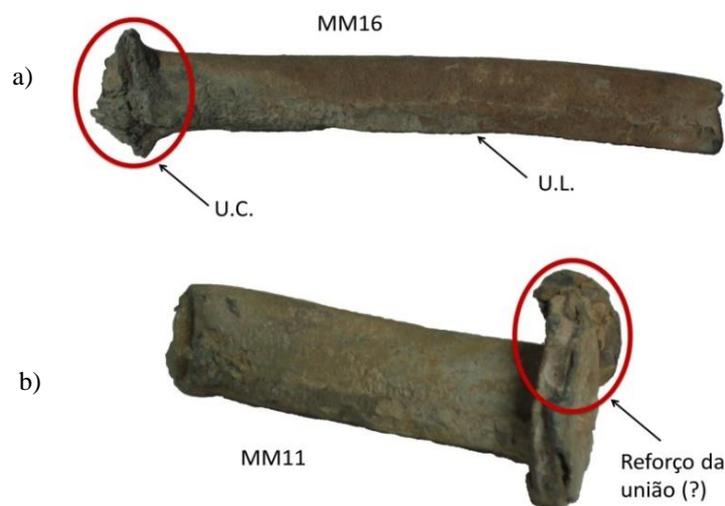
**Figura 5.52.** Representação gráfica do perfil obtido por micro-EDXRF da variação dos teores de Sn ao longo de um corte da secção transversal do corpo da canalização (MMC47) e da junção (MMC48). Os limites definidos representam  $2\sigma$  do valor médio (2,70 %) resultante das várias medições.

Os resultados obtidos nos diferentes pontos definidos ao longo do perfil evidenciam uma pequena variação, aparentemente não significativa, da concentração de Sn. No corpo da canalização

(MMC47), os teores de Sn variam entre 2,19 % e 3,12 %, verificando-se um enriquecimento da região do corpo mais afastada ( $0,74 \text{ mg kg}^{-1}$ , Tabela 5.3) para a região mais perto da união. Na área considerada como pertencente à união longitudinal (MMC48), a gama de concentrações de Sn é entre 2,59 % e 4,21 %. O valor pontual 1,83 % encontra-se no limite entre o corpo da canalização e o início da respectiva união. Este enriquecimento do teor de Sn na união utilizada na manufactura desta canalização sugere a utilização de diferentes matérias-primas, possivelmente uma mistura do chumbo do corpo da canalização com sucata de chumbo contendo solda de Sn.

### *Augusta Emerita*

Um conjunto de cinco fragmentos de junções foi recolhido nas *fistulae plumbeae aquariae* de Mérida depositadas nas reservas do Consórcio da Cidade Monumental de Mérida (1) e no Museu Nacional de Arte Romana de Mérida (4), e analisado por micro-EDXRF. Neste conjunto salienta-se que as junções das canalizações encontram-se com as estruturas bem definidas; contudo, algumas canalizações encontravam-se corroídas, não sendo possível recolher amostras das junções, e outras como MM16 evidenciavam uma corrosão intergranular em estado avançado. Da amostragem realizada, três junções representam a união entre duas canalizações, uma junção representa a união longitudinal e uma junção, um reforço da canalização, como se ilustra na Figura 5.53.



**Figura 5.53.** Exemplos de junções de *fistulae plumbeae aquariae* de *Augusta Emerita*: a) união longitudinal (U.L.) e união entre duas canalizações (U.C.); b) reforço da união (?).

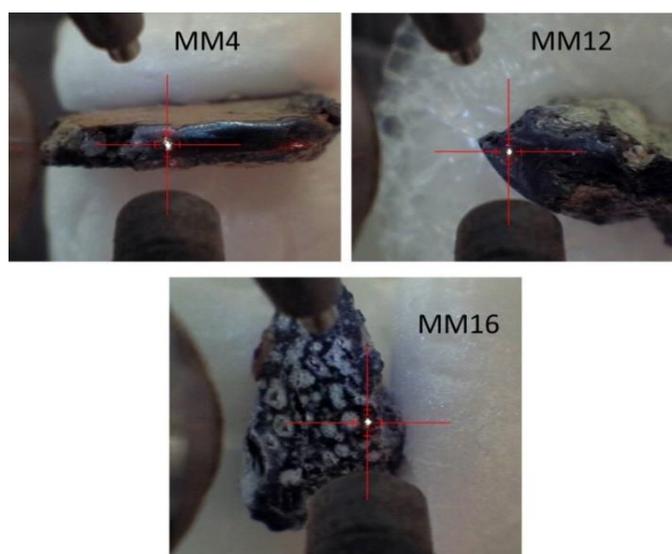
Na recolha destas amostras de *Augusta Emerita* não foi possível fazer a amostragem das uniões e dos respectivos corpos de canalização.

Os valores médios obtidos da composição elementar (Cu, Pb, Sb e Sn) destas junções encontram-se na Tabela 5.5, bem como os respectivos desvios padrão.

**Tabela 5.5.** Resultados obtidos por análise de micro-EDXRF das diferentes junções utilizadas nas *fistulae plumbeae aquariae* de *Augusta Emerita* (%  $\pm$  desvio padrão; n.d. – não detectado; \*amostra com corrosão intergranular).

Referência laboratorial	Tipo	Pb (%)	Sn (%)	Sb (%)	Cu (%)
M2	U.C.	98,0 $\pm$ 0,5	1,04 $\pm$ 0,27	0,84 $\pm$ 0,27	0,11 $\pm$ 0,05
MM4	U.C.	97,3 $\pm$ 1,8	1,78 $\pm$ 0,08	1,19 $\pm$ 0,71	0,07 $\pm$ 0,01
MM11	Reforço	99,9	n.d.	n.d.	0,06 $\pm$ 0,01
MM12	U.L.	99,9	n.d.	n.d.	0,12 $\pm$ 0,01
MM16*	U.C.	79,5 $\pm$ 0,05	20,4 $\pm$ 0,05	n.d.	0,09 $\pm$ 0,03

Todas as amostras de junções estudadas de *Augusta Emerita* têm o chumbo como elemento maioritário (valor médio 98,8%) e impurezas de Cu ( $\leq$  0,12 %). Duas das junções (M2 e MM4) das *fistulae plumbeae aquariae* apresentam valores de Sn 1,04 % e 1,78 % e de Sb 0,84 % e 1,19 % como elementos menores, e em duas junções (MM11 e MM12) não é detectado a presença destes dois elementos. A amostra MM16 identificada como uma união entre duas canalizações, apresenta um teor de Pb de 79,5 % e de Sn de 20,4 %. No entanto, esta amostra (Figura 5.54) encontra-se bastante corroída, atribuindo-se a elevada quantidade de Sn a um enriquecimento deste elemento resultante do processo de corrosão. Assim, o valor obtido é considerado um valor anómalo não se entrando em conta com ele na discussão.



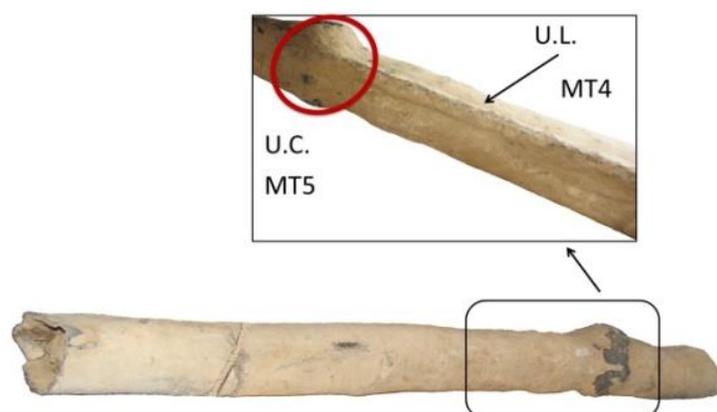
**Figura 5.54.** Representação gráfica das superfícies polidas, a analisar por micro-EDXRF, com diferentes teores de Sn: MM4 (1,78 %); MM12 (n.d.); MM16 (20 % associado ao processo de corrosão).

Na figura anterior observam-se diferenças composicionais entre as duas junções MM4 e MM12, com Sn presente em baixas quantidades na primeira, encontrando-se este elemento ausente na segunda. Estas amostras apresentam, na superfície polida, uma estrutura homogénea do chumbo metálico, enquanto a amostra MM16 apresenta uma superfície irregular e heterogénea, com zonas brancas intercaladas com zonas negras.

Os resultados obtidos, tendo em conta a variação dos teores de Sn nas diferentes uniões, indiciam o uso de chumbo não reciclado, nuns casos, ou reciclado, contendo solda de Sn, noutros, na manufactura destas uniões das *fistulae* de Mérida amostradas.

### ***Mirobriga***

Um conjunto de seis amostras de junções pertencentes a *fistulae plumbeae aquariae* de *Mirobriga* foi analisado por micro-EDXRF. Neste conjunto, uma das amostras foi recolhida *in situ* nas Ruínas, num tanque da *Domus*, e as restantes cinco amostras, pertencentes às Termas, foram amostradas no Museu de Miróbriga. As canalizações de chumbo que foram amostradas encontram-se bastante bem preservadas, com as junções bem definidas, onde se conseguem diferenciar perfeitamente as uniões longitudinais ou entre duas canalizações, como se ilustra na Figura 5.55.



**Figura 5.55.** Exemplo de junções da união longitudinal (U.L) e entre duas (U.C.) *fistulae plumbeae aquariae* recolhidas em *Mirobriga*.

Da amostragem realizada, duas junções correspondem à união entre duas canalizações e quatro correspondem a uniões longitudinais. Na Tabela 5.6 encontram-se os valores médios obtidos para os teores dos elementos Cu, Pb, Sb e Sn e respectivos desvios padrão, bem como os resultados correspondentes ao corpo das canalizações determinados por ICP-QMS.

**Tabela 5.6.** Resultados obtidos por análise de micro-EDXRF do tipo de junções utilizadas nas *fistulae plumbeae aquariae* de *Mirobriga* (união longitudinal – U.L.; união entre duas canalizações – U.C.; %  $\pm$  desvio padrão; n.d. – não detectado) e por ICP-QMS na respectiva canalização.

Referência laboratorial	Tipo	Pb (%)	Sn (%)	Sb (%)	Cu (%)
RM1	Canalização	99,6	0,22	0,09	0,05
RM2	U.L.	98,7 $\pm$ 0,3	0,56 $\pm$ 0,09	0,74 $\pm$ 0,04	0,07 $\pm$ 0,02
MT1	Canalização	99,4	0,37	0,11	0,05
MT2	U.L.	98,5 $\pm$ 0,4	0,78 $\pm$ 0,30	0,83 $\pm$ 0,01	0,11 $\pm$ 0,03
MT3	Canalização	99,2	0,54	0,12	0,06
MT4	U.L.	98,3 $\pm$ 0,2	1,57 $\pm$ 0,2	n.d.	0,10 $\pm$ 0,03
MT5	U.C.	65,8 $\pm$ 9,3	34,2 $\pm$ 9,3	n.d.	0,07 $\pm$ 0,02
MT6	Canalização	99,4	0,40	0,11	0,05
MT7	U.L.	98,7 $\pm$ 0,2	1,13 $\pm$ 0,2	n.d.	0,11 $\pm$ 0,02
MT8	Canalização	99,3	0,42	0,12	0,06
MT9	U.L.	98,7 $\pm$ 0,3	1,17 $\pm$ 0,3	n.d.	0,10 $\pm$ 0,03

Nas canalizações de chumbo estudadas de *Mirobriga*, tal como se observou para as de *Conimbriga*, verifica-se um enriquecimento do teor de Sn nas uniões analisadas em relação ao determinado para o corpo das tubagens. Também se identificou, numa junção que une duas canalizações, um teor de Sn bastante elevado (34,2 %). Este resultado indicia que nesta junção foi utilizada uma solda de liga de Pb-Sn, na proporção de duas partes de Pb para uma parte de Sn, composição similar à da liga (*tertiarium*) mencionada por Plínio. Também para as amostras de junções, onde se determinou os teores de Sb (RM2 e MT2), se verifica o seu enriquecimento neste elemento, tal como acontece para a maioria das junções analisadas de *Conimbriga*. No entanto, para as restantes amostras, MT4, MT5, MT7 e MT9, o Sb não foi detectado. Todos estes resultados indiciam que se utilizou nas junções um chumbo reciclado com uma composição elementar diferente da do utilizado na manufatura do corpo das respectivas canalizações.

#### ***Arucci/Turobriga, Fuente Seca, Cortalago (Rio Tinto)***

Duas amostras de uniões longitudinais das canalizações de chumbo encontradas em *Arucci/Turobriga*, uma união longitudinal de uma canalização de Fuente Seca e uma união longitudinal e um reforço de uma outra de Cortalago, foram analisadas por micro-EDXRF. Salienta-se que as *fistulae plumbeae aquariae* encontravam-se com as estruturas bem definidas podendo distinguir-se os diferentes tipos de junções. Devido à camada de corrosão intergranular existente em duas das amostras, não foi possível conseguir uma área limpa para análise, de modo que apenas apresentamos uma análise semi-quantitativa. Na Figura 5.56 exemplificam-se as junções que foram amostradas.



**Figura 5.56.** Exemplos de junções: a) união longitudinal e reforço de *fistulae plumbeae aquariae* proveniente de *Cortalago* (Rio Tinto); b) união longitudinal e entre duas canalizações proveniente de *Fuente Seca*.

Na Tabela 5.7 apresentam-se os valores médios obtidos para o Cu, Pb, Sb e Sn, e respectivos desvios padrão, bem como os teores determinados por ICP-QMS no corpo das canalizações.

**Tabela 5.7.** Resultados obtidos por análise de micro-EDXRF nas junções amostradas nas *fistulae plumbeae aquariae* de *Arucci/Turobriga*, Fuente Seca e Cortalago (Rio Tinto) (n.d. – não detectado; vest. – vestígios; \* Análise semi-quantitativa).

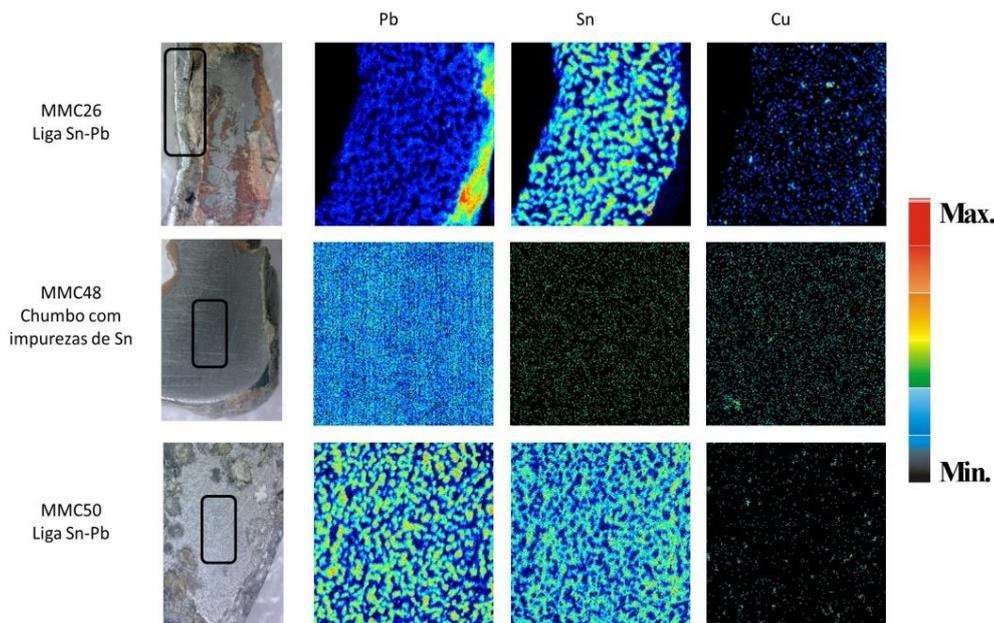
Referência laboratorial	Tipo	Pb (%)	Sn (%)	Sb (%)	Cu (%)
A1	Canalização	99,5	0,0007	0,36	0,04
A4*	U.L.	Matriz	vest.	n.d.	vest.
A3	Canalização	99,7	0,0003	0,16	0,09
A5	U.L.	98,7 ± 0,06	n.d.	0,99 ± 0,10	0,20 ± 0,06
FS1	Canalização	99,8	0,0004	0,13	0,03
FS2	U.L.	98,9 ± 0,2	n.d.	0,97 ± 0,25	0,10 ± 0,06
RT1	Canalização	99,0	0,77	0,10	0,04
RT2*	Reforço	Matriz	vest.	vest.	vest.
RT3	Placa acoplada	99,4	0,40	0,09	0,04
RT4	U.L.	99,1 ± 0,2	0,83 ± 0,19	n.d.	0,07 ± 0,01

Por observação da Tabela 5.7, tendo em atenção os teores de Sn e, principalmente, de Sb determinados nas junções e respectivas tubagens, os resultados sugerem que, tal como acontece em *Conimbriga* e *Mirobriga*, as junções foram efectuadas com um chumbo de composição diferente do utilizado no corpo da canalização respectiva.

#### 5.4.2 Micro-PIXE

As amostras das junções das *fistulae plumbeae aquariae* identificadas com solda composta por uma liga de Sn-Pb, nomeadamente a MMC26 (U.L.) e MMC50 (U.C.), pertencentes à Casa dos Repuxos de *Conimbriga*, foram também analisadas por micro-PIXE. Para comparação utilizou-se uma amostra de união longitudinal de chumbo (MMC48), na qual não foi utilizada qualquer solda, mas onde o teor de Sn é da ordem de 2,5 %. O mapeamento da distribuição elementar teve como objectivo

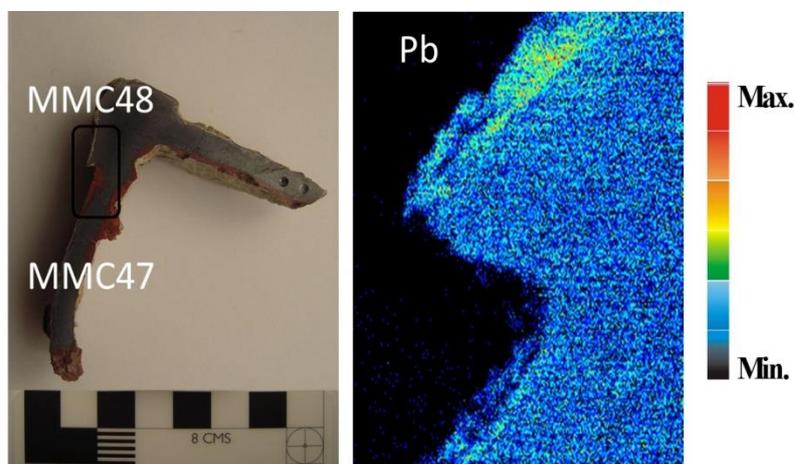
investigar a homogeneidade na composição dos elementos de Pb e Sn nas uniões em causa (Figura 5.57).



**Figura 5.57.** Mapas de distribuição elementar obtidos por micro-PIXE da área em destaque no corte transversal da amostra de solda composta por uma solda enriquecida em Sn (MMC26 e MMC50) e por chumbo com impurezas de Sn (MMC48) (*Scan* 1060 x 1060  $\mu\text{m}^2$ ; a escala de cores do azul para o vermelho reflecte o incremento da intensidade).

A Figura 5.57 ilustra um corte transversal da amostra MMC26, na qual o lado esquerdo é constituído por uma secção da solda (espessura à volta de 740  $\mu\text{m}$ ), enquanto o lado direito apresenta uma secção do chumbo do corpo da canalização. Na primeira observa-se que a concentração do chumbo é menor e a do Sn maior do que na canalização, e que há uma distribuição homogénea resultante da solubilidade destes dois elementos durante o processo de arrefecimento. Esta solda é uma liga hipereutética constituída por duas fases diferentes, as fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Estas junções enriquecidas em Sn, de composição próxima à de uma liga eutética (61,9 %) e com uma temperatura *liquidus* ( $\sim 190^\circ\text{C}$ ) muito inferior à temperatura de fusão do Pb ( $327^\circ\text{C}$ ), têm um intervalo de solidificação muito baixo ( $\Delta T \sim 10^\circ\text{C}$ ), não sendo as mais adequadas para a sua utilização nas canalizações. Para se conseguir uma solda adequada para o uso nas canalizações, esta deveria ter um maior intervalo de solidificação, permitindo um processo de soldadura mais eficiente. A composição em Cu apresenta uma distribuição homogénea, sem diferenças significativas entre a canalização e a solda. A amostra de união, MMC50, tem uma composição semelhante à MMC26. Durante a análise por micro-PIXE, desta amostra, identificou-se um ponto bastante enriquecido em Sn, não representado na Figura, com uma concentração de 98,5 %, o que indicia alguma heterogeneidade composicional nesta junção. A união longitudinal da canalização, MMC48, onde não foi utilizada solda, apresenta uma distribuição homogénea bem distinta de Sn, comparativamente às junções identificadas com a utilização de solda. Através da análise do corte transversal desta amostra, composta pela canalização MMC47 e pela

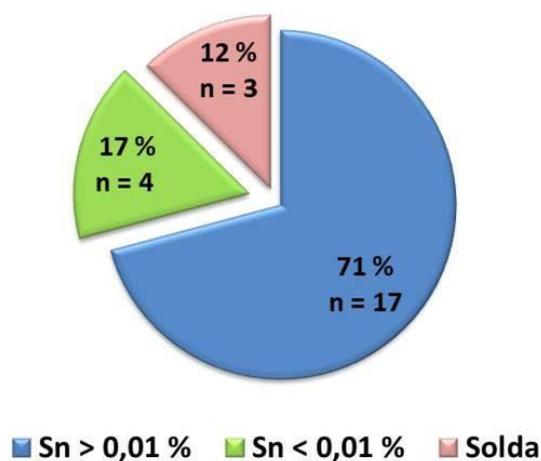
respectiva junção longitudinal MMC48 (Figura 5.58), verifica-se a existência de uma união homogênea do material do tubo com o que foi utilizado para a manufactura da junção, o que será o mais vulgar na tecnologia de fabrico de canalizações de chumbo dos romanos.



**Figura 5.58.** Mapa de distribuição elementar (área em destaque) obtido por micro-PIXE da secção transversal das amostras do tubo de canalização, MMC47, e da junção, MMC48 (*scan* 2640 × 2640  $\mu\text{m}^2$ ; a escala de cores do azul para o vermelho representa o incremento da intensidade).

### 5.4.3 Discussão geral

O estudo da composição elementar das 24 uniões utilizadas nas *fistulae plumbeae aquariae* pertencentes a diferentes sistemas hidráulicos, nomeadamente de *Conimbriga*, *Augusta Emerita*, *Mirobriga* e de três sítios da *Baetica* (*Arucci/Turobriga*, *Fuente Seca* e *Cortalago*), permite verificar que estas apresentam diversos teores de Sn (Figura 5.59).



**Figura 5.59.** Distribuição do teor de Sn (%) nas junções utilizadas nas *fistulae plumbeae aquariae* dos diferentes sítios arqueológicos estudados. Nas soldas, o teor de Sn foi de 64 % e 69 % em *Conimbriga* e 34 % em *Mirobriga*.

A Figura anterior mostra a existência de três grupos com teores de Sn bem distintos, sugerindo o uso de diferentes matérias-primas. O grupo constituído pela maioria das amostras (17), as quais são provenientes de todos os sítios arqueológicos amostrados, evidenciam a manufatura de uniões, quer longitudinais quer entre duas canalizações, com chumbo proveniente da reciclagem deste metal contendo solda de Sn ( $\text{Sn} > 0,01 \%$ ). Um outro grupo é formado por quatro amostras onde se identificou chumbo provavelmente não reciclado ( $\text{Sn} < 0,01 \%$ ), as quais provêm de *Augusta Emerita* (2) e da *Baetica* (*Arucchi/Turobriga* e *Fuente Seca*). O terceiro grupo é composto por três amostras de solda, duas de uma liga Pb-Sn, na proporção 1:2, recolhidas em *Conimbriga*, e uma outra de *Mirobriga*, em que a proporção Pb-Sn é de 2:1. A composição destas soldas vai ao encontro do que é mencionado por Plínio “*Iungi inter se plumbum nigrum sine albo non potest*” (o chumbo não se pode unir sem o Sn).

A maior parte das amostras analisadas aponta, por conseguinte, para uma técnica de união das canalizações fazendo uso, simplesmente, de chumbo, mais ou menos impuro, em fusão, cobrindo as zonas de junção, quer sejam longitudinais, quer correspondam à união de dois tubos. Saliente-se que o uso de uma solda, constituída por uma liga enriquecida em Sn, encarece a manufatura da junção face a uma feita, apenas, à base de chumbo, devido ao estanho ser um metal mais caro que o chumbo (RIEDERER, 2002), o que poderá explicar terem sido encontradas somente três amostras de uniões com solda num conjunto de 24 uniões amostradas.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho de investigação em arqueometalurgia desenvolvido nesta dissertação insere-se no estudo do chumbo utilizado na Época Romana, em particular através da caracterização elementar e isotópica do chumbo das canalizações dos complexos sistemas de engenharia hidráulica empregues em diversas cidades do Ocidente Peninsular durante o Império. Ao longo desta investigação foi possível estudar as canalizações das cidades romanas de *Conimbriga*, *Augusta Emerita*, a capital da província da *Lusitania*, e *Mirobriga* e de alguns sítios localizados na *Baetica*, mais precisamente no distrito mineiro mais metalogénico da Península Ibérica, nomeadamente *Arucci/Turobriga*, *Fuente Seca* e *Cortalago*. Além disso, tendo por fim identificar, tal como anteriormente, a proveniência das matérias-primas utilizadas na manufactura dos artefactos de chumbo, bem como as tecnologias de fabrico, foram estudados outros artefactos deste metal, designadamente *glandes plumbeae*, possíveis vestígios de produção metalúrgica e fragmentos disformes recolhidos nos sítios arqueológicos de cronologia Tardo-Republicana do Alto dos Cacos e Monte dos Castelinhos. Esta dissertação, maioritariamente dedicada à Arqueometria, com uma forte componente em Química Analítica, apresenta também uma elevada relevância na área das Ciências da Conservação devido à necessidade de melhor conhecer o nosso Património Cultural. A caracterização analítica dos artefactos metálicos permite entender a sua metalurgia e origem, e ao mesmo tempo promover a conservação destes materiais, contribuindo para a sua valorização arqueológica e museológica perante a sociedade. Esta investigação pioneira em território nacional sobre o chumbo, um metal inestético inicialmente pouco acarinhado, confirma a sua

elevada importância no mundo romano, constituindo um indicador privilegiado sobre os intercâmbios ocorridos desde o Período Republicano até ao fim do Império.

O presente trabalho evidenciou o uso da metodologia de ICP-MS, de quadrupolo simples, em investigações desta natureza, em que se recorre a uma preparação analítica simples, apenas com a remoção de uma pequena quantidade (~50 mg) de amostra, o que preserva a integridade física e cultural dos artefactos metálicos estudados.

A determinação da composição elementar (elementos menores e vestigiais) permitiu obter algumas informações sobre as técnicas metalúrgicas utilizadas e, ao mesmo tempo, identificar qual o tipo de matéria-prima (chumbo reciclado ou não reciclado e, neste último caso, se proveniente da redução de galenas ou de litargírio) usada na manufactura dos artefactos de chumbo amostrados. A determinação dos teores de Sn diferenciou os artefactos de chumbo obtidos por reciclagem de sucata de chumbo contendo solda de Sn ( $\text{Sn} > 0,01 \%$ ) [ASDERIK & REHREN, 2006] e os não reciclados ( $\text{Sn} \leq 0,01 \%$ ), uma vez que o estanho se encontra, geralmente, em teores inferiores a 0,01 % na maioria dos minérios de chumbo. Teores mais elevados de Sn nos artefactos de chumbo provavelmente resultam da incorporação deste metal através das soldas Pb-Sn, bastante utilizadas pelos Romanos. Dada a impossibilidade de identificar o tipo ou os tipos de minérios utilizados na obtenção do chumbo usado nos artefactos de chumbo reciclado, as considerações seguintes são limitadas aos artefactos de chumbo não reciclados.

Assim, o processo metalúrgico utilizado para a obtenção do chumbo por redução de minérios de galena não argentíferos ou, então, por redução do litargírio, um subproduto da copelação da prata, tem como um bom indicador o teor de Ag na matéria-prima resultante. Uma concentração  $\leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$  indicia que o chumbo foi obtido por redução do litargírio, enquanto valores superiores sugerem a utilização de minérios de galena empobrecidos em Ag, uma vez que a extracção da Ag só era economicamente viável em minérios de galena com concentração superior a  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ . Relativamente aos elementos presentes no litargírio, deverá ter-se em conta que o Bi fica retido na prata durante o processo de copelação, sendo apenas transferido para o litargírio no final da reacção, pelo que uma correlação positiva entre a Ag e o Bi indica a utilização do litargírio para obtenção do chumbo. Para além disso, teores de Cu e Ni, quando presentes em quantidades elevadas sugerem que o litargírio é resultante de minérios de jarosites argentíferas, plumbojarosites ou complexos polimetálicos contendo Cu. Por outro lado, o Ni não existe nos minérios de chumbo e encontra-se geralmente associado a minérios de cobre.

Os resultados da composição elementar das amostras analisadas permitem diferenciá-las em dois grupos: um em que os artefactos foram manufacturados com chumbo reciclado, composto sobretudo por muitas das canalizações de chumbo dos sistemas hidráulicos; um outro com artefactos manufacturados com chumbo não reciclado, que correspondem, na sua maioria, aos de cronologia Tardo-Republicana. Verificou-se, por conseguinte, um incremento da utilização de chumbo reciclado ao longo do tempo. A elevada utilização de chumbo reciclado no Império Romano pode ser explicada

com base em duas realidades: a primeira reside no facto da necessidade de grandes quantidades de chumbo na manufactura, manutenção e reparação das canalizações e, para isso, o uso frequente de misturas de chumbos já utilizados em artefactos ou, então, a mistura de chumbo de lingotes com sucata de chumbo contendo solda de Sn; a segunda razão, como alguns autores referem, dever-se-á ao aumento da reciclagem de sucata de chumbo devido à crise económica que se instalou com o declínio do Império, bem como à diminuição do abastecimento de metais devido à exaustão de algumas fontes de minério [PERNICKA, 2014]. Um exemplo estudado neste trabalho é o da Casa dos Repuxos de *Conimbriga*, que sofreu remodelações profundas no último quartel do século II d.C., como consequência das mudanças sociopolíticas e culturais então ocorridas, destacando-se aí as canalizações manufacturadas com chumbo reciclado.

No conjunto das amostras manufacturadas com chumbo não reciclado é possível distinguir as duas técnicas metalúrgicas de obtenção do chumbo atrás referidas: por redução do litargírio ou por redução de minérios de galena, não argentíferos. Durante o Império Romano, o chumbo seria obtido pelas duas técnicas. Por redução do litargírio, resultante da copelação da prata a partir de jarosites argentíferas, plumbojarosites, complexos polimetálicos contendo cobre ou galenas argentíferas, são exemplo as amostras provenientes das canalizações do Aqueduto e uma outra descontextualizada de *Conimbriga*, duas de Mérida (M6 e M9) e a de Fuente Seca. Por redução de minérios de galena não argentíferos evidenciam-se as amostras das Termas do Sul e da Casa dos Repuxos de *Conimbriga*, a do Museu de Mérida (MM15), a das Termas Este de *Miróbriga* e as de *Arucci/Turobriga*. No Período Tardo-Republicano, a obtenção do chumbo por redução do litargírio parece ter sido a técnica mais usada como acontece com o utilizado nas *glandes plumbeae* descobertas nos sítios arqueológicos de Alto dos Cacos e Monte dos Castelinhos. No caso dos fragmentos disformes e vestígios de produção metalúrgica descobertos no Monte dos Castelinhos, parecem ter sido utilizadas ambas as técnicas na obtenção do chumbo, tanto a redução do litargírio como a de minérios de galenas não argentíferos.

A análise estatística multivariada, aplicada ao conjunto de amostras manufacturadas com chumbo não reciclado, permitiu extrair mais informação contida neste conjunto de dados gerando três factores que reportam 83 % da variância total dos resultados obtidos. O Factor 1, que representa 42 % da variância total, correlaciona-se com a distribuição dos teores de Ag, As e Sb permitindo identificar dois tipos de matérias-primas, sugerindo uma distinção entre os artefactos datados do Período Tardo-Republicano e as canalizações da Época Imperial. Assim, verificou-se que os primeiros utilizaram uma matéria-prima empobrecida em Ag, As e Sb, enquanto as canalizações de chumbo evidenciam o uso de matéria-prima mais enriquecida nestes elementos. Além disso, as canalizações podem subdividir-se em dois subgrupos: um constituído pelas amostras de chumbo obtido a partir de minérios de galena não argentíferos, mas enriquecidos em As e Sb e, um outro subgrupo, no qual é ainda possível distinguir um conjunto de amostras cujo chumbo seria proveniente de minérios de galena e um outro do litargírio.

A combinação da composição elementar com as razões isotópicas do Pb constitui, como se sabe, uma poderosa ferramenta para determinar a proveniência do metal dos artefactos arqueológicos. O conjunto de artefactos estudados neste trabalho é constituído, na sua maioria, por chumbo reciclado ( $\text{Sn} > 0,01 \%$ ) os quais apresentam uma elevada dispersão das razões isotópicas de Pb. O processo de reciclagem, por envolver normalmente misturas de matérias-primas de diversa proveniência, misturas essas que associam várias etapas metalúrgicas que interferem na composição elementar, bem como alterações na composição em isótopos do Pb, dificulta, tornando mesmo impossível, na maior parte dos casos, uma determinação fiável da respectiva fonte ou fontes dos minérios utilizados [BUDD *et al.*, 1995; HAUPTMANN, 2007; BRAY & POLLARD, 2012].

De modo a obter uma interpretação adequada das assinaturas isotópicas do Pb existentes no conjunto de artefactos manufacturados com chumbo não reciclado foi realizado um estudo comparativo com as assinaturas isotópicas do Pb características dos vários distritos mineiros da Península Ibérica, os quais poderão ter sido explorados pelos Romanos. Durante a República, as minas de Cartagena-Mazarrón foram aquelas que foram mais exploradas para a produção do chumbo e da prata, enquanto durante o Império, passaram a ser as minas da Serra Morena as mais importantes para a produção do chumbo, e as de Rio Tinto, na Faixa Piritosa Ibérica, para a produção da prata. As assinaturas isotópicas dos artefactos de chumbo datados do Período Tardo-Republicano, foram também comparadas com as assinaturas isotópicas de depósitos minerais de algumas zonas do Mediterrâneo por onde as legiões possam ter passado aquando da conquista da Península Ibérica.

A distribuição das razões isotópicas do Pb das amostras de cronologia Imperial evidencia, na sua maioria, uma mistura de chumbos de diferentes proveniências. As amostras do Aqueduto de Conimbriga, as duas de Mérida (M6 e M9), a de *Arucchi/Turobriga* (A3) e as das Termas Este de Miróbriga sugerem uma mistura de chumbos com origem nos minérios da Serra Morena e/ou da Zona da Ossa Morena com os da Faixa Piritosa Ibérica. Esta inferência a partir das assinaturas isotópicas do Pb está também de acordo com os elevados teores de Cu e Ni e baixo teor em Ag destas amostras, o que indica um chumbo obtido por redução do litargírio resultante da copelação da prata a partir de minérios da Faixa Piritosa, que se sabe terem sido explorados pelos Romanos com essa finalidade. Por outro lado, uma amostra do Museu de Mérida (MM15) aparenta também uma mistura de chumbos, neste caso chumbo do Vale de Alcudia misturado com o da ZOM. Além disso, o chumbo de uma amostra de *Arucchi/Turobriga* (A2) será proveniente da Zona da Ossa Morena. Por outro lado, as amostras colhidas das canalizações da Casa dos Repuxos de Conimbriga e uma de *Arucchi/Turobriga* (A1) têm semelhanças com os valores publicados para os minérios de chumbo de Linares-La Carolina e Vale de Alcudia, enquanto a amostra descontextualizada de Conimbriga e a de Fuente Seca se assemelham aos minérios da ZOM. A amostra das Termas do Sul é de atribuição ambígua, em consequência das elevadas concentrações de Ag, As, Cu, Ni e Sb, no entanto, encontra-se próximo dos campos isotópicos do Pb dos minérios da Faixa Costeira da Catalunha e de Linares-La Carolina.

As assinaturas isotópicas das *glandes plumbeae*, dos prováveis vestígios de produção metalúrgica e fragmentos disformes do Monte dos Castelinhos de cronologia Tardo-Republicana têm uma maior semelhança com as dos minérios da Península Ibérica do que com os do Mediterrâneo, nomeadamente com os da Serra Morena, Zona da Ossa Morena e Faixa Costeira da Catalunha ou com uma mistura do chumbo destes minérios com o dos da Faixa Piritosa Ibérica. Note-se, também, que as razões isotópicas de Pb de um dos fragmentos disformes (MC20) evidenciam uma semelhança ao campo isotópico dos depósitos mineiros de Almeria. No caso dos projecteis de chumbo do Alto dos Cacos, as suas assinaturas isotópicas parecem definir uma mistura de chumbo proveniente do Vale de Alcudia, Linares-La Carolina e ZOM com o da Faixa Piritosa Ibérica. Contudo, as suas assinaturas isotópicas não coincidem exactamente com as daquelas zonas mineiras, pelo que não será de descartar uma produção a partir de minérios explorados pelas comunidades indígenas e que se encontram ainda por caracterizar. Excepção é o projectil AC320 cuja assinatura isotópica é coincidente com o campo isotópico do Pb dos minérios do Vale de Alcudia.

Por fim, o estudo da composição elementar das uniões longitudinais ou entre duas canalizações de chumbo, que também foi efectuado neste trabalho, indica o uso de matérias-primas distintas do corpo das canalizações em causa. Este estudo, tal como outros previamente referenciados, mostra, uma vez mais, a manufactura preferencial pelos romanos de uniões constituídas somente à base de chumbo, o que diverge do que Plínio menciona, designadamente da necessidade de estanho para a “costura” das uniões das canalizações com uma liga de Pb-Sn, na proporção 2:1. Contudo, das 24 uniões analisadas, somente em três foram identificadas soldas de Pb-Sn, o que pode ser devido ao facto do estanho metálico ser mais caro do que o chumbo.

A presente investigação foi o primeiro grande estudo realizado, com base na caracterização elementar e na determinação das razões isotópicas de Pb, sobre a proveniência do chumbo metálico utilizado em Época Romana, no território português, e técnicas metalúrgicas que lhe estão associadas. Contudo, a amostragem realizada pode considerar-se relativamente pequena, dada a grande quantidade de artefactos deste metal, de diversa tipologia, que têm sido registados e recolhidos em sítios arqueológicos em Portugal, alguns deles aparentemente associados ou provenientes de oficinas metalúrgicas. Em virtude do elevado património cultural legado pela civilização romana em Portugal, em oposição à escassa abordagem arqueométrica que tem sido realizada até agora, será importante, em trabalhos futuros, dar continuidade ao estudo do “chumbo romano” para uma melhor identificação das fontes deste metal, bem como para melhor perceber as rotas de circulação utilizadas pelos romanos. O registo recente do aparecimento de alguns lingotes de chumbo aumenta o interesse e a importância deste tipo de trabalho. Assim, um trabalho a propor consistiria na amostragem e análise de colecções de artefactos de chumbo, de tipologias diversas (com especial destaque para os lingotes), colhidas em vários sítios arqueológicos de norte a sul de Portugal, abrangendo quer as cronologias Republicanas, quer Imperiais. Para além disso, seria também importante ampliar o estudo para cronologias mais

antigas e aumentar a base de dados de razões isotópicas do Pb de depósitos mineiros portugueses, os quais muito deles se encontram ainda por analisar.

## BIBLIOGRAFIA

ACERO PÉREZ, J., CANO ORTÍZ, A.I., 2007. El plomo y sus aplicaciones en una ciudad roman: Augusta Emerita. *Sautuola*, XIII, 543–556.

ALARCÃO, J., 1988a. *O domínio romano em Portugal*. Publicações Europa-América, Portugal.

ALARCÃO, J., 1988b. Roman Portugal. Fasc 2 Coimbra & Lisboa, 2, Aris & Phillips Ltd, Warminster, England, 89–142.

ALARCÃO, J., 1988c. Roman Portugal. Fasc 3 Évora, Faro & Lagos, 2, Aris & Phillips Ltd, Warminster, England, 143–216.

ALARCÃO, J., 2004. *Introdução ao estudo da tecnologia romana*. Cadernos de Arqueologia e Arte, 7, Coimbra.

ALARCÃO, J., ETIENNE, R., 1977. *Fouilles de Conimbriga I, L'architecture*. Paris: De Boccard.

ALLAN, J.C., 1965. A mineração em Portugal na Antiguidade. *Boletim de Minas*, 2, nº3, Lisboa. 139-175.

ALVES, L.C., BREESE, M.B.H., ALVES, E., PAUL, A., SILVA, M.R., SILVA, M.F., SOARES, J.C., 2000. Micron-scale analysis of SiC/SiCf composites using the new Lisbon nuclear microprobe, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, 161, 334-338.

Álvarez Martínez, J.M., *in press*. La ideologia de Principado en la fundación de Augusta Emerita. In: Nogales Basaratte (Ed.), *Museu Nacional de Arte Romano*.

ANGUILANO, L., REHREN, T., MÜLLER, W., ROTHENBERG, B., 2010. The importance of lead in the silver production at Riotinto (Spain). *ArchéoSciences*, 34, 269–276.

ARAÚJO, M.F.D., ALVES, L.C., CABRAL, J.M.P., 1993. Comparison of XRF and PIXE in the analysis of ancient gold coins, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 75, 450-453.

ARBOLEDAS, L., 2008. Aspectos Sociales y fiscales en las minas romanas del Alto Guadalquivir. *Pyrenae*, 38, 2, 71-99.

ARBOLEDAS MARTÍNEZ, L., CONTRERAS CORTÉS, F., MORENO ONORATO, A., 2014. La explotación minera antigua en Sierra Morena Oriental y su vinculación com el territorio. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidade de Granada*, 24, p. 111–145.

ARRIBAS, JR.A., TOSDAL, R.M., 1994. Isotopic composition of Pb in ore deposits of the Betic Cordillera, Spain: Origin and relationship to other European deposits. *Economic Geology*, 89, 1074–1093.

ASDERAKI, E., REHREN, T., 2006. The lead metal from two Hellenistic towns in east central Greece. In: Perez-Arategui, J. (Ed.), *34th International Symposium on Archaeometry*, Zaragoza, 3 – 7 May 2004. Institución Fernando El Católico, Zaragoza, 131–136.

BAIRRÃO OLEIRO, J.M., 1992. Conimbriga: Casa dos Repuxos. *Corpus dos Mosaicos Romanos de Portugal*. Conimbriga.

BARATA, M.F., 1998. Miróbriga: Urbanismo e Arquitectura. IPAR (por publicar)

BARON, S., TAMAS, C.G., LE CARLIER, C., 2014. How mineralogy and geochemistry can improve the significance of Pb isotopes in metal provenance studies. *Archaeometry*, 56, 4, 665–680.

BEGEMANN, F., SCHMITT-STRECKER, S., PERNICKA, E., LO SCHIAVO, F., 2001. Chemical composition and lead isotopy of copper and bronze from Nuragic Sardinia. *European Journal of Archaeology*, 4, 43–85.

BLÁZQUEZ MARTÍNEZ, J.M., 1989. Administración de las minas en época romana. Su evolución. C. Domergue (coord.), *Minería y Metalurgia en las antiguas civilizaciones mediterrâneas y europeas*. Coloquio Internacional Asociado, Madrid 24-28 Octubre 1985, Madrid, vol. II, 119-131.

BONI, M. & KOEPEL, V., 1985. Ore-lead isotope pattern from the Iglesias-Sulcis Area (SW Sardinia) and the problem of remobilization of metals. *Mineralium Deposita*, 20, 185-193.

BONI, M., DI MAIO, G., FREI, R., VILLA, M., 2000. Lead isotopic evidence for mixed provenance for Roman water pipes from Pompeii. *Archaeometry*, 42, 201-208.

BRAY, P.J., POLLARD, A.M., 2012. A new interpretative approach to the chemistry of copper-alloy objects: source, recycling and technology. *Antiquity*, 86, 853–867.

BRILL, R.H., WAMPLER, J.M., 1967. Isotope studies of ancient lead. *American Journal of Archaeology*, 71, 63–77.

BRONK, H., ROHRS, S., BJEUMIKHOV, A., LANGHOFF, N., SCHMALZ, J., WEDELL, R., GORNY, H.E., HEROLD, A., WALDSCHLAGER, U., 2001. ArtTAX – a new mobile spectrometer for energy-dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 371, 307–316.

BROWN, H.G., 2011. A study of lead ingot cargoes from ancient Mediterranean shipwrecks, Texas A&M University, Master of Arts.

- BRUUN, C., 2006. Inscriptions on Lead Pipes. In: Frischer, B., Crawford, J., De Simone, M. (eds.), *The Horace's Villa Project, 1997-2003 – Vol. I: The Reports*, Oxford: Archaeopress, 295-301.
- BRUUN, C., 2012. Stallianus, a Plumber from Pompeii (and Other Remarks on Pompeian Lead Pipes)”, *Phoenix*, 66, 145-157.
- BUDD, P., POLLARD, A.M., SCAIFE, B., THOMAS, R.G., 1995. The possible fractionation of lead isotopes in ancient metallurgical processes. *Archaeometry*, 37, 143–150.
- CABRAL, J.M.P. 1981. Arqueologia e arqueometria. *Arqueologia – Especial Métodos*, 4, 8–11.
- CAMPBELL, J.L., BOYD, N.I., GRASSI, N., BONNICK, P., MAXWELL, J.A., 2010. The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268, 3356–3363.
- CANBERRA, 2003. *WinAxil Brief Operational Guide*. Canberra Eurisys Benelux N.V., Canberra.
- CANO, A.I., 2003. Aproximación al estudio de la minería del plomo en Extramadura y sus usos en Época Romana. *Bolskan*, 20, 119-130.
- CANO ORTÍZ, A.I., ACERO PÉREZ, J., 2004. Los usos del plomo en la ingeniería hidráulica romana. El caso de Augusta Emerita, *Memoria*, 7, 381-396.
- CANALS, A., CARDELLACH, E., 1997. Ore lead and sulphur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain). *Mineralium Deposita*, 32, 243–249.
- CRADDOCK, P.T., 1995. *Early metal mining and production*. The University Press, Cambridge.
- CRADDOCK, P.T., FREESTONE, I.C., HUNT ORTIZ, M., 1987. Recovery of silver from Speiss at Rio Tinto (SW Spain). *IAMS*, 10, 8–11.
- CRADDOCK, P.T., FREESTONE, I.C., GALE, N.H., MEEKS, N.D., ROTHENBERG, B., TITE, M.S., 1985. The investigation of a small heap of silver smelting debris from Rio Tinto, Huelva Spain. In: Furnaces and smelting technology in Antiquity, P.T. Craddock and M.J. Hughes (Eds.), British Museum Occasional Paper 48, London, 199–217.
- CORREIA, V.H., 2011. Metropolitan artistic models in Lusitania: The examples of the domestic architecture of Conimbriga (Portugal). In: Nogales, T., Rodá, I. (Eds.), *Actas XI Colóquio Internacional de Arte Romano Provincial*. Roma y las provincias: modelo y difusión. Hispania antigua. Série Arqueológica, 3, Mérida, 681–691.
- CORREIA, V.H., 2013. *A Arquitectura doméstica de Conimbriga e as estruturas económicas e sociais da cidade romana*. Coimbra, CEAUCP/DGPC/LAC.
- CORREIA, V.H., REIS, M.P., 2000. As termas de Conimbriga: tipologias arquitectónicas e integração urbana. In: Fernández Ochoa, C., García Entero, V. (Eds.), *Coloquio Internacional Termas romanas en el Occidente del Imperio*, Gijón 2000, 271–280.
- DELGADO DOMÍNGUEZ, A. (Coord.), 2006. *Catálogo del Museo Minero de RioTinto*. Fundación Rio Tinto, Sevilla.
- DELGADO DOMÍNGUEZ, A., REGALADO ORTEGA, M.C., 2010. Musealización del patrimonio minero en Riotinto (Huelva, España). In: Romero Macias, E. (Cord.), *Una apuesta por el desarrollo local sostenible*, Universidade de Huelva, 677–694.

- DEMBSKEY, E.J., 2009. *The Aqueducts of Ancient Rome*. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre em Arte, Universidade da África do Sul.
- DOMERGUE, C., 1990. *Les Mines de la Péninsule Ibérique dans l'Antiquité romaine*. Rome: l'École française de Rome, Rome.
- DOMERGUE, C., RICO, C., *in press*. L'approvisionnement en métaux de l'Occident méditerranéen à la fin de la République et sous le Haut-Empire. Flux, routes, organisation. In: *International Congress, Infrastructure and Distribution in Ancient Economies, The flow of money, goods and services*. Institute for the Study of Ancient Culture, 28-31 October 2014, Austrian, Academy of Sciences, Vienna.
- DOMERGUE, C., Laubenheimer-Leenhardt, F., Liou B., 1974. Les lingots de plomb de L. Carulius Hispallus. *Revue archéologique Narbonnaise*, tome 7, 119 – 137.
- DOMERGUE, C., QUARATI, P., NESTA, A., TRINCHERINI, P.R., 2012. Retour sur les lingots de plomb de Comacchio (Ferrara, Italie) en passant par l'archéométrie et l'épigraphie. Dans A. Orejas, Chr. Rico (éd.), *Minería y Metalurgia antiguas. Visiones y revisiones*. Homenaje a Claude Domergue, Collection de la Casa de Velàquez, Madrid, 128, 81–103.
- DOMERGUE, C., QUARATI, P., NESTA, A., OBEJERO, G., TRINCHERINI, P.R., 2012. Les isotopes du plomb et l'identification des lingots de plomb romains des mines de Sierra Morena. Questions de méthode: l'exemple des lingotes de l'épave Cabrera 4. *Pallas*, 90, 243–256 (consulta online JSTOR Junho 2017).
- EDMONDSON, J.C., 1989. Mining in the Later Roman Empire and beyond: Continuity or Disruption? *The Journal of Roman Studies*, 79, 84–102.
- EVANS, H.B., 1982. Agrippa's water plan. *American Journal of Archaeology*, 86 (3), 401–411 (consulta online JSTOR Maio 2017).
- FABIÃO, C., 2013. Romanos no baixo Tejo. In: Catálogo Exposição, *Monte dos Castelinhos (Castanheira do Ribatejo) Vila Franca de Xira e a conquista romana do vale do Tejo*, Museu Nacional de Arqueologia e Museu Municipal de Vila Franca de Xira, 61–68.
- FABIÃO, C., 2014. La Lusitania: una provincia romana atlántica. In: Álvarez, J.M., Nogales, T., Rodà, I. (Eds), *Actas XVIII Congreso Internacional Arqueología Clásica, Centro y periferia en el mundo clásico*, S. 14, Iberia y las Hispaniae, Mérida, 1657–1664.
- FIGUEIREDO, E., VALÉRIO, P., ARAÚJO, M.F., SENNA-MARTINEZ, J.C., 2007. Micro-XRF surface analyses of a bronze spear head: lead content in metal and corrosion layers, *Nuclear Instrument Methods Physics Research A*, 580, 725-727.
- FORBES, R.J., 1971. *Studies in ancient technology*. Vol. VIII, E.J. Brill, Leiden, Netherlands.
- FOSTER, B.O. (Ed.), 1989. *Livy, History of Rome*, vol. 5, Harvard University Press, Loeb Classical Library, Cambridge.
- GALE, N.H., STOS-GALE, Z., 1981. Lead and silver in the Ancient Aegean, *Scientific America*, 244, 142–151.
- GALE, N.H., STOS-GALE, Z.A., DAVIS, J.L., 1984. The provenance of lead used at Ayia Irini, Keos, *JSTOR*, Plate 76, 389–406.
- GAUSS, R., 2015. Zambujal und Die anfänge der metallurgie in der Estremadura (Portugal). Technologie der kupfergewinnung, herkunft des metalls und soziokulturelle bedeutung der innovation. *Iberia Archaeologica* 15 (1) Wasmuth, Berlin.

- GENER, M., MONTERO-RUIZ, I., MURILLO-BARROSO, M., MANZANO, E., VALLEJO, A., 2014. Lead provenance study in medieval metallic materials from Madinat al-Zahra (Medina Azahara, Córdoba). *Journal of Archaeological Science*, 44, 154–163.
- GIUMLIA-MAIR, A.R., 1992. The composition of copper-based small finds from a west Phoenician settlement site and from Nimrud compared with that of contemporary Mediterranean small finds. *Archaeometry*, 34, 107–109.
- GOMES, S.S., 2012. *Análise isotópica do Pb em metais arqueológicos por ICP-QMS*. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- GOMES, S.S., Figueiredo, E. Araújo, M.F., Lopes, F., Senna-Martinez, J.C., 2013. Isotope lead characterization of archaeological bronzes from Fraga dos Corvos (N Portugal). *International Journal of Conservation Science*, 4, Special Issue, 661–672.
- GREASER, S., FRIEDRICH, G., 1970. Zur Frage der Altersstellung und Genese der Blei-Zink-Vorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. *Mineralium Deposita* (Berl), 5, 365–374.
- GUERRA, A., 1987. Acerca dos projecteis para funda da Lomba do Canho (Arganil). *O Arqueólogo Português*, Série IV, 5, 161-177.
- GUERRA, A., PIMENTA, J., 2013. Os projecteis de funda de Monte dos Castelinhos e a dispersão destes materiais no território português. In: *Monte dos Castelinhos (Castanheira do Ribatejo) – Vila Franca de Xira e a Conquista Romana do Vale do Tejo*. Catálogo de exposição, Museu Nacional de Arqueologia, Lisboa, 47–58.
- GUERRA, A., PIMENTA, J., SEQUEIRA, J., 2014. Conjunto de Glandes Plumbeae do sítio arqueológico de Alto dos Cacos – Almeirim. In: *CIRA Arqueologia III – Atas do Congresso Conquista e Romanização do Vale do Tejo*, Vila Franca de Xira, 293 – 321.
- HAUPTMANN, A., 2007. *The archaeometallurgy of copper. Evidence from Faynan, Jordan*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- HEALY, J.F., 1978. *Mining and Metallurgy in the Greek and Roman World*. Thames and Hudson, London.
- HERCULANO DE CARVALHO, A., 1964. Composição química dum tubo de chumbo da Época Romana (Caldas de Monchique). *Revista Portuguesa de Química*, 6, 35–37.
- HEUMANN, K.G., GALLUS, S.M., RÄDLINGER, G., VOGL, J., 1998. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 1001-1008.
- HUNT-ORTIZ, M.A. 2003. *Prehistoric mining in metallurgy in south west Iberian Peninsula*. In: BAR International Series 1188, Archaeopress, Oxford.
- ICH, 1996. *International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use*. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, ICH Harmonised Tripartite Guideline, ICH-Q2B, Geneva, 1–13.
- IUPAC, 1978. Nomenclature, symbols, units, and their usage in spectrochemical analysis – data interpretation. *Spectrochimica Acta B*. 33, 242–245.
- JONES, H.L. (Ed.), 1923. *Strabo, Geography*. Vol. 2, Harvard University Press, Loeb Classical Library, Cambridge.

- KAHANOV, Y., ASHKENAZI, D., CVIKEL, D., KLEIN, S., NAVRI, R., STERN, A., 2015. Archaeometallurgical analysis of metal remains from the Dor 2006 shipwreck: a clue to the understanding of the transition in ship construction. *Journal of Archaeological Science: Reports* 2, 321–332.
- KOMAREK, M., ETTLER, V., CHRASTNÝ, V., MIHALJEVIC, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International* 34, 562–577.
- KULEFF, I., DJINGOVA, R., ALEXandroVA, VAKOVA, V., AMOV, B., 1995. INAA, AAS, and lead isotope analysis of ancient lead anchors from the Black Sea. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 196, 65–76.
- KULEFF, I., ILIEV, I., PERNICKA, E., GERGOVA, D., 2006. Chemical and lead isotope compositions of lead artefacts from ancient Thracia (Bulgaria). *Journal of Cultural Heritage*, 7, 244–256.
- LARANJEIRA, M.F., FRONTEIRA E SILVA, M.E., 1968. Isotopic analyses of roman lead from Conímbriga and of galenas from neighbouring mines. *Revista Portuguesa de Química*, 10, 55-56.
- L'HÉRITIER, M., BARON, S., CASSAYRE, L., TÉREYGEOL, F., 2015. Bismuth behaviour during ancient processes of silver-lead production. *Journal of Archaeological Science*, 57, 56-68.
- MARCOUX, E., 1998. Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33, 45-58.
- MARQUES DE SÁ, C., NORONHA, F., 2011. Mineralogia, Inclusões Fluidas e Isótopos de chumbo dos filões de Pb-(Zn-Ag) do Complexo Mineiro de Braçal, Centro-Oeste de Portugal. *Comunicações Geológicas*, 98, 41–54.
- MARQUES DE SÁ, C., NORONHA, F., FERREIRA DA SILVA, E., 2014a. Factor analysis characterization of minor element contents in sulfides from Pb-Zn-Cu-Ag hydrothermal vein deposits in Portugal. *Ore Geology Reviews*, 62, 54–71.
- MARQUES DE SÁ, C., AUAJAR, J., NORONHA, F., 2014b. Isótopos de Pb em galenas de jazigos de Pb-Zn de Portugal e de Marrocos. *Comunicações geológicas*, 101, Especial II, 803–806.
- MARTINS, C.M.B., 2011. A mineração do chumbo em Época Romana. O exemplo das minas de Braçal e Malhada (Aveiro). *O Arqueólogo Português*, série V, 489–504.
- MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M., DEMING, S.N., MICHOTTE, Y., KAUFMAN, L., 1988. *Chemometrics: A Textbook*, Vol 2, Elsevier, Amsterdam.
- MEDINA, J., TASSINARI, C., MARTINS, M.E.R., KAWASHITA, K., AZEVEDO, M.R., SANTOS, J.F., PESSOA, J.M., VALLE-AGUADO, B., PINTO, M.S., 2003. Mineralizações de galena em Portugal: composição isotópica do chumbo. In: Ferreira, M.P.V. (coord.) *A geologia de engenharia e os recursos geológicos*, vol. 2, Coimbra, 169–178.
- MEDINA ROSALES, N., 2015. Fistulae aquariae de la Colección Arqueológica de Aroche (Huelva-España). In: *VII Encuentro de Arqueología del Suroeste Peninsular*, Aroche – Serpa, 869 – 888.
- MEDINA ROSALES, N., 2009. El espacio termal de la ciudad hispanorromana de Turobriga (Aroche, Huelva). In: *IV Encuentro de Arqueología del Suroeste Peninsular*, Huelva, 1011–1033.
- MILNER N.P. (Ed.), 1996. *Vegetius, epitome of military science*. Liverpool University press, Liverpool.

MONNA, F.; LOIZEAU, J.-L.; THOMAS, B.A.; GUÉGUEN, C., FAVARGER, P.-Y, 1998. Pb and Sr isotope measurements by inductively coupled plasma-mass spectrometer: efficient time management for precision improvement. *Spectrochimica Acta Part B*, 1317–1333.

MONTERO-RUIZ, I., ROVIRA LLORÉNS, S., 2006. Comentários sobre las composiciones de los metales del conjunto. In: Jiménez Ávila, J. (ed.). *El Conjunto Orientalizante de Talavera la Vieja (Cáceres)*. Cáceres: Junta de Extremadura, 109–114.

MONTERO-RUIZ, I., MURILLO-BARROSO, M., 2010. La producción metalúrgica en las sociedades argáricas y sus implicaciones sociales: una propuesta de investigación. In: Aranda Jiménez, G., García Sanjuán, L. (Eds). *MENGA Revista de Prehistoria da Andalucía*. nº 01/2010, 37–51.

MONTERO-RUIZ, I., GÓMEZ-RAMOS, P., ROVIRA LLORÉNS, S., 2003. Aspectos de la metalurgia orientalizante en Cacho Roano. In: Pérez, S. (Ed.) *Cancho Roano IX: Los Materiales Arqueológicos II*, Instituto de Historia, Madrid, 193–210.

MONTERO-RUIZ, I., GENER, M., HUNT, M., RENZI, M., ROVIRA, S., 2008. Caracterización analítica de la producción metalúrgica proto-histórica de plata en Cataluña. *Revista d'arqueologia Ponent*, 18, 292–316.

MONTERO-RUIZ, I., GENER, M., RENZI, CASTANYER, P., SANTOS-RETOLAZA, M., HUNT, M., MATA, J.M., PONS, E., ROVIRA-LLORENS, S., ROVIRA-HORTALÁ, C., SANTOS-ZALDUEGUI, J.F., 2009a. Lead and silver metallurgy in Emporion (L'Escala, Girona, Spain). In: *Proceedings of the 2nd International Conference Archaeometallurgy in Europe*, Aquileia, 17-21 June 2007. Milão: Associazione Italiana di Metallurgia, 423–434.

MONTERO-RUIZ, I., GENER, M., RENZI, M., HUNT, M., ROVIRA, S., SANTOS-ZALDUEGUI, J.F., 2009b. Provenance of lead in First Iron Age sites in Southern Catalonia (Spain). In: J.F. Moreau, R. Auger, J. Chabot, A. Herzog (Eds), *Proceedings of the 36th International Symposium on Archaeometry 2006*, Quebec, 391–398.

MÜLLER, R., BREY, G.P., SEITZ, H.-M., KLEIN, S., 2015. Lead isotope analyses on Late Republican sling bullets. *Archaeological and Anthropological Science*, 7 (4), 473–485.

NICOLÀS, J.C., RODÀ, I., 2007. Un nuevo lingote de plomo con la marca AGRIP. In: Mayer i Olivé, M., Baratta, G., Almagro, A.G. (eds), *Acta XII Congressus Internationalis Epigraphiae Graecae et Latinae: Provinciae Imperii Romani inscriptionibus descriptae*, Barcelona, 3-8 Septembris 2002, Barcelona, 1017 – 1020.

NOGALES BASARRATE, T., ÁLVAREZ MARTÍNEZ, J.M., 2013. Augusta Emerita: reflexiones acerca de sus primeros tempos. In: Cid López, R.M., García Fernández, E. (Eds.), *Debita verba Estudios en homenaje al professor Julio Mangas Manjarrés*, Ediciones de la Universidade de Oviedo, 53–73.

NOGALES BASARRATE, T., ÁLVAREZ MARTÍNEZ, J.M., 2014. Colonia Augusta Emerita. Creación de una ciudad en tempos de Augusto. In: Ediciones Universidad de Salamanca, *Studia Historica, Historia Antigua*, 32, 209–247.

NRIAGU, J.O., 1983. *Lead and Lead Poisoning in Antiquity*, John Wiley & Sons, New York.

PALERO-FERNÁNDEZ, F.J., MARTÍN-IZARD, A., 2005. Trace element contents in galena and sphalerite from ore deposits of the Alcuía Valley mineral field (Eastern Sierra Morena, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 86, 1–25.

PAPARAZZO, E., 1994. Surface and interface analysis of a Roman lead pipe “fistula”: microchemistry of the soldering at the join, as seen by scanning Auger microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Apply Surface Science*, 74, 61–72.

PÉREZ MACIAS, J.A., DELGADO DOMINGUEZ, A., 2007. Tecnología Metalúrgica en RioTinto y Suroeste Ibérico desde la Edad del Bronce hasta la Edad Media. In: Coloquio Annaberg, Alemania, 281–308.

PERNICKA, E., 1999. Trace element fingerprint of ancient copper: A guide to technology or provenance. In: Young, S.M.M., Pollard A.M., Budd, P., Ixer, R.A. (Eds.), *Metals in Antiquity*, BAR International Series 792, 163–171.

PERNICKA, E., 2014. Provenance determination of archaeological metal objects. In: Roberts, B.W., Thornton, C.P. (Eds.), *Archaeometallurgy in Global Perspective*. Springer Science & Business Media, New York, 239–268.

PERNICKA, E., GENTER, W., WAGNER, G.A., VAVELIDIS, M. GALE, N.H., 1981. Ancient lead and silver production on Thasos, Greece. *Revue d'archéométrie*, 34, 269–276.

PERNICKA, E., WAGNER, G.A., ASSIMENOS, K., DOUMAS, C., BEGEMANN, F., TODT, W. 1982. An analytical study of prehistoric lead and silver objects from the Aegen. In: *Proceedings of the 22nd symposium on archaeometry*, University of Bradford, Bradford, U.K. March 30th – April 3rd, 292–302.

PERKINELMER SCIEX, 2007. *ELAN version 3.4 Software Reference Guide*.

PIMENTA, J., 2015. Monte dos Castelinhos e a conquista romana na Ulterior. In: *O sítio Arqueológico de Monte dos Castelinhos – Vila Franca de Xira. Em busca de Ierabriga*. Catálogo de exposição, Museu Municipal de Vila Franca de Xira, 113–118.

PIMENTA, J., MENDES, H. 2013. O projecto do Monte dos castelinhos. In: Catálogo Exposição, *Monte dos Castelinhos (Castanheira do Ribatejo) Vila Franca de Xira e a conquista romana do vale do Tejo*, Museu Nacional de Arqueologia e Museu Municipal de Vila Franca de Xira, 11–14.

PIMENTA, J., MENDES, H., 2015. A investigação em torno de Monte dos Castelinhos. In: *O sítio Arqueológico de Monte dos Castelinhos – Vila Franca de Xira. Em busca de Ierabriga*. Catálogo de exposição, Museu Municipal de Vila Franca de Xira, 13–22.

PIMENTA, J., HENRIQUES, E., MENDES, H., 2012. *O acampamento romano do Alto dos cacos – Almeirim*. Associação de Defesa do património Histórico e Cultural do Concelho de Almeirim, Almeirim.

PIMENTA, J., MENDES, H., HENRIQUES, E., 2014. O acampamento romano do Alto dos cacos, Almeirim. In: *CIRA Arqueologia III – Atas do Congresso Conquista e Romanização do Vale do Tejo*, Vila Franca de Xira, 256–292.

Plínio, *Naturalis Historia*, IV, 117

Plínio, *Naturalis Historia*, VII, 57

Plínio, *Naturalis Historia*, XXXIII, 95

Plínio, *Naturalis Historia*, XXXIV, 48

PODLAHA R., 2006. *ICP-MS Training Manual*. Perkin Elmer Cooperation.

POLLARD, A.M., BRAY, P., 2014. Chemical and isotopic studies of ancient metals. In: Roberts, B.W., Thornton, C.P. (Eds.), *Archaeometallurgy in Global Perspective*. Springer Science & Business Media, New York, 217–238.

- RAMON, J., RAFEL, N., MONTERO, I., SANTOS, M., RENZI, M., HUNT, M.A., LOIS ARMADA, X., 2011. Comercio Protohistórico: El registro del Nordeste Peninsular y la circulación de mineral de plomo en Ibiza y el Bajo Priorato (Tarragona). *Saguntum*, 43, 55–81.
- REDENTOR, A., 2010. Aproximação a um esboço social da área mineira romana da Serra da Padrela (Trêsminas e Campo de Jales). In: Martins, C.M.B. (coord.), *Mineração e Povoamento na Antiguidade no Alto Trás-os-Montes Ocidental*, CITCEM, Porto, 121–162.
- REHREN, TH, PERNICKA, E., 2008. Coins, artefacts and isotopes — Archaeometallurgy and archaeometry. *Archaeometry*, 50 (2), 232–248.
- REIS, M.P., 2004. Las termas y balnea romanos de Lusitania. *Studia Lusitana*, Madrid, 23–32.
- REIS, M.P., 2013. Gestão e rede hidráulica de Conimbriga: A domus de Tancinus e construções anexas. In: López Quiroga, J. (Ed.) *Conimbriga tardo-antigua y medieval. Excavaciones arqueológicas en la domus tancinus (2004-2008)*, BAR International Series 2466, 25–32.
- REIS, M.P., 2014. *De Lusitaniae urbium Balneis. Estudo sobre as termas e balneários das cidades da Lusitânia*. Vol. I. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor na Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra.
- REIS, M.P., CORREIA, V.H., 2006. Jardins de Conimbriga: arquitectura e gestão hidráulica. In: Morel, J-P., Juan, J.T., Matamala, J.C. (Eds), *Proceedings of the 1st Conference on Crop Fields and Gardens Archaeology*, Barcelona 1-3 June, Edipuglia, Bari, 293-312.
- RENZI, M., MONTERO-RUIZ, I., BODE, M., 2009. Non-ferrous metallurgy from the Phoenician site of La Fonteta (Alicante, Spain): a study of provenance. *Journal of Archaeological Science*, 36, 2584–2596.
- RETIEF, F.P., CILLIERS, L., 2006. Lead poisoning in ancient Rome. *Acta Theologica*, 26 (2), Supplementum 7, 147–164.
- RIEDERER, J., 2002. *The use of standardised copper alloys in Roman metal technology*. In: A. Giunilia-Mair (Ed.), *Atti del 15 Congresso Internazionale sui Bronzi Antichi: produzione e tecnologia*, Grado-Alquileia 22–26 maggio 2001, Mergoil, Montagnac 2002, 284–291.
- RODÀ, I., 2005. La figura de Agripa en Hispania. In: Pérez-González, C., Illarregui, E. (Coords.). *Arqueología militar romana en Europa*, Junta de Castilla y León, Segóvia, 319–332.
- RODÀ DE LLANZA, I., 2007. El metal y el agua. *Santuola XIII*, 301–319.
- RODÀ DE LLANZA, I., 2009. Hispania en las provincias occidentales del imperio durante la República y el Alto Imperio: una perspectiva arqueológica. In: Javier Andreu Pintado, Javier Cabrero Piquero, Isabel Rodà de Llanza (Eds). *Hispaniae. Las provincias hispanas en el mundo romano*. Institut Català d'Arqueologia Clàssica. Documenta 11, Tarragona, 193–221.
- ROHL, B., NEEDHAM, S., 1998. *The circulation of metal in the British Bronze Age: The application of lead isotope analysis*. British Museum, Occasional Paper, 102.
- ROTHENBERG, B., BLANCO-FREJEIRO, A., 1981. *Studies in Ancient Mining and Metallurgy in South-West Spain*. In Evans, J.D., Clayton, P.A., Rothernberg, B. (Eds), The Institute for Archaeo-Metallurgical Studies, London.
- ROTHENHOEFER, P., BODE, M., HANEL, N., 2016. Old finds- New insights: Remarks on two roman lead ingots from Minas de Riotinto (Huelva, España). *Revista Onoba*, 04, 127–133.

- ROVIRA, S., MONTERO, I., ORTEGA, J., JIMÉNEZ ÁVILA, J., 2005. Bronce y trabajo del bronce en el poblado orientalizante de “El Palomar” (Oliva de Mérida, Badajoz). *Anejos de AEspA XXXV*, 1231–1240.
- SANTOS ZALDUEGUI, J.F., GARCÍA DE MADINABEITIA, S., GIL IBARGUCHI, J.I., PALERO, F., 2004. A lead isotope database: The Los Pedroches – Alcuía area (Spain); implications for archaeometallurgical connections across Southwestern and Southeastern Iberia. *Archaeometry*, 46 (4), 625–634.
- SILVA, M.A., FÉLIX, N., 2008. Mineração Romana no concelho de Paredes. *Oppidum*, 67–81.
- SKAGGS, S., NORMAN, N., GARRISON, E., COLEMAN, D., BOUHLEL, S., 2012. Local mining or lead importation in the Roman province of Africa Proconsularis? Lead isotope analysis of curse tablets from Roman Carthage, Tunisia. *Journal of Archaeological Science*, 39, 970–983.
- SMYTHE, J.A., 1939. A Roman water pipe. *Nature*, 3612, 119–120.
- STOS-GALE, Z., 2001. The development of Spanish metallurgy and copper circulation in Prehistoric Southern Spain. In: Gomez Tubio, B.M., Respaldiza, M.A. (Eds.), *III Congreso Nacional de Arqueometría*, Secretariado de Publicaciones Universidad de Sevilla, Sevilla, 445–456.
- STOS-GALE, Z., GALE, N.H., 1982. The sources of Mycenaean silver and lead. *Journal Field Archaeology*, 9, 467–485.
- STOS-GALE, Z.A., GALE, N.H., 2009. Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID). *Archaeological Anthropological Science*, 195–213.
- STOS-GALE, Z., GALE, N.H., HOUGHTON, J., SPEAKMAN, R., 1995. Lead isotope data from the isotrace laboratory, Oxford: ARCHAEOOMETRY data base 1, ores from the Western Mediterranean. *Archaeometry*, 37 (2), 407–415.
- STOS-GALE, Z.A., GALE, N.H., ANNETTS, N., 1996. Lead isotope data from the isotrace laboratory, Oxford: ARCHAEOOMETRY data base 3, ores from the Aegean, part 1. *Archaeometry*, 38 (2), 381–390.
- TERTIAN, R., CLAISSE, F., 1982. *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*, Heyden, London.
- TORNOS, F., CHIARADIA, M., 2004. Plumbotectonic Evolution of the Ossa Morena Zone, Iberian Peninsula: Tracing the Influence of Mantle-Crust Interaction in Ore-Forming Processes. *Economic Geology*, 99, 965–985.
- TORNOS, F., RIBERA, F., SHEPHERD, J., SPIRO, B., 1996. The geological and metallogenic setting of stratabound carbonate-hosted Zn-Pb mineralizations in the West Asturian Leonese Zone, NW Spain. *Mineralium Deposita*, 31, 27–40.
- TRINCHERINI, P.R., BARBERO, P., QUARATI, P., DOMERGUE, C., LONG, L., 2001. Where do the lead ingots of the Saintes-maries-de-la-mer wreck come from? Archaeology compared with physics. *Archaeometry*, 43 (3), 393–406.
- TRINCHERINI, P.R., DOMERGUE, C., MANTECA, I., NESTA, A., QUARATI, P., 2009. The identification of lead ingots from the Roman mines of Cartagena (Murcia, Spain): the role of lead isotope analysis. *Journal of Roman Archaeology*, 22, 123–145.
- TYLECOTE, R.F., 1962. *Metallurgy in Archaeology – A Prehistory of metallurgy in the British Isles*, Edward Arnold LTD, London.

- TYLECOTE, R.F., 1992. *A History of Metallurgy*. 2nd, The Institute of Materials, London.
- TYLECOTE, R.F., GHAZNAVI, H.A., BOYDELL, P.J., 1977. Partitioning of trace elements between the ores, fluxes, slags and metal during the smelting of copper. *Journal of Archaeological Science*, 4, p. 305-333.
- VALÉRIO, P., SILVA, R.J.C., ARAÚJO, M.F., MONGE SOARES, A.M., 2012. A multianalytical approach to study the Phoenician bronze technology in the Iberian Peninsula – A view from Quinta do Almaraz. *Materials Characterization*, 67, 74–82.
- VALÉRIO, P., BAPTISTA, L., RODRIGUES, Z., MONGE SOARES, A.M., 2016. Um anel de chumbo associado a uma inumação do Bronze Pleno do Sudoeste: o mais antigo artefacto de chumbo datado da Península Ibérica. *Revista Portuguesa de Arqueologia*, 19, 105–114.
- VELASCOS, F., PESQUERA, A., HERRERO, J.M., 1996. Lead isotope study of Zn-Pb ore deposits associated with the Basque-Cantabria Basin and Paleozoic basement, Northern Spain. *Mineralium Deposita* 31, 84–92.
- VILLA, I.M., 2009. Lead isotopic measurements in archaeological objects. *Archaeological Anthropological Science*, 149–153.
- VILLASECA, C., LÓPEZ GARCIA, J.A., BARBERO, L., 2005. Estudio de la composición isotópica (Pb-S-O) de las mineralizaciones Pb-Zn de Mazarambroz (Banda Milonítica de Toledo). *Geogaceta* 38, 271–274.
- WALTON, F.R. (Ed.), 1963. *Diodorus Siculus. Diodorus of Sicily in twelve volumes*. Vol. 8, Harvard University Press, Loeb Classical Library, Cambridge.
- WITTENBACH, A., SCHUBIGER, P.A., 1973. Trace element content of roman lead by neutron-activation analysis. *Archaeometry*, 15 (2), 199–207.

## **ANEXOS**

## Anexo I



**Figura I.1.** Registo fotográfico das canalizações de chumbo (*fistulae plumbeae aquariae*), pertencentes ao sistema hidráulico romano do Aqueduto e Casa dos Repuxos, recolhidas no Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga.



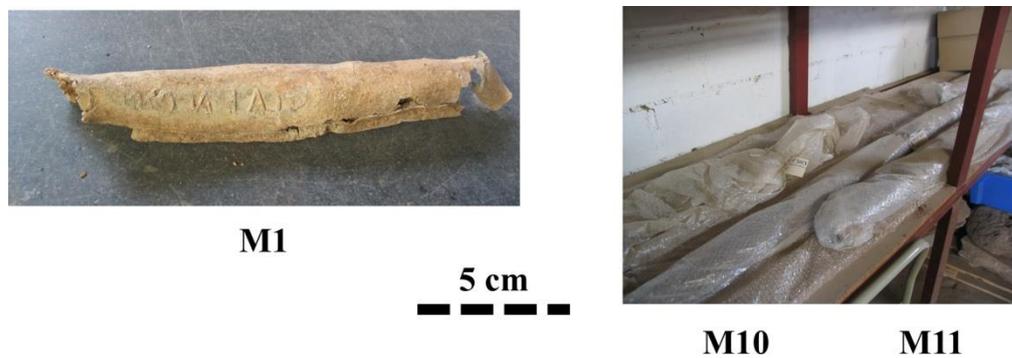
**Figura I.2.** Registo fotográfico das diversas canalizações de chumbo (*fistulae plumbeae aquariae*) pertencentes ao sistema hidráulico romano da Casa dos Repuxos recolhidas no Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga.



**Figura I.3.** Registo fotográfico das canalizações de chumbo recolhidas no Museu Nacional de Arte Romana em Mérida.



**Figura I.4.** Registo fotográfico das canalizações de chumbo recolhidas no Museu Nacional de Arte Romana em Mérida.



**Figura I.5.** Registo fotográfico de algumas canalizações de chumbo recolhidas no Consórcio da Cidade Monumental de Mérida.



**RM1**

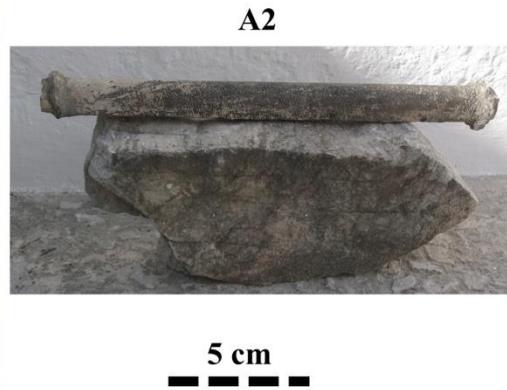


**RM3**

**Figura I.6.** Registo fotográfico das canalizações de chumbo recolhidas *in situ* nas Ruínas de Miróbriga.



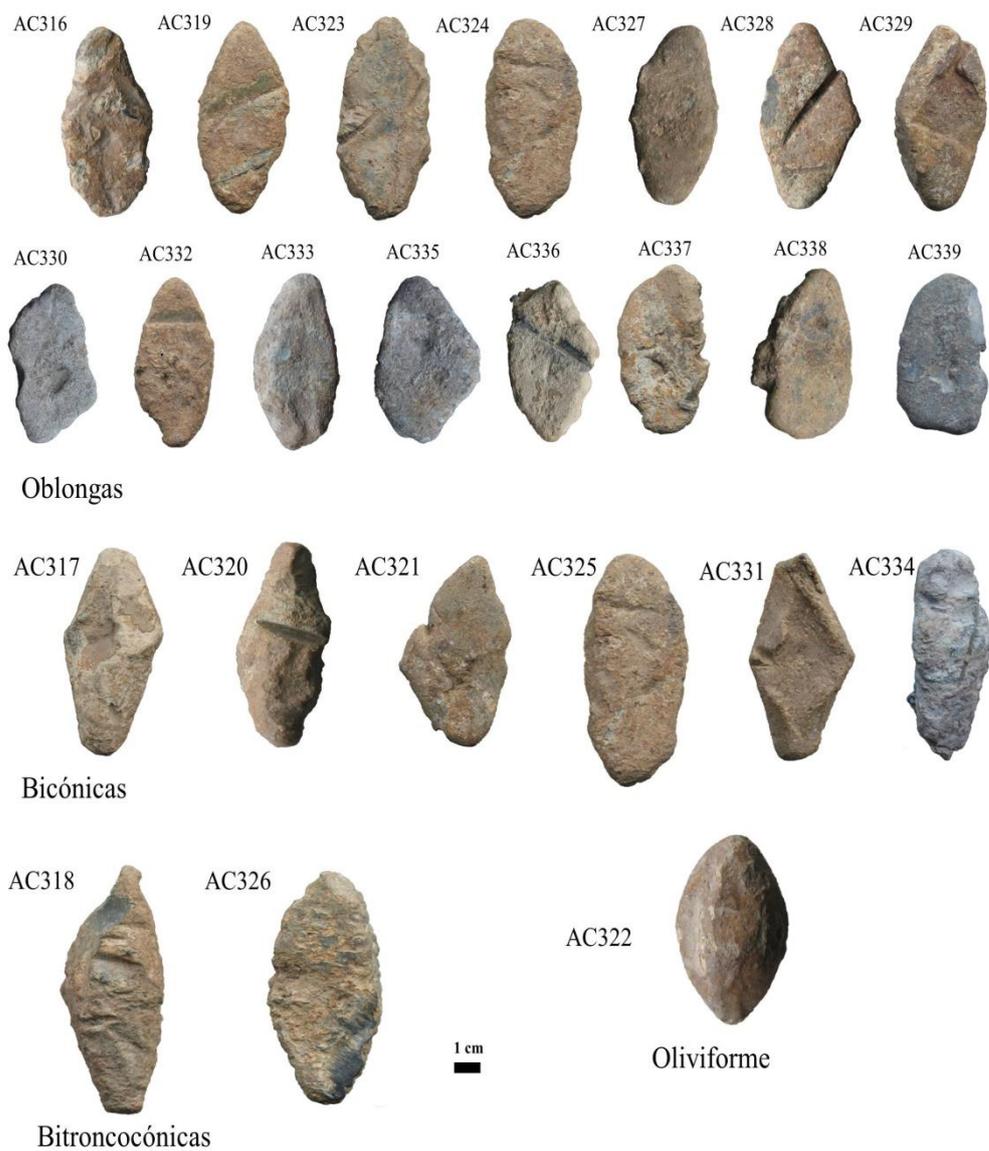
**Figura I.7.** Registo fotográfico das canalizações de chumbo recolhidas no Museu Municipal de Santiago do Cacém.



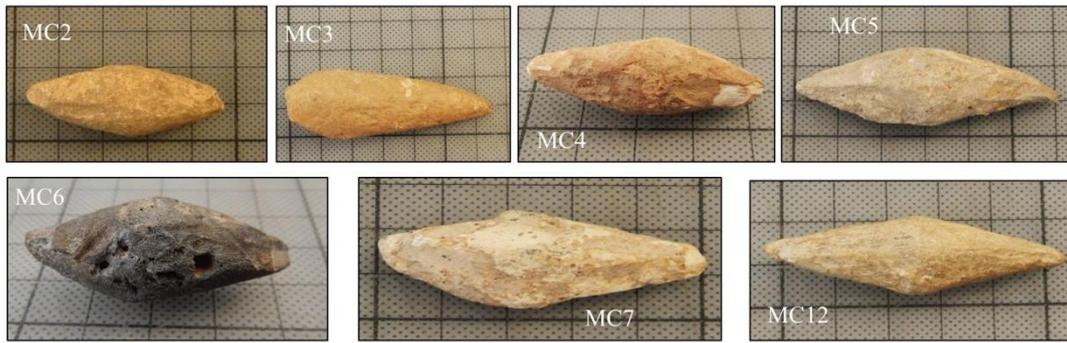
**Figura I.8.** Registo fotográfico das canalizações de chumbo romano recolhidas no Museu da Câmara Municipal de Aroche.



**Figura I.9.** Registo fotográfico da canalização de chumbo recolhida no Museu Mineiro de Rio Tinto.



**Figura I.10.** Registo fotográfico dos projecteis de chumbo (*glandes plumbeae*) descobertos no Alto dos Cacos, Almeirim.



*Glandes plumbeae*



Vestígios de produção metalúrgica

**Figura I.11.** Registo fotográfico dos projecteis de chumbo (*glandes plumbeae*) e vestígios de produção metalúrgica do Monte dos Castelinhos, Vila Franca de Xira.



**Figura I.12.** Registo fotográfico dos fragmentos disformes do Monte dos Castelinhos, Vila Franca de Xira.

**Tabela I.1.** Registo de identificação das amostras e contextos arqueológicos das *fistulae plumbeae aquariae* pertencentes ao espólio do Museu Monográfico e Ruínas de Conimbriga (MMC) ((a) – descontextualizada; (b) 3 das canalizações do Aqueduto foram amostradas em 2 pontos extremos, obtendo-se os pares MMC13, MMC14; MMC15, MMC16; e MMC17, MMC18; c – canalização; j – junção/união).

Referência laboratorial	Nº de inventário	Área amostrada da canalização	Contexto arqueológico	Cronologia ( <i>Anno Domini</i> )
MMC1		Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC2		Corpo	Insula Norte (IN)	Época cláudio – neroniana (41 – 68)
MMC4	260	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC5	270	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC6	272	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC7	275	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC8		Corpo	Casa de Cantaber (CC)	Época flaviana (69 – 96)
MMC9		Corpo	Aqueduto (A)	Reinado de Cláudio (41 – 54)
MMC10		Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC11		União longitudinal	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC12		Corpo	Termas do Sul (TS)	Época flaviana ou de Trajano (69 – 117)
MMC13(b)		Corpo	Aqueduto (A)	Reinado de Cláudio (41 – 54)
MMC14(b)		Corpo	Aqueduto (A)	Reinado de Cláudio (41 – 54)
MMC15(b)		Corpo	Aqueduto (A)	Reinado de Cláudio (41 – 54)
MMC16(b)		Corpo	Aqueduto (A)	Reinado de Cláudio (41 – 54)
MMC17(b)		Corpo	Aqueduto (A)	Reinado de Cláudio (41 – 54)
MMC18(b)		Corpo	Aqueduto (A)	Reinado de Cláudio (41 – 54)
MMC19	238	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC20	239	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC21	240	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
MMC22	241	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)

<b>MMC23</b>	242	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC24</b>	243	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC25</b>	244	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC26c</b>	245	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC26j</b>	245	União longitudinal	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC27</b>	246	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC28</b>	247	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC29</b>	248	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC30</b>	249	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC31</b>	250	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC32</b>	251	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC33</b>	252	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC34</b>	253	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC35</b>	254	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC36</b>	254	União longitudinal	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC37</b>	255	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC38</b>		Corpo	<i>Insula Norte (IN)</i>	Época cláudio - neroniana (41 – 68)
<b>MMC39</b>	258	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC40</b>	259	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC41</b>	259	União longitudinal	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC42</b>	261	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC43</b>	261	União longitudinal	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC44</b>	263	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC45</b>	263	União longitudinal	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC46</b>	271	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC47</b>	273	Corpo	Casa dos Repuxos (CR)	Reinado de Adriano (117-138)

<b>MMC48</b>	273	União longitudinal	Casa dos Repuxos ( <i>CR</i> )	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC49</b>	276	Corpo	Casa dos Repuxos ( <i>CR</i> )	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC50</b>		União entre 2 canos	Casa dos Repuxos ( <i>CR</i> )	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC51</b>		União entre 2 canos	Casa dos Repuxos ( <i>CR</i> )	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC52</b>	269 (A55)	Corpo	Casa dos Repuxos ( <i>CR</i> )	Reinado de Adriano (117-138)
<b>MMC53</b>		Corpo	Descontextualizada ( <i>a</i> )	

---

**Tabela I.2.** Registo de identificação das amostras de artefactos de chumbo recolhidos no Consórcio da Cidade Monumental de Mérida (M) e no Museu Nacional de Arte Romana em Mérida (MM), respectivamente.

Referência laboratorial	Nº de inventário	Artefacto	Contexto arqueológico	Cronologia
M1	8225-00-1	Corpo da canalização	Circo Romano (campanha 1995)	c. 180 d.C.
M2	700	União entre 2 canos	Descontextualizada	
M3	83	Corpo da canalização	<i>Paseio fluvial (Huerta de Otero)</i>	
M4	7011	Corpo da canalização	Área de serviços do teatro e anfiteatro	
M5	112	Corpo da canalização	Igreja de Santa Eulália <i>Añadir</i> “(Coro)”	
M6	700	Corpo da canalização	Descontextualizada	
M7	2510	Corpo da canalização	<i>Av. de Reina Sofia: Solar de Confederación</i>	Séc. I – IV d.C.
M9	8102-1231-0	Corpo da canalização	<i>Calle Almendralejo, 41</i>	Séc. II – III d.C.
M10	3023	Corpo da canalização	<i>Travessia Martir Santa Eulália A</i>	Séc. II – III d.C.
M11	3023	Corpo da canalização	<i>Travessia Martir Santa Eulália B</i>	Séc. II – III d.C.
M12	158-00-2	Sarcófago	<i>Sítio del Disco</i>	Séc. I – IV d.C.
M13	156	Urna funerária	<i>Carretera Madrid: campsa</i>	Séc. I – IV d.C.
MM1	36030	Urna funerária	<i>Necrópolis del Albarregas: Solar de la familia Gijón</i>	27 a.C. – Séc. II d.C.
MM2	12119	Sarcófago infantil	<i>Barriada de los Bodegones</i>	Séc. II – III d. C.
MM3		Corpo da canalização		
MM4	17188	União entre 2 canos	<i>Columbarios</i>	
MM5		Corpo da canalização		
MM6	4906	Corpo da canalização	<i>Almacén del Teatro Romano</i>	
MM7	17105	Ralo	<i>Columbarios</i>	
MM8	CE2016/7/15	Corpo da canalização		

<b>MM9</b>	CE2016/7/43	Corpo da canalização	
<b>MM10</b>	559	Corpo da canalização	<i>Calle Cervantes</i>
<b>MM11</b>	14177	Reforço da união (?) da canalização	
<b>MM12</b>	CE2016/7/28	União longitudinal	
<b>MM13</b>	CE2016/7/42	Corpo da canalização	
<b>MM14</b>	17468	Corpo da canalização	<i>Almacén del Teatro Romano</i>
<b>MM15</b>	14067	Corpo da canalização	
<b>MM16</b>	CE2016/7/32	União entre 2 canos	
<b>MM17</b>		Corpo da canalização	
<b>MM18</b>	CE2016/7/8	Corpo da canalização	

---

**Tabela I.3.** Registo de identificação das amostras de *fistulae plumbeae aquariae*, provenientes de Miróbriga e, obtidas *in situ* (RM) e no Museu Municipal de Santiago do Cacém (MT).

<b>Referência laboratorial</b>	<b>Área amostrada da canalização</b>	<b>Contexto arqueológico</b>	<b>Cronologia (Anno Domini)</b>
<b>RM1</b>	Corpo	Tanque da <i>Domus</i>	Séc. II
<b>RM2</b>	União longitudinal	Tanque da <i>Domus</i>	Séc. II
<b>RM3</b>	Corpo	Termas Este	Séc. I
<b>MT1</b>	Corpo	Termas	
<b>MT2</b>	União longitudinal	Termas	
<b>MT3</b>	Corpo	Termas	
<b>MT4</b>	União longitudinal	Termas	
<b>MT5</b>	União entre 2 canos	Termas	Sécs. I - IV
<b>MT6</b>	Corpo	Termas	
<b>MT7</b>	União longitudinal	Termas	
<b>MT8</b>	Corpo	Termas	
<b>MT9</b>	União longitudinal	Termas	

**Tabela I.4.** Registo de identificação das amostras de *fistulae plumbeae aquariae* pertencentes à colecção do Museu da Câmara Municipal de Aroche (A e FS) e do Museu Mineiro de Rio Tinto, Huelva – Espanha.

<b>Referência laboratorial</b>	<b>Nº de inventário</b>	<b>Área amostrada da canalização</b>	<b>Contexto arqueológico</b>	<b>Cronologia (Anno Domini)</b>
<b>A1</b>	CMA477	Corpo	Espaço Termal de San Mamés	
<b>A2</b>	CMA476	Corpo	Espaço Termal de San Mamés	
<b>A3</b>	CMA535	Corpo	Espaço Termal de San Mamés	
<b>A4</b>	CMA477	União longitudinal	Espaço Termal de San Mamés	Séc. I
<b>A5</b>	CMA535	União longitudinal	Espaço Termal de San Mamés	
<b>FS1</b>	CMA203	Corpo	Aqueduto de Fuente Seca	
<b>FS2</b>	CMA203	União longitudinal	Aqueduto de Fuente Seca	
<b>RT1</b>		Corpo	Cortalago	
<b>RT2</b>		Reforço	Cortalago	
<b>RT3</b>		Placa acoplada	Cortalago	Época Cláudio-Adriano
<b>RT4</b>		União longitudinal	Cortalago	



**Tabela I.5.** Registo de identificação das amostras de *glandes plumbeae* provenientes do sítio arqueológico do Alto dos Cacos (AC) [\*Gomes, 2012; \*\*Guerra *et al.*, 2014].

Referência laboratorial	Nº de inventário	Peso (g)*	Forma/Tipologia**	Cronologia
AC316	316	56,8	Oblonga	
AC317	317	67,6	Bicónica	
AC318	318	99,6	Bitroncocónica	
AC319	319	50,1	Oblonga	
AC320	320	55,7	Bicónica	
AC321	321	50,2	Bicónica	
AC322	322	41,9	Oliviforme	
AC323	323	78,2	Oblonga	
AC324	324	58,0	Oblonga	
AC325	325	105,1	Bicónica	
AC326	326	89,6	Bitroncocónica	
AC327	327	31,7	Oblonga	Campanhas militares de César (60 a.C.)
AC328	328	59,4	Oblonga	
AC329	329	53,9	Oblonga	
AC330	330	70,1	Oblonga	
AC331	331	57,4	Bicónica	
AC332	332	50,5	Oblonga	
AC333	333	70,0	Oblonga	
AC334	334	80,0	Bicónica	
AC335	335	52,5	Oblonga	
AC336	336	56,3	Oblonga	
AC337	337	54,3	Oblonga	
AC338	338	83,3	Oblonga	
AC339	339	71,1	Oblonga	

**Tabela I.6.** Registo de identificação das amostras de artefactos de chumbo recolhidos no Museu Municipal de Vila Franca de Xira provenientes do sítio arqueológico de Monte dos Castelinhos (MC).

Referência laboratorial	Nº de inventário	Tipo de artefacto	Cronologia
MC1	2794	Fragmentos disformes – Tira em processo de tratamento	
MC2	2895		
MC3	2792		
MC4	17010	<i>Glandes plumbeae</i>	
MC5	17011		
MC6	17012		
MC7	17385		
MC8	17386		
MC9	17387	Fragmentos disformes – Placa	
MC10	17388		
MC11	17389		
MC12	16803	<i>Glandes plumbeae</i>	Período Republicano (50/30 a.C.)
MC13	2905	Lingote	
MC14	239	Tira	
MC15	280	Tira com vestígios de corte	
MC16	2764	Tira enrolada sobre si mesma	
MC17	2791	Fragmentos disformes Tira em processo de tratamento	
MC18	2781	Elemento de lingote com vestígios de corte (?)	
MC19	2789	Tira em processo de tratamento	
MC20	2812	Tira pequena (?)	
MC21	2832	Tira com vestígios de corte	

<b>MC22</b>	2835		Resto de fundição
<b>MC23</b>	2833		Pingo de fundição
<b>MC24</b>	2848	Vestígios de produção metalúrgica	Resto de fundição torcido
<b>MC25</b>	2870		Pingo de fundição
<b>MC26</b>	2871		Pingo de fundição
<b>MC27</b>	2906		Peça em processo de fabrico
<b>MC28</b>	2907	Fragmentos disformes	Tira de chumbo
<b>MC29</b>	2911	Vestígios de produção metalúrgica	Resto de fundição

## Anexo II

**Tabela II.1** Concentração dos elementos menores e vestigiais determinados nas *fistulae plumbeae aquariae* de *Conimbriga* por ICP-QMS (Cu, Sb, Sn, expressos em %, excepto quando mencionado, Ag, As, Bi, Ni em mg kg<sup>-1</sup>, n.d. – não detectado; (a) – descontextualizada; (b) 3 das canalizações do Aqueduto foram amostradas em 2 pontos extremos, obtendo-se os pares MMC13, MMC14; MMC15, MMC16; e MMC17, MMC18).

Referência laboratorial	Contexto arqueológico	Ag	As	Bi	Cu	Ni	Sb	Sn
MMC1	CR	171	323	65	0,04	< 6,28	0,14	0,34
MMC2	IN	156	39	50	0,05	9,6	0,09	0,57
MMC4	CR	209	122	90	0,07	16	0,13	0,34
MMC5	CR	196	134	94	0,10	< 6,28	0,17	0,89
MMC6	CR	194	132	108	0,07	8,9	0,17	0,45
MMC7	CR	225	379	75	0,04	< 6,28	0,27	0,22
MMC8	CC	173	49	82	0,05	7,1	0,07	0,48
MMC9	A	95	40	< 4,62	0,12	36	0,16	3,1 mg kg <sup>-1</sup>
MMC10	CR	189	18	68	0,11	17	0,04	0,11
MMC12	TS	346	903	< 4,62	0,17	200	0,36	2,7 mg kg <sup>-1</sup>
MMC13(b)	A	98	133	45	0,17	43	0,16	< 2,69 mg kg <sup>-1</sup>
MMC14(b)	A	89	92	30	0,19	97	0,12	< 2,69 mg kg <sup>-1</sup>
MMC15(b)	A	81	46	15	0,18	187	0,11	0,03
MMC16(b)	A	85	33	15	0,17	105	0,10	0,01
MMC17(b)	A	63	35	6,6	0,13	35	0,14	< 2,69 mg kg <sup>-1</sup>
MMC18(b)	A	81	46	15	0,18	185	0,11	0,05
MMC19	CR	128	34	18	0,03	12	0,16	0,09
MMC20	CR	142	n.d.	< 4,62	0,02	7,7	0,05	2,8 mg kg <sup>-1</sup>
MMC21	CR	143	38	18	0,03	14	0,17	0,10
MMC22	CR	152	187	52	0,05	< 6,28	0,14	0,32
MMC23	CR	176	139	60	0,07	6,8	0,17	0,43
MMC24	CR	148	14	< 4,62	0,03	7,8	0,23	2,8 mg kg <sup>-1</sup>
MMC25	CR	168	129	77	0,06	< 6,28	0,19	0,38
MMC26	CR	154	29	53	0,06	< 6,28	0,03	0,72
MMC27	CR	149	204	27	0,02	43	0,23	0,39

MMC28	CR	147	91	80	0,08	8,8	0,13	0,40
MMC29	CR	157	189	28	0,02	18	0,24	0,37
MMC30	CR	168	13	< 4,62	0,03	7,6	0,23	3,3 mg kg <sup>-1</sup>
MMC31	CR	179	150	65	0,07	< 6,28	0,22	0,38
MMC32	CR	167	207	59	0,06	6,9	0,16	0,33
MMC33	CR	174	130	73	0,06	< 6,28	0,19	0,39
MMC34	CR	166	123	75	0,06	< 6,28	0,17	0,39
MMC35	CR	164	125	80	0,06	< 6,28	0,19	0,32
MMC37	CR	167	127	68	0,06	< 6,28	0,19	0,35
MMC38	IN	156	39	45	0,04	< 6,28	0,06	0,45
MMC39	CR	125	n.d.	4,9	0,02	8,6	0,05	5,0 mg kg <sup>-1</sup>
MMC40	CR	147	38	18	0,03	10	0,17	0,10
MMC42	CR	178	144	75	0,08	7,7	0,22	0,42
MMC44	CR	158	190	28	0,02	16	0,24	0,39
MMC46	CR	184	122	86	0,07	< 6,28	0,16	0,45
MMC47	CR	146	71	89	0,16	7,9	0,10	0,74
MMC49	CR	321	278	131	0,11	16	0,35	0,02
MMC52	CR	110	37	167	0,15	19	0,21	0,05
MMC53	(a)	59	18	< 4,62	0,03	10	0,24	3,7 mg kg <sup>-1</sup>

---

**Tabela II.2** Razões isotópicas do Pb,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $\pm$  desvio padrão), obtidas nas *fistulae plumbeae aquariae* de *Conimbriga* por ICP-QMS ((a) – descontextualizada; (b) 3 das canalizações do Aqueduto foram amostradas em 2 pontos extremos, obtendo-se os pares MMC13, MMC14; MMC15, MMC16; e MMC17, MMC18).

Referência laboratorial	Contexto arqueológico	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
MMC1	CR	18,264 $\pm$ 0,119	0,856 $\pm$ 0,002	2,119 $\pm$ 0,004
MMC2	IN	18,332 $\pm$ 0,077	0,855 $\pm$ 0,003	2,122 $\pm$ 0,005
MMC4	CR	18,308 $\pm$ 0,061	0,855 $\pm$ 0,001	2,120 $\pm$ 0,009
MMC5	CR	18,154 $\pm$ 0,065	0,856 $\pm$ 0,002	2,121 $\pm$ 0,007
MMC6	CR	18,153 $\pm$ 0,065	0,855 $\pm$ 0,003	2,127 $\pm$ 0,011
MMC7	CR	18,276 $\pm$ 0,043	0,856 $\pm$ 0,002	2,113 $\pm$ 0,008
MMC8	CC	18,332 $\pm$ 0,053	0,857 $\pm$ 0,002	2,124 $\pm$ 0,005
MMC9	A	18,292 $\pm$ 0,032	0,855 $\pm$ 0,002	2,108 $\pm$ 0,006
MMC10	CR	18,295 $\pm$ 0,081	0,856 $\pm$ 0,002	2,118 $\pm$ 0,008
MMC12	TS	18,368 $\pm$ 0,051	0,856 $\pm$ 0,003	2,119 $\pm$ 0,004
MMC13(b)	A	18,176 $\pm$ 0,093	0,857 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,007
MMC14(b)	A	18,189 $\pm$ 0,075	0,858 $\pm$ 0,004	2,105 $\pm$ 0,003
MMC15(b)	A	18,159 $\pm$ 0,072	0,857 $\pm$ 0,002	2,099 $\pm$ 0,006
MMC16(b)	A	18,172 $\pm$ 0,062	0,857 $\pm$ 0,002	2,101 $\pm$ 0,006
MMC17(b)	A	18,235 $\pm$ 0,032	0,860 $\pm$ 0,002	2,109 $\pm$ 0,008
MMC18(b)	A	18,166 $\pm$ 0,081	0,859 $\pm$ 0,003	2,110 $\pm$ 0,007
MMC19	CR	18,214 $\pm$ 0,054	0,855 $\pm$ 0,003	2,103 $\pm$ 0,011
MMC20	CR	18,256 $\pm$ 0,041	0,858 $\pm$ 0,002	2,106 $\pm$ 0,004
MMC21	CR	18,151 $\pm$ 0,053	0,858 $\pm$ 0,003	2,107 $\pm$ 0,007
MMC22	CR	18,158 $\pm$ 0,049	0,858 $\pm$ 0,003	2,104 $\pm$ 0,009
MMC23	CR	18,184 $\pm$ 0,038	0,859 $\pm$ 0,003	2,104 $\pm$ 0,008
MMC24	CR	18,123 $\pm$ 0,042	0,859 $\pm$ 0,001	2,106 $\pm$ 0,005
MMC25	CR	18,162 $\pm$ 0,108	0,859 $\pm$ 0,003	2,102 $\pm$ 0,010
MMC26	CR	18,185 $\pm$ 0,057	0,860 $\pm$ 0,002	2,101 $\pm$ 0,003
MMC27	CR	18,275 $\pm$ 0,047	0,857 $\pm$ 0,004	2,094 $\pm$ 0,004
MMC28	CR	18,153 $\pm$ 0,054	0,858 $\pm$ 0,001	2,105 $\pm$ 0,002

MMC29	CR	18,292 ± 0,033	0,853 ± 0,001	2,093 ± 0,008
MMC30	CR	18,104 ± 0,074	0,858 ± 0,003	2,110 ± 0,004
MMC31	CR	18,146 ± 0,100	0,860 ± 0,003	2,109 ± 0,004
MMC32	CR	18,156 ± 0,055	0,859 ± 0,002	2,107 ± 0,005
MMC33	CR	18,201 ± 0,044	0,857 ± 0,002	2,102 ± 0,007
MMC34	CR	18,144 ± 0,066	0,859 ± 0,002	2,109 ± 0,009
MMC35	CR	18,234 ± 0,068	0,859 ± 0,002	2,117 ± 0,005
MMC37	CR	18,170 ± 0,061	0,861 ± 0,002	2,111 ± 0,008
MMC38	IN	18,170 ± 0,071	0,859 ± 0,002	2,107 ± 0,006
MMC39	CR	18,075 ± 0,110	0,859 ± 0,002	2,112 ± 0,007
MMC40	CR	18,125 ± 0,070	0,862 ± 0,001	2,118 ± 0,002
MMC42	CR	18,210 ± 0,095	0,859 ± 0,003	2,109 ± 0,007
MMC44	CR	18,251 ± 0,051	0,857 ± 0,001	2,103 ± 0,009
MMC46	CR	18,180 ± 0,064	0,860 ± 0,002	2,112 ± 0,005
MMC47	CR	18,164 ± 0,054	0,861 ± 0,001	2,112 ± 0,005
MMC49	CR	18,186 ± 0,040	0,860 ± 0,003	2,111 ± 0,010
MMC52	CR	18,152 ± 0,087	0,860 ± 0,003	2,115 ± 0,007
MMC53	(a)	18,141 ± 0,066	0,861 ± 0,004	2,114 ± 0,015

---

**Tabela II.3** Concentração dos elementos menores e vestigiais determinados nos artefactos de chumbo de *Augusta Emerita* por ICP-QMS (Cu, Sb, Sn, expressos em %, excepto quando mencionado, Ag, As, Bi, Ni em mg kg<sup>-1</sup>, n.d. – não detectado; \* *fistulae plumbeae aquariae*).

Referência laboratorial	Ag	As	Bi	Cu	Ni	Sb	Sn
M1*	223	93	51	0,06	< 6,28	0,24	0,36
M3*	120	39	80	0,10	332	0,11	0,15
M4*	137	54	48	0,07	9,1	0,11	0,30
M5*	199	615	88	0,12	11	0,32	0,60
M6*	52	n.d.	12	0,11	12	0,16	7,4 mg kg <sup>-1</sup>
M7*	158	57	51	0,04	< 6,28	0,16	0,40
M9*	117	489	21	0,08	6,9	0,15	21 mg kg <sup>-1</sup>
M10*	173	96	62	0,05	< 6,28	0,12	0,30
M11*	232	62	42	0,05	< 6,28	0,14	0,35
M12	163	64	66	0,04	37	0,11	0,40
M13	178	78	42	0,06	13	0,09	0,60
MM1	130	106	80	0,06	6,5	0,06	0,09
MM2	209	55	67	0,03	n.d.	0,06	1,07
MM3*	135	60	79	0,05	< 6,28	0,10	0,71
MM5*	124	111	71	0,05	< 6,28	0,09	0,34
MM6*	128	114	75	0,05	< 6,28	0,09	0,36
MM7	167	54	90	0,04	28	0,10	1,51
MM8*	97	30	60	0,04	< 6,28	0,04	0,48
MM9*	123	33	70	0,03	< 6,28	0,08	0,51
MM10*	123	45	152	0,07	7,5	0,16	0,30
MM12*	158	50	63	0,05	< 6,28	0,38	0,04
MM13*	116	42	55	0,04	19	0,11	0,35
MM14*	111	40	59	0,03	< 6,28	0,09	0,35
MM15*	132	< 4,75	13	0,03	6,4	0,04	8 mg kg <sup>-1</sup>
MM17*	133	52	94	0,03	n.d.	0,08	0,20
MM18*	122	45	61	0,03	n.d.	0,09	0,18

**Tabela II.4** Razões isotópicas do Pb,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $\pm$  desvio padrão), obtidas nos artefactos de chumbo de *Augusta Emerita* por ICP-QMS (\* *fistulae plumbeae aquariae*).

Referência laboratorial	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
M1*	18,192 $\pm$ 0,050	0,858 $\pm$ 0,002	2,110 $\pm$ 0,004
M3*	18,221 $\pm$ 0,060	0,860 $\pm$ 0,002	2,113 $\pm$ 0,008
M4*	18,181 $\pm$ 0,101	0,861 $\pm$ 0,003	2,113 $\pm$ 0,006
M5*	18,192 $\pm$ 0,114	0,860 $\pm$ 0,003	2,113 $\pm$ 0,004
M6*	18,200 $\pm$ 0,060	0,858 $\pm$ 0,001	2,100 $\pm$ 0,005
M7*	18,150 $\pm$ 0,073	0,860 $\pm$ 0,002	2,102 $\pm$ 0,010
M9*	18,293 $\pm$ 0,049	0,856 $\pm$ 0,002	2,100 $\pm$ 0,006
M10*	18,185 $\pm$ 0,048	0,858 $\pm$ 0,003	2,095 $\pm$ 0,005
M11*	18,168 $\pm$ 0,054	0,860 $\pm$ 0,006	2,100 $\pm$ 0,009
M12	18,170 $\pm$ 0,170	0,859 $\pm$ 0,002	2,114 $\pm$ 0,005
M13	18,183 $\pm$ 0,092	0,856 $\pm$ 0,002	2,107 $\pm$ 0,010
MM1	18,197 $\pm$ 0,287	0,856 $\pm$ 0,002	2,101 $\pm$ 0,011
MM2	18,230 $\pm$ 0,193	0,859 $\pm$ 0,002	2,116 $\pm$ 0,013
MM3*	18,134 $\pm$ 0,200	0,858 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,006
MM5*	18,113 $\pm$ 0,182	0,859 $\pm$ 0,003	2,107 $\pm$ 0,008
MM6*	18,133 $\pm$ 0,232	0,858 $\pm$ 0,005	2,106 $\pm$ 0,016
MM7	18,094 $\pm$ 0,180	0,858 $\pm$ 0,001	2,105 $\pm$ 0,007
MM8*	18,385 $\pm$ 0,184	0,848 $\pm$ 0,003	2,090 $\pm$ 0,006
MM9*	18,111 $\pm$ 0,124	0,859 $\pm$ 0,001	2,105 $\pm$ 0,004
MM10*	18,148 $\pm$ 0,184	0,859 $\pm$ 0,002	2,105 $\pm$ 0,006
MM12*	18,158 $\pm$ 0,171	0,858 $\pm$ 0,002	2,102 $\pm$ 0,006
MM13*	18,120 $\pm$ 0,113	0,857 $\pm$ 0,002	2,106 $\pm$ 0,006
MM14*	18,144 $\pm$ 0,162	0,858 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,005
MM15*	18,140 $\pm$ 0,124	0,860 $\pm$ 0,002	2,111 $\pm$ 0,009
MM17*	18,158 $\pm$ 0,138	0,860 $\pm$ 0,003	2,113 $\pm$ 0,007
MM18*	18,156 $\pm$ 0,141	0,860 $\pm$ 0,002	2,110 $\pm$ 0,008

**Tabela II.5** Concentração dos elementos menores e vestigiais determinados nas *fistulae plumbeae aquariae* de *Mirobriga* por ICP-QMS (Cu, Sb, Sn, expressos em %, excepto quando mencionado, Ag, As, Bi, Ni em mg kg<sup>-1</sup>, n.d. – não detectado).

Referência laboratorial	Ag	As	Bi	Cu	Ni	Sb	Sn
RM1	147	48	143	0,05	14	0,09	0,22
RM3	153	50	976	0,10	10	0,35	0,01
MT1	131	72	236	0,05	10	0,11	0,37
MT3	152	63	270	0,06	n.d.	0,12	0,54
MT6	135	76	219	0,05	n.d.	0,11	0,40
MT8	142	80	225	0,06	18	0,12	0,42

**Tabela II.6** Razões isotópicas do Pb,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $\pm$  desvio padrão), obtidas nas *fistulae plumbeae aquariae* de *Miróbriga* por ICP-QMS.

Referência laboratorial	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
RM1	18,163 $\pm$ 0,079	0,859 $\pm$ 0,003	2,108 $\pm$ 0,004
RM3	18,219 $\pm$ 0,095	0,856 $\pm$ 0,003	2,100 $\pm$ 0,007
MT1	18,245 $\pm$ 0,071	0,857 $\pm$ 0,002	2,102 $\pm$ 0,006
MT3	18,209 $\pm$ 0,073	0,857 $\pm$ 0,001	2,108 $\pm$ 0,006
MT6	18,241 $\pm$ 0,058	0,859 $\pm$ 0,004	2,106 $\pm$ 0,006
MT8	18,217 $\pm$ 0,082	0,858 $\pm$ 0,001	2,108 $\pm$ 0,005

**Tabela II.7** Concentração dos elementos menores e vestigiais determinados nas *fistulae plumbeae aquariae* de Arucci, Fuente Seca e Cortalago (Rio Tinto) por ICP-QMS (Cu, Sb, Sn, expressos em %, excepto quando mencionado, Ag, As, Bi, Ni em mg kg<sup>-1</sup>, n.d. – não detectado).

Referência laboratorial	Ag	As	Bi	Cu	Ni	Sb	Sn
A1	282	740	98	0,04	n.d.	0,36	7 mg kg <sup>-1</sup>
A2	253	538	127	0,04	n.d.	0,48	3 mg kg <sup>-1</sup>
A3	125	15	107	0,09	56	0,16	3 mg kg <sup>-1</sup>
FS1	58	n.d.	34	0,03	n.d.	0,13	4 mg kg <sup>-1</sup>
RT1	130	35	361	0,04	n.d.	0,10	0,77
RT3	124	32	366	0,04	n.d.	0,09	0,40

**Tabela II.8** Razões isotópicas do Pb,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $\pm$  desvio padrão), obtidas nas *fistulae plumbeae aquariae* de Arucci, Fonte Seca e Corta Lago (Rio Tinto) por ICP-QMS.

Referência laboratorial	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
A1	18,242 $\pm$ 0,073	0,857 $\pm$ 0,002	2,105 $\pm$ 0,007
A2	18,217 $\pm$ 0,080	0,855 $\pm$ 0,002	2,100 $\pm$ 0,007
A3	18,277 $\pm$ 0,139	0,860 $\pm$ 0,002	2,110 $\pm$ 0,008
FS1	18,170 $\pm$ 0,039	0,859 $\pm$ 0,002	2,113 $\pm$ 0,005
RT1	18,147 $\pm$ 0,120	0,859 $\pm$ 0,002	2,106 $\pm$ 0,002
RT3	18,178 $\pm$ 0,077	0,858 $\pm$ 0,004	2,104 $\pm$ 0,014

**Tabela II.9** Concentração dos elementos menores e vestigiais determinados nos projecteis de chumbo de Altos dos Cacos por ICP-QMS (Cu, Sb, Sn expressos em %, excepto quando mencionado, Ag, As, Bi, Ni em mg kg<sup>-1</sup>, n.d.– não detectado).

Referência laboratorial	Ag	As	Bi	Cu	Ni	Sb	Sn
AC316	101	n.d.	54	0,08	15	0,02	35 mg kg <sup>-1</sup>
AC317	89	35	65	0,05	11	0,05	0,06
AC318	100	464	61	0,04	15	0,05	0,13
AC319	79	34	61	0,05	16	0,06	0,05
AC320	21	n.d.	50	0,07	14	15 mg kg <sup>-1</sup>	7,90 mg kg <sup>-1</sup>
AC321	66	41	63	0,05	7,21	0,06	0,06
AC322	53	< 4,75	33	0,09	54	53 mg kg <sup>-1</sup>	< 2,69 mg kg <sup>-1</sup>
AC323	66	42	55	0,06	13	0,06	0,05
AC324	71	55	57	0,05	< 6,28	0,08	0,07
AC325	102	18	60	0,03	< 6,28	0,06	0,16
AC326	103	19	60	0,04	< 6,28	0,05	0,16
AC327	157	26	86	0,04	< 6,28	0,03	0,39
AC328	30	n.d.	71	0,13	10	19 mg kg <sup>-1</sup>	86 mg kg <sup>-1</sup>
AC329	77	29	64	0,05	< 6,28	0,05	0,04
AC330	89	10	63	0,05	< 6,28	0,03	0,05
AC331	25	n.d.	64	0,11	8,07	15 mg kg <sup>-1</sup>	8,49 mg kg <sup>-1</sup>
AC332	21	n.d.	60	0,09	6,78	4,94 mg kg <sup>-1</sup>	n.d.
AC333	45	< 4,75	29	0,02	n.d.	0,01	0,44
AC334	115	10	77	0,03	n.d.	0,03	0,30
AC335	71	51	64	0,05	< 6,28	0,08	0,07
AC336	69	51	63	0,05	< 6,28	0,08	0,07
AC337	63	35	63	0,04	n.d.	0,06	0,05
AC338	64	34	67	0,05	n.d.	0,06	0,08
AC339	63	45	53	0,04	n.d.	0,07	0,06

**Tabela II.10** Razões isotópicas do Pb,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $\pm$  desvio padrão) obtidas nos projectos de chumbo de Altos dos Cacos por ICP-QMS [Gomes, 2012].

Referência laboratorial	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
AC316	18,125 $\pm$ 0,056	0,857 $\pm$ 0,002	2,097 $\pm$ 0,01
AC317	18,417 $\pm$ 0,035	0,849 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,005
AC318	18,365 $\pm$ 0,044	0,849 $\pm$ 0,003	2,090 $\pm$ 0,009
AC319	18,416 $\pm$ 0,051	0,846 $\pm$ 0,003	2,081 $\pm$ 0,004
AC320	18,220 $\pm$ 0,058	0,857 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,005
AC321	18,481 $\pm$ 0,068	0,847 $\pm$ 0,002	2,088 $\pm$ 0,006
AC322	18,102 $\pm$ 0,038	0,858 $\pm$ 0,002	2,102 $\pm$ 0,003
AC323	18,407 $\pm$ 0,037	0,848 $\pm$ 0,002	2,096 $\pm$ 0,010
AC324	18,351 $\pm$ 0,023	0,846 $\pm$ 0,002	2,079 $\pm$ 0,006
AC325	18,548 $\pm$ 0,050	0,845 $\pm$ 0,002	2,089 $\pm$ 0,012
AC326	18,436 $\pm$ 0,042	0,849 $\pm$ 0,002	2,091 $\pm$ 0,008
AC327	18,319 $\pm$ 0,037	0,853 $\pm$ 0,003	2,088 $\pm$ 0,010
AC328	18,200 $\pm$ 0,080	0,856 $\pm$ 0,001	2,097 $\pm$ 0,010
AC329	18,446 $\pm$ 0,096	0,847 $\pm$ 0,003	2,098 $\pm$ 0,007
AC330	18,282 $\pm$ 0,042	0,852 $\pm$ 0,003	2,096 $\pm$ 0,014
AC331	18,207 $\pm$ 0,099	0,856 $\pm$ 0,001	2,099 $\pm$ 0,005
AC332	18,185 $\pm$ 0,131	0,858 $\pm$ 0,002	2,093 $\pm$ 0,007
AC333	18,350 $\pm$ 0,109	0,850 $\pm$ 0,003	2,096 $\pm$ 0,010
AC334	18,178 $\pm$ 0,060	0,854 $\pm$ 0,004	2,101 $\pm$ 0,012
AC335	18,352 $\pm$ 0,119	0,849 $\pm$ 0,001	2,108 $\pm$ 0,014
AC336	18,342 $\pm$ 0,093	0,847 $\pm$ 0,001	2,093 $\pm$ 0,008
AC337	18,483 $\pm$ 0,059	0,845 $\pm$ 0,002	2,090 $\pm$ 0,008
AC338	18,437 $\pm$ 0,038	0,846 $\pm$ 0,003	2,092 $\pm$ 0,006
AC339	18,496 $\pm$ 0,024	0,847 $\pm$ 0,003	2,085 $\pm$ 0,009

**Tabela II.11** Concentração dos elementos menores e vestigiais determinados em diversos artefactos de chumbo do Monte dos Castelinhos por ICP-QMS (Cu, Sb, Sn expressos em %, excepto quando mencionado, Ag, As, Bi, Ni em mg kg<sup>-1</sup>, n.d. – não detectado).

Referência laboratorial	Ag	As	Bi	Cu	Ni	Sb	Sn
MC1	165	< 4,75	118	0,08	46	90 mg kg <sup>-1</sup>	0,05
MC2	90	n.d.	67	0,09	< 6,28	49 mg kg <sup>-1</sup>	3,02 mg kg <sup>-1</sup>
MC3	91	n.d.	60	0,09	12	5,3 mg kg <sup>-1</sup>	< 2,69 mg kg <sup>-1</sup>
MC4	161	n.d.	45	0,10	45	91 mg kg <sup>-1</sup>	0,02
MC5	233	23	77	0,04	n.d.	0,04	0,20
MC6	51	n.d.	69	0,07	< 6,28	0,02	7,93 mg kg <sup>-1</sup>
MC7	121	48	65	0,07	n.d.	0,06	0,07
MC8	11	n.d.	476	12 mg kg <sup>-1</sup>	n.d.	0,01	< 2,69 mg kg <sup>-1</sup>
MC9	146	n.d.	58	0,13	14	22 mg kg <sup>-1</sup>	n.d.
MC10	100	n.d.	44	0,14	9,35	31 mg kg <sup>-1</sup>	11 mg kg <sup>-1</sup>
MC11	329	n.d.	168	0,07	< 6,28	0,03	< 2,69 mg kg <sup>-1</sup>
MC12	55	n.d.	67	0,11	< 6,28	0,03	0,02
MC13	142	n.d.	94	0,08	8,47	76 mg kg <sup>-1</sup>	n.d.
MC14	139	n.d.	67	0,10	< 6,28	57 mg kg <sup>-1</sup>	n.d.
MC15	130	n.d.	67	0,12	9,26	58 mg kg <sup>-1</sup>	96 mg kg <sup>-1</sup>
MC16	216	7,07	186	0,09	6,61	0,05	56 mg kg <sup>-1</sup>
MC17	137	n.d.	56	0,07	n.d.	16 mg kg <sup>-1</sup>	0,03
MC18	77	n.d.	60	0,17	17	11 mg kg <sup>-1</sup>	3,96 mg kg <sup>-1</sup>
MC19	46	n.d.	32	0,06	n.d.	< 4,40 mg kg <sup>-1</sup>	1,13
MC20	125	n.d.	78	0,08	< 6,28	22 mg kg <sup>-1</sup>	12 mg kg <sup>-1</sup>
MC21	67	n.d.	68	0,11	< 6,28	49 mg kg <sup>-1</sup>	6,03 mg kg <sup>-1</sup>
MC22	134	n.d.	113	0,07	7,22	26 mg kg <sup>-1</sup>	4,94 mg kg <sup>-1</sup>
MC23	72	n.d.	60	0,09	10	< 4,40 mg kg <sup>-1</sup>	5,20 mg kg <sup>-1</sup>
MC24	145	n.d.	100	0,13	7,17	46 mg kg <sup>-1</sup>	5,77 mg kg <sup>-1</sup>
MC25	116	n.d.	76	0,09	< 6,28	2,13 mg kg <sup>-1</sup>	4,21 mg kg <sup>-1</sup>
MC26	79	n.d.	94	0,10	< 6,28	83 mg kg <sup>-1</sup>	8,06 mg kg <sup>-1</sup>
MC27	88	n.d.	56	0,06	21	17 mg kg <sup>-1</sup>	n.d.

MC28	91	n.d.	63	0,11	12	n.d.	4,02 mg kg <sup>-1</sup>
MC29	81	n.d.	60	0,15	15	4,03 mg kg <sup>-1</sup>	3,77 mg kg <sup>-1</sup>

---

**Tabela II.12** Razões isotópicas do Pb,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $\pm$  SD) obtidas em diversos artefactos de chumbo do Monte dos Castelinhos por ICP-QMS.

Referência laboratorial	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
MC1	18,353 $\pm$ 0,058	0,852 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,005
MC2	18,243 $\pm$ 0,022	0,856 $\pm$ 0,001	2,104 $\pm$ 0,007
MC3	18,207 $\pm$ 0,049	0,857 $\pm$ 0,003	2,106 $\pm$ 0,008
MC4	18,205 $\pm$ 0,043	0,857 $\pm$ 0,001	2,105 $\pm$ 0,006
MC5	18,360 $\pm$ 0,032	0,852 $\pm$ 0,002	2,101 $\pm$ 0,006
MC6	18,264 $\pm$ 0,031	0,856 $\pm$ 0,001	2,105 $\pm$ 0,004
MC7	18,469 $\pm$ 0,047	0,847 $\pm$ 0,002	2,095 $\pm$ 0,004
MC8	18,269 $\pm$ 0,010	0,855 $\pm$ 0,001	2,097 $\pm$ 0,005
MC9	18,187 $\pm$ 0,054	0,858 $\pm$ 0,001	2,110 $\pm$ 0,005
MC10	18,446 $\pm$ 0,034	0,847 $\pm$ 0,001	2,096 $\pm$ 0,006
MC11	18,235 $\pm$ 0,056	0,857 $\pm$ 0,001	2,106 $\pm$ 0,002
MC12	18,271 $\pm$ 0,041	0,854 $\pm$ 0,002	2,102 $\pm$ 0,005
MC13	18,191 $\pm$ 0,068	0,856 $\pm$ 0,003	2,105 $\pm$ 0,004
MC14	18,229 $\pm$ 0,019	0,856 $\pm$ 0,002	2,104 $\pm$ 0,007
MC15	18,210 $\pm$ 0,072	0,857 $\pm$ 0,002	2,102 $\pm$ 0,006
MC16	18,252 $\pm$ 0,026	0,856 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,008
MC17	18,257 $\pm$ 0,018	0,855 $\pm$ 0,004	2,103 $\pm$ 0,014
MC18	18,227 $\pm$ 0,040	0,857 $\pm$ 0,002	2,106 $\pm$ 0,008
MC19	18,294 $\pm$ 0,026	0,856 $\pm$ 0,004	2,108 $\pm$ 0,012
MC20	18,336 $\pm$ 0,057	0,854 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,010
MC21	18,456 $\pm$ 0,068	0,847 $\pm$ 0,002	2,093 $\pm$ 0,006
MC22	18,204 $\pm$ 0,059	0,857 $\pm$ 0,003	2,107 $\pm$ 0,008
MC23	18,257 $\pm$ 0,041	0,857 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,006
MC24	18,245 $\pm$ 0,090	0,857 $\pm$ 0,002	2,114 $\pm$ 0,007
MC25	18,224 $\pm$ 0,061	0,858 $\pm$ 0,002	2,103 $\pm$ 0,007
MC26	18,276 $\pm$ 0,023	0,857 $\pm$ 0,003	2,104 $\pm$ 0,008
MC27	18,244 $\pm$ 0,066	0,857 $\pm$ 0,002	2,102 $\pm$ 0,004

MC28	$18,204 \pm 0,042$	$0,858 \pm 0,003$	$2,103 \pm 0,008$
MC29	$18,246 \pm 0,035$	$0,856 \pm 0,003$	$2,106 \pm 0,008$

---