

FACULDADE DE LETRAS  
INSTITUTO DE ARQUEOLOGIA

# CONIMBRIGA

*VOLUME XXV*



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

1986

**J. M. PEIXOTO CABRAL e J. C. WAERENBORGH**  
Departamento de Química, Instituto de Energia, LNETI, Sacavém

**M. O. FIGUEIREDO**  
Centro de Cristalografia e Mineralogia, IICT, Lisboa.

**P. H. M. MATIAS**  
Department of Crystallography, University of Pittsburgh

**CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA CERÂMICA CINZENTA FINA  
DE CONIMBRIGA E DE SANTA OLAIA POR ESPECTROSCOPIA  
MOSSBAUER E DIFRAÇÃO DE RAIOS X**  
Conimbriga, XXV (1986), p. 5-21

**RESUMO :** Estudaram-se por espectroscopia Mossbauer e difracção de raios X 30 fragmentos cerâmicos, 21 de Conimbriga, da Idade do Ferro e da época romana e 9 de Santa Olaia, da Idade do Ferro, que já haviam sido estudados por activação neutrónica. Os resultados obtidos foram depois analisados recorrendo a métodos de taxonomia numérica. Verificou-se, tal como no primeiro estudo, que a cerâmica de Santa Olaia se discrimina da cerâmica de Conimbriga. Observou-se, além disso, a existência de dois grupos de cerâmica de Conimbriga, que se caracterizam essencialmente pela presença ou ausência de illite. Todavia, ambos os grupos contêm cerâmica da Idade do Ferro e da época romana.

**SUMMARY :** Thirty sherds of fine grey ware from the Iron Age and Roman period, excavated at Conimbriga and Santa Olaia and which had already been analysed by neutron activation, were studied by Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction. The experimental data were then subjected to factor analysis. As in the first study, we have been able to distinguish between the Santa Olaia and Conimbriga pottery. Furthermore, in this study two distinctive groups of pottery from Conimbriga were recognized, differing essentially in their illite contents. We have not been able, however, to find significant differences between the Iron age and the Roman Conimbriga specimens.

(Página deixada propositadamente em branco)

# **CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA CERÂMICA CINZENTA FINA DE CONIMBRIGA E DE SANTA OLAIA POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

## **1. Introdução**

A cerâmica cinzenta fina é um tipo de cerâmica relativamente frequente, a partir da Idade do Ferro, em estações arqueológicas portuguesas nomeadamente Castro de Santa Olaia e Conimbriga.

Para a cerâmica de Conimbriga foi possível, com base num estudo tipológico e estratigráfico, distinguir dois grupos: (1) cerâmica torneada da Idade do Ferro, de tradição indígena; e (2) cerâmica alto-imperial, de feição romana. Contudo, não se conseguiu reconhecer nenhuma diferença significativa entre estes dois grupos seguindo um critério exclusivamente tecnológico, isto é, dando prioridade a aspectos relacionados seja com o processo de acabamento seja com a natureza da pasta e as condições de cozedura [1].

Por outro lado, estudos efectuados sobre a composição química da pasta dalguns fragmentos de cerâmica cinzenta fina achados naquelas duas estações arqueológicas, mediante análise por activação com neutrões térmicos, embora tivessem possibilitado discriminar a cerâmica de Santa Olaia da de Conimbriga e, por consequência, concluir que muito provavelmente estas cerâmicas teriam sido fabricadas localmente recorrendo a barreiros diferentes, também não permitiram discernir diferenças significativas entre a cerâmica torneada de Conimbriga de tradição indígena e a cerâmica de Conimbriga de feição romana. Estes estudos vieram, pois, apoiar a ideia de que a co-existência de tradições indígenas com as trazidas para Conimbriga pelos romanos terá conduzido

a uma influência recíproca em diversos campos designadamente no da produção de cerâmica para uso corrente [2,3].

É de notar que a análise de pastas de cerâmicas por activação com neutrões térmicos, ou por outros métodos de análise elementar, fornece informações que interessam sobretudo para determinar a proveniência das cerâmicas [4]. Torna-se pois indispensável para estudar as suas características tecnológicas efectuar outros tipos de análise, em particular a análise estrutural, fazendo uso de diferentes métodos nomeadamente de determinação da porosidade, de difracção de raios X, de análise térmica diferencial, de dilatação térmica, de microscopia óptica (transmissão ou reflexão), de microscopia electrónica de varrimento, de espectroscopia Mõssbauer, etc..

Alguns destes métodos foram já utilizados no estudo da tecnologia da cerâmica comum local e regional de Conimbriga, particularmente a difracção de raios X, a análise térmica diferencial, a microscopia óptica e o método de determinação da porosidade [5]. No que diz respeito à cerâmica cinzenta fina as conclusões mais importantes que se retiraram foram em resumo as seguintes: (a) a pasta, em geral fina e compacta, contém quartzo (em secções muito pequenas), feldspatos alcalinos, plagioclases, minerais micáceos e grande quantidade de matéria orgânica; (b) teria sido fabricada com argilas provenientes da região de Pombal-Barracão; e (c) a temperatura de cozedura teria sido normalmente baixa (550-600°C), raras vezes atingindo 800°C. Infelizmente, porém, o relatório que foi publicado sobre as análises desta cerâmica não inclui uma grande parte dos resultados experimentais obtidos e, por isso, não permite compreender bem como se chegou a algumas destas conclusões.

O método de espectroscopia Mõssbauer só começou a ser usado em estudos de cerâmica antiga a partir de 1969 [6]. O interesse da sua aplicação neste domínio reside sobretudo no facto de poder fornecer algumas informações importantes para o estudo das técnicas de cozedura empregadas pelos antigos oleiros, em particular no que toca à temperatura e à atmosfera dos fornos durante a cozedura [7]. Poderá ter interesse também em estudos de proveniência e cronologia de cerâmicas, embora subsistam muitas dúvidas sobre a importância da sua aplicação nestas duas áreas [7,8]. Essas informações acham-se nos valores dos parâmetros

do  $^{57}\text{Fe}$  determinados a partir de espectros Mossbauer dos materiais cerâmicos, os quais estão relacionados com o comportamento químico do ferro, contido geralmente nas argilas utilizadas na sua manufactura numa percentagem oscilando entre 5 e 10%, nos processos de transformação destas argilas durante a cozedura. Informações importantes podem encontrar-se ainda em espectros Mossbauer dos materiais cerâmicos, depois de serem submetidos a reaquecimento no laboratório a diferentes temperaturas e em diferentes atmosferas.

Assim, atendendo à escassez de evidência experimental para demonstrar muitas das conclusões extraídas no citado relatório das análises da cerâmica comum local e regional de Conimbriga, e dado o interesse do método de espectroscopia Mossbauer para estudar as técnicas de cozedura usadas na manufactura de cerâmica, achou-se que poderia ser útil aplicar este método ao estudo da cerâmica cinzenta fina de Conimbriga. O presente trabalho constitui uma primeira tentativa neste sentido.

Porém, como não conseguimos confirmar por meio da análise por activação com neutrões térmicos que esta cerâmica teria sido fabricada com argilas provenientes da região de Pombal-Barracão nem encontrar por enquanto a fonte provável da matéria prima utilizada nessa fabricação [9], não se fizeram por ora ensaios de aquecimento de argilas. Por outro lado, uma vez que se verificou que a pasta da maioria dos fragmentos de cerâmica observados com auxílio da espectroscopia Mossbauer contém a maior parte do seu ferro no estado de oxidação II e se sabe ainda muito pouco sobre os processos que têm lugar durante a cozedura de argilas em atmosfera redutora, também não se fizeram ensaios de reaquecimento dos materiais cerâmicos. Quer dizer, esta primeira tentativa foi confinada simplesmente ao exame da pasta dos fragmentos de cerâmica tendo em vista sobretudo o seguinte: (1) averiguar se terá havido ou não diferenças nas condições de cozedura entre a cerâmica torneada de Conimbriga de tradição indígena e a cerâmica fabricada no mesmo lugar de feição romana; e (2) verificar se a cerâmica de Santa Oláia, «com influência da colonização púnica», e a cerâmica de Conimbriga, atribuível ao estádio final da Idade do Ferro contemporâneo dos inícios da romanização, que se diferenciam quanto à sua composição

química, diferem também relativamente a algumas características tecnológicas. Por se achar conveniente, o exame por espectroscopia Mössbauer foi complementado com radiogramas de Debye-Scherrer.

## 2. Material e Métodos

*Amostras.* Estudaram-se 30 fragmentos de cerâmica cinzenta fina, dos quais 21 achados em Conimbriga — quinze da Idade do Ferro (C16-C24, C26, C28-C32) e seis da época romana (C25, C27, C33-C36) — e nove achados em Santa Olaia, da Idade do Ferro (S01-S09). Estes fragmentos foram os mesmos que os utilizados no primeiro dos estudos já referidos sobre a composição química da pasta dessa cerâmica[2]. Deles recolheram-se amostras sob a forma de pó, as quais foram homogeneizadas conforme se descreveu nesse primeiro estudo. Note-se que nem todas estas amostras são cinzentas, em virtude de nalguns casos a cor da cerâmica no cerne diferir da cor à superfície. Achou-se, por isso, vantajoso precisar as suas cores, para o que se recorreu à carta de cores distribuída por *The Geological Society of America* [10].

*Espectros Mössbauer.* Utilizou-se um espectrómetro de transmissão de tipo convencional. Os espectros foram obtidos pelo método de aceleração constante e registados num subgrupo de memória de 400 canais de um analisador multicanal (gradiente da velocidade de 0,07 mm/s.canal); no caso de amostras apresentando uma componente hiperfina magnética apreciável os espectros foram acumulados em 1024 canais (gradiente da velocidade de 0,05 mm/s. canal). O detector usado foi um cristal de cintilação de NaI (Tl) com 0,2 mm de espessura. A calibração do espectrómetro foi feita utilizando uma lâmina de ferro metálico. Os absorvedores foram preparados com cerca de 60 mg/cm<sup>2</sup> de pasta de cerâmica em pó, cuja quantidade é equivalente a 2-5 mg/cm<sup>2</sup> de ferro natural consoante a amostra. Recorreu-se a fontes de <sup>57</sup>Co implantado numa matriz de Pd ou Rh, com uma actividade de cerca de 10 mCi, mas todos os desvios isoméricos foram expressos em relação ao absorvedor de ferro metálico. A fonte foi mantida à temperatura ambiente e o absorvedor foi arrefecido até à temperatura do

azoto líquido a fim de se tentar medir a componente magnética que, para a maior parte das amostras, se mostrava muito pequena mesmo a esta temperatura. No entanto, para algumas amostras fizeram-se também espectros com o absorvedor à temperatura ambiente. A análise dos espectros foi efectuada num computador PDP 11 usando o programa de Stone[11] com algumas alterações; este programa ajusta um somatório de Lorentzianos pelo método de regressão não-linear de Gauss.

*Radiogramas de Debye-Scherrer.* Utilizou-se a radiação Ka do cobre, produzida sob uma tensão de 40 kV e uma intensidade de corrente catódica de 25 mA, um filtro de Ni e colimadores especiais para argilas.

*Análise de dados.* A fim de facilitar a análise dos resultados obtidos recorreu-se aos métodos de análise em componentes principais e de análise em coordenadas principais [12].

Na análise em componentes principais, para caracterizar os fragmentos de cerâmica, usaram-se cinco caracteres quantitativos nomeadamente cinco parâmetros determinados a partir dos espectros Mössbauer: os desvios isoméricos  $\delta\text{Fe}^{2+}$  e  $\delta\text{Fe}^{3+}$ ; os desdobramentos quadrupolares  $\text{AE}_Q \text{Fe}^{2+}$  e  $\text{AE}_Q \text{Fe}^{3+}$ ; e a intensidade relativa  $\text{IFe}^{2+}$  do dublete devido a fases paramagnéticas com  $\text{Fe}^{2+}$ . Neste caso, efectuou-se a standardização de caracteres na matriz de dados e, para quantificar a dissemelhança entre os fragmentos de cerâmica, calculou-se a distância euclidiana média,  $d_j^{\wedge}$  definida por

$$= d_{jk} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - x_{ik})^2 \right]^{1/2}$$

onde  $x_{ij}$  representa o valor standardizado do carácter  $i$  na amostra  $j$ ,  $x_{ik}$  o valor standardizado do mesmo carácter na amostra  $k$  e  $n$  o número de caracteres [13].

Na análise em coordenadas principais os fragmentos de cerâmica foram caracterizados com oito caracteres, cinco quantitativos (os cinco acabados de referir) e três qualitativos de vários

estados (a cor das amostras e dois minerais detectados por difractometria de raios X). Aqui o coeficiente de semelhança entre cada par de amostras  $j$  e  $k$  foi calculado pela fórmula de Gower [14],

$$S_{jk} = 1 - \frac{|x_{ij} - x_{ik}|}{R_i}$$

onde  $x_{ij}$  representa o valor do estado do carácter  $i$  na amostra  $j$ ,  $x_{ik}$  o valor do estado do mesmo carácter na amostra  $k$  e  $R_i$  o intervalo de variação dos estados desse carácter em relação ao total dos fragmentos de cerâmica. Para os caracteres qualitativos,  $S_{jkc}$  foi calculado a partir da expressão

$$S_{jkc} = \frac{m_{jk}}{n_q}$$

onde  $m_{jk}$  é o número de caracteres codificados com o mesmo símbolo nas amostras  $j$  e  $k$  (número de caracteres qualitativos concordantes) e  $n_q$  é o número total de caracteres qualitativos.

Os cálculos relativos às análises em componentes principais e em coordenadas principais foram feitos num computador NORD 500 usando o sistema de programas NT-SYS[15] e o programa NUTAX2[16], este último para determinar a matriz de coeficientes de semelhança utilizada na análise em coordenadas principais.

### 3. Resultados e Discussão

Na Fig. 1 mostram-se os espectros Mössbauer típicos da cerâmica estudada, à temperatura ambiente e à temperatura do azoto líquido, os quais apresentam as características normais: 1) um dublete devido a fases paramagnéticas com  $Fe^{2+}$ ; 2) um dublete devido a fases paramagnéticas com  $Fe^{3+}$ ; e 3) uma estrutura hiperfina magnética  $M$  devida a fases ferromagnéticas. Há que notar, porém, que esta estrutura hiperfina só se revelou apreciável nos casos dos fragmentos C34 e S07.

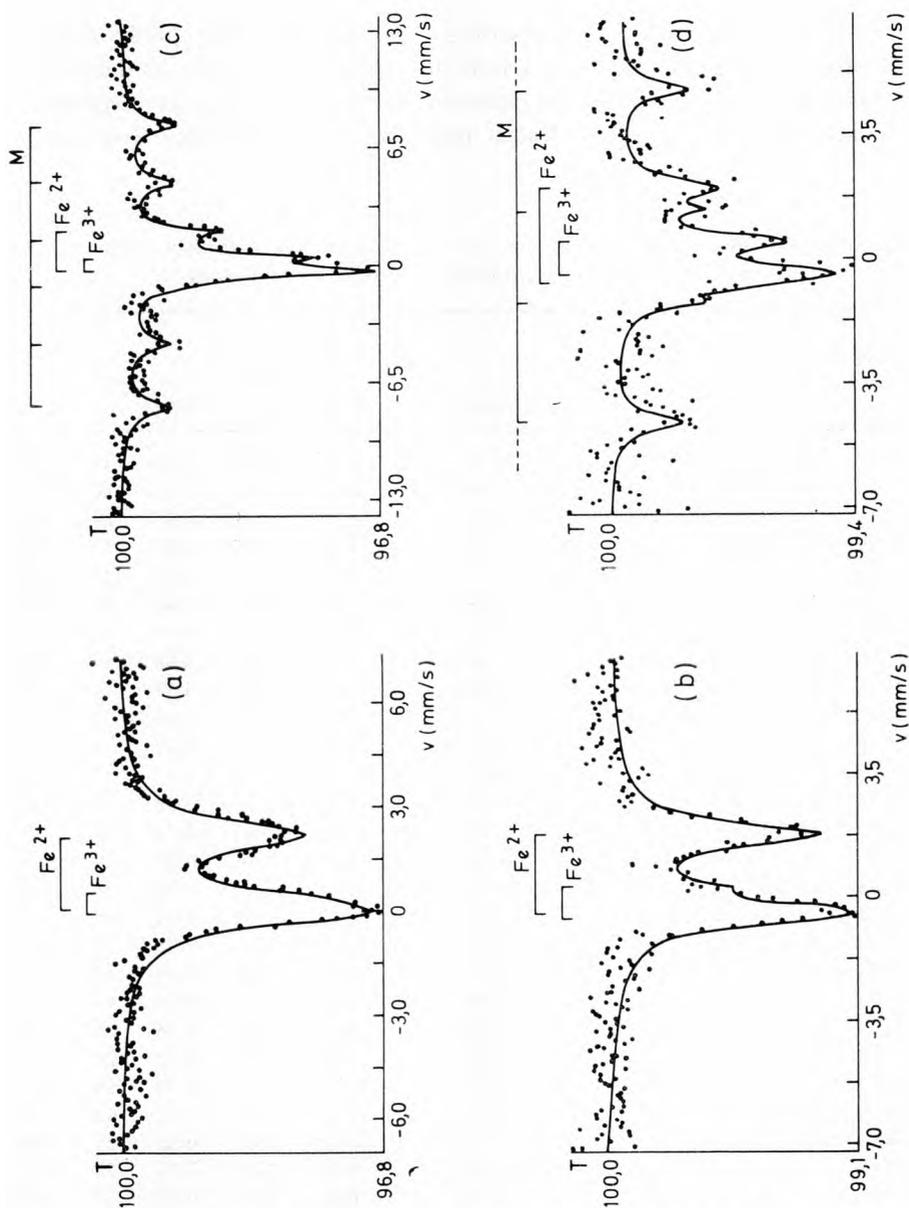


FIG. 1 — Espectros Mössbauer típicos da cerâmica estudada: (a) amostra C24 à temperatura ambiente; (b) amostra C24,  $T = 80^\circ K$ ; (c) amostra C34 à temperatura ambiente; (d) amostra C34,  $T = 80^\circ K$ .

No Quadro 1 encontram-se os valores dos parâmetros Mössbauer determinados a partir dos espectros obtidos: os desvios isoméricos  $S$ , os desdobramentos quadrupolares  $\Delta E_Q$ , as larguras das riscas  $l$  e as intensidades relativas / dos referidos dubletes

QUADRO 1 — Parâmetros Mössbauer de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em cerâmica cinzenta fina de Conimbriga e de Santa Olaia, à temperatura de  $80^\circ K$ .

Cerâmica	Cor	$Fe^{2+}$				$Fe^{3+}$				$\chi^2$
		$\delta$ mm/s	$\Delta E_Q$ mm/s	$l$ mm/s	$I$ %	$\delta$ mm/s	$\Delta E_Q$ mm/s	$l$ mm/s	$I$ %	
C 16	10 YR 6/2	1.08	2.22	0.78	85	0.15	0.88	0.49	15	1.11
C 17	10 YR 6/2	1.07	2.18	0.80	70	0.29	1.05	0.64	30	1.09
C 18	10 YR 6/2	1.19	2.26	0.81	80	0.43	1.14	0.49	20	0.82
C 19	10 YR 7/3	1.16	2.31	0.64	25	0.38	1.15	0.80	75	0.91
C 20	N 7	1.19	2.30	0.75	84	0.29	1.00	0.43	16	0.86
C 21	10 YR 7/3	1.17	2.41	0.68	48	0.41	0.97	0.84	52	0.97
C 22	10 YR 6/2	1.19	2.28	0.83	93	0.36	0.96	0.35	7	0.80
C 23	10 YR 7/3	1.18	2.40	0.60	53	0.29	0.96	0.98	47	0.97
C 24	N 7	1.10	2.21	0.82	87	0.25	0.98	0.41	13	1.00
C 25	10 YR 7/2	1.26	2.39	0.52	28	0.37	0.92	0.67	72	0.77
C 26	10 YR 6/2	1.06	2.17	0.77	77	0.28	1.02	0.52	23	0.95
C 27	N 6	1.05	2.15	0.90	100					1.00
C 28	10 YR 6/2	1.14	2.36	0.75	45	0.45	1.08	0.99	55	0.99
C 29	5 YR 6/4	1.11	2.43	0.86	44	0.45	0.87	0.72	56	1.17
C 30	N 7	1.18	2.39	0.75	74	0.46	0.86	0.65	26	0.86
C 31	10 YR 7/2	1.15	2.27	0.62	37	0.34	1.02	0.70	63	0.83
C 32	10 YR 7/2	1.12	2.29	0.81	82	0.35	1.04	0.55	18	0.89
C 33	10 YR 6/2	1.11	2.34	0.78	70	0.40	0.87	0.95	30	0.94
C 34	10 YR 4/2	1.13	2.65	0.62	27	0.50	0.86	0.64	44	0.91
C 35	10 YR 6/2	1.07	2.18	0.79	81	0.25	0.97	0.56	19	1.05
C 36	10 YR 6/2	1.09	2.13	0.79	79	0.23	1.00	0.48	21	1.00
SO 1	10 YR 6/2	1.06	2.22	0.81	74	0.34	0.98	0.52	26	0.87
SO 2	N 7	1.01	2.32	0.75	76	0.42	0.77	0.79	24	0.83
SO 3	10 YR 7/3	1.04	2.27	0.70	32	0.37	0.98	0.72	68	0.92
SO 4	10 YR 6/2	1.11	2.43	0.74	79	0.43	0.62	0.63	21	0.86
SO 5	10 YR 7/2	1.08	2.61	0.62	27	0.48	1.06	0.77	73	0.87
SO 6	10 YR 7/2	1.11	2.38	0.79	48	0.45	1.04	0.72	52	0.94
SO 7	5 YR 6/4	1.24	2.39	0.50	22	0.42	1.00	0.80	51	1.02
SO 8	10 YR 6/2	1.01	2.29	0.72	71	0.46	0.60	0.82	29	1.06
SO 9	10 YR 6/2	1.18	2.47	0.65	66	0.45	0.95	0.72	34	0.95

(para os fragmentos C34 e S07 a soma destas intensidades não é de 100% devido à contribuição da estrutura hiperfina magnética). No mesmo quadro estão ainda registadas as cores das amostras da pasta dos fragmentos de cerâmica.

No Quadro 2 apresentam-se os resultados da análise mineralógica efectuada por difracção de raios X, os quais exprimem de modo grosseiro as quantidades relativas de dois minerais detectados na pasta desses fragmentos, ilite e feldspato. É de notar que esta análise permitiu observar ainda a presença de quartzo em abundância em todas as amostras. Contudo, não foi possível estimar as suas quantidades relativas.

QUADRO 2 — Abundância relativa dalguns minerais detectados nas pastas de cerâmica por difracção de raios X.

Fragmento de cerâmica	Ilite	Feldspato
C16, C17, C24, C26, C27, C32, C35, C36	n.d.	X
C18, C19, C21-C23, C25, C28-C31, C33, C34	X	X
C20, SO1, SO6	X	vtg.
SO2, SO8	n.d.	vtg.
SO3, SO4, SO7	X	X
SO5, SO9	XX	vtg.

n.d. — teor inferior ao limite de detecção nas condições experimentais adoptadas,

vtg. — vestígios.

Na Fig. 2 mostram-se as projecções dos pontos representativos dos fragmentos de cerâmica caracterizados por aqueles parâmetros Mossbauer, no plano das duas primeiras componentes principais e no plano da primeira e da terceira. Nesta ordenação não foram incluídos os fragmentos C34 e S07 por se ter reconhecido que eram *outliers*. As percentagens de variância total explicadas pela primeira, segunda e terceira componentes principais são respectivamente 50,3%, 24,0% e 14,0%, ou seja, a ordenação dos 28 fragmentos considerados no espaço das três primeiras componentes principais tem em conta 88,3% de variância total.

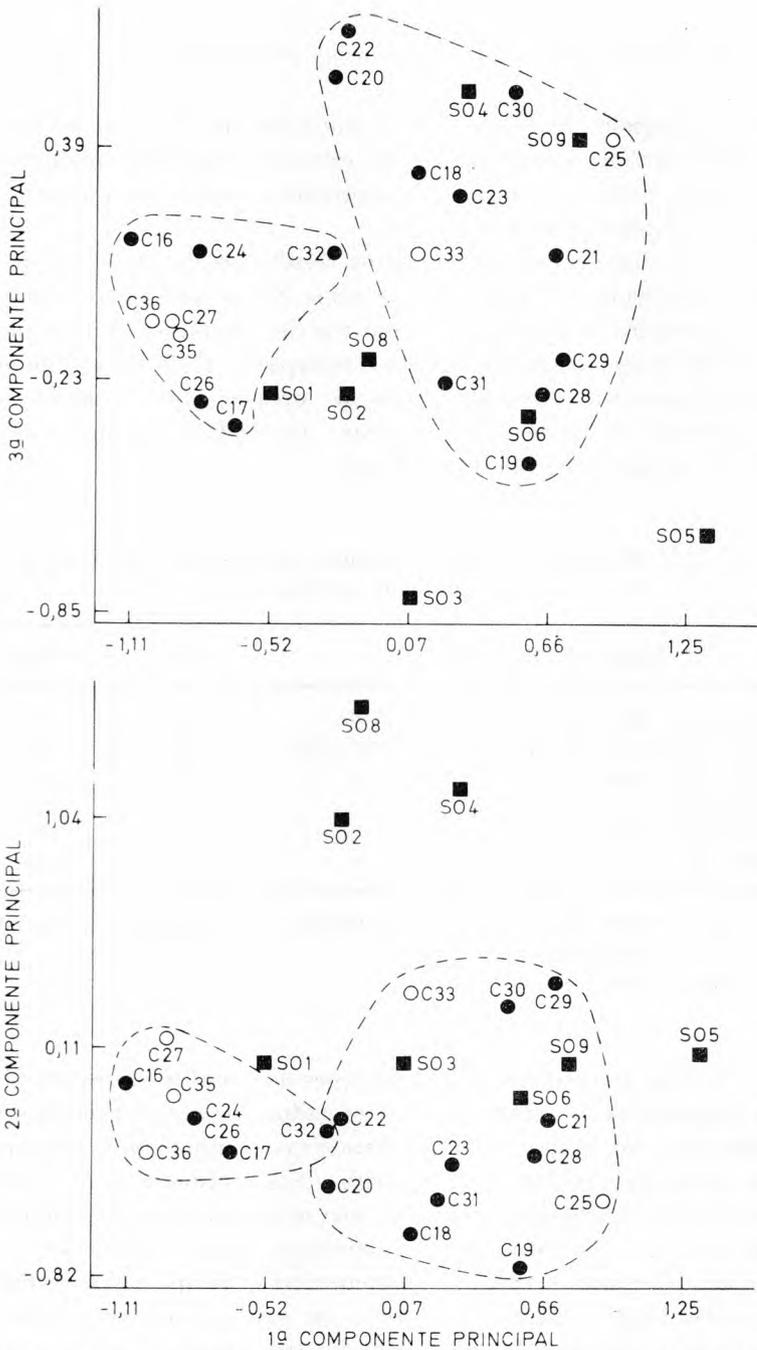


FIG. 2 — Projecções de 28 fragmentos cerâmicos, caracterizados pelos parâmetros Mössbauer, nos planos definidos pela 1.<sup>a</sup> e 2.<sup>a</sup> componentes principais e pela 1.<sup>a</sup> e 3.<sup>a</sup>. Os sinais e letras representam a proveniência: ● C (Coimbra); ■ SO (Santa Olaia). Os sinais a cheio referem-se a cerâmica da Idade do Ferro e os outros a cerâmica da época romana.

As projecções dos pontos representativos dos mesmos fragmentos de cerâmica, caracterizados agora não só pelos parâmetros Mössbauer mas também pela cor e pela abundância relativa de ilite e feldspato nas respectivas pastas, no plano das duas primeiras coordenadas principais e no plano da primeira e da terceira, são apresentadas na Fig. 3. Neste caso as percentagens de variância total explicadas pelas três primeiras coordenadas principais são 26,9%, 17,0% e 11,0%, isto é, a ordenação dos referidos fragmentos no espaço das três primeiras coordenadas principais tem em conta 54,9% de variância total.

Como se vê na Fig. 2, a caracterização dos fragmentos cerâmicos pelos parâmetros Mössbauer, para além de permitir diferenciar imediatamente os fragmentos C34 e S07, em virtude de serem os únicos que apresentam uma estrutura hiperfina magnética apreciável, põe em destaque a existência de três grupos de cerâmica: (1) um grupo constituído por oito fragmentos de Conimbriga (C16, C17, C24, C26, C27, C32, C35 e C36); (2) outro formado pelos doze restantes fragmentos de Conimbriga e onde se encontram também dois fragmentos de Santa Olaia (S06 e S09) ; e (3) um grupo de seis fragmentos de Santa Olaia (S01, S02, S03, S04, S05 e S08) muito dispersos.. O primeiro grupo é caracterizado por baixos valores de  $SFe^{2+}$ ,  $AE_Q$   $Fe^{2+}$  e  $SFe^{3+}$ , e altas percentagens de ferro no estado de oxidação II oscilando entre 70 e 100%. O segundo grupo caracteriza-se por valores de  $SFe^{2+}$ ,  $\Delta 7\%$   $Fe^{2+}$  e  $SFe^{3+}$  maiores que os do primeiro, e percentagens de ferro(II) em média mais baixas (média de 57%) embora para cinco fragmentos (C18, C20, C22, C30 e C33) elas sejam equivalentes variando entre 70 e 93%. O terceiro grupo não apresenta características tão bem definidas e daí a sua grande dispersão.

Note-se que os oitos fragmentos cerâmicos que constituem o primeiro grupo são precisamente os fragmentos de Conimbriga onde não se detectou ilite por difracção de raios X. Não é de estranhar, portanto, que a caracterização dos fragmentos cerâmicos não só pelos parâmetros Mössbauer como ainda pelos dois minerais cuja abundância relativa foi medida por aquele método tenha acentuado a diferenciação dos três referidos grupos (ver Fig. 3). Repare-se, por outro lado, em que a circunstância de se terem considerado mais estes dois atributos e a cor para efectuar aquela

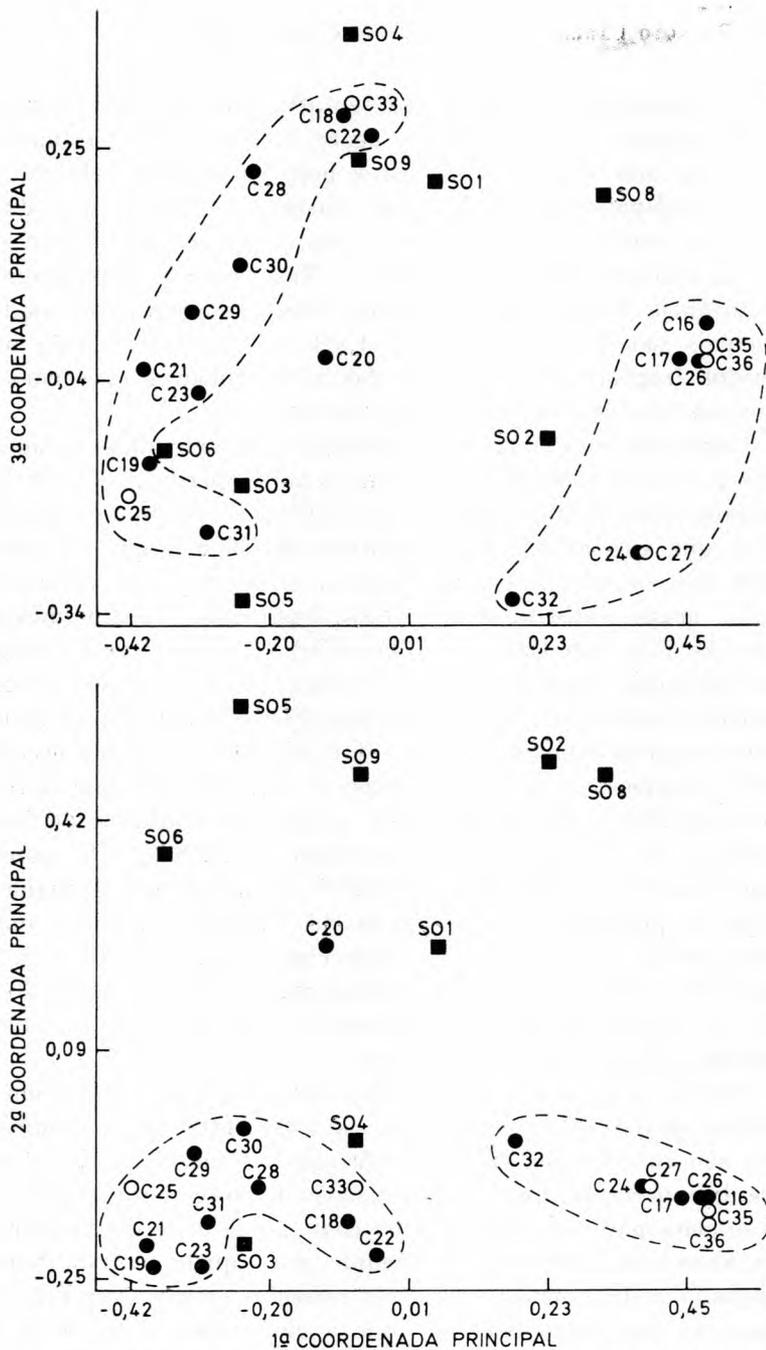


FIG. 3 — Projeções de 28 fragmentos cerâmicos, caracterizados pelos parâmetros Mössbauer, cor e abundância relativa de ilite e feldspato, nos planos definidos pela 1.ª e 2.ª coordenadas principais e pela 1.ª e 3.ª. Os sinais e letras representam a proveniência: ● C (Conimbriga); ■ SO (Santa Olaia). Os sinais a cheio referem-se a cerâmica da Idade do Ferro e os outros a cerâmica da época romana.

caracterização levou à transferência dos fragmentos C20, S06 e S09 do segundo grupo de cerâmica de Conimbriga para o grupo de Santa Olaia, cuja dispersão se manteve todavia muito acentuada. É de sublinhar que o fragmento C20 de Conimbriga já aparecera no grupo de Santa Olaia ao fazer-se a caracterização da cerâmica com base na composição química da pasta [2,3]. Quer dizer, tal como acontecera nos estudos efectuados nessa base, também neste estudo a cerâmica de Santa Olaia (incluindo o fragmento C20) se diferenciou da cerâmica de Conimbriga, sendo a discriminação maior quando à caracterização baseada nos parâmetros Mossbauer se juntaram atributos relacionados com a composição mineralógica e a cor da pasta. É de crer por isso que, não obstante esta discriminação poder resultar de diferenças de natureza tecnológica (verifica-se, por exemplo, que a percentagem de ferro (II) na cerâmica de Santa Olaia é em média um pouco menor que na cerâmica de Conimbriga), ela se deva principalmente a diferenças nas composições mineralógica e química das matérias-primas utilizadas na manufactura dessas cerâmicas.

Note-se além disso que, apesar de ter sido possível distinguir dois grupos de fragmentos cerâmicos de Conimbriga recorrendo aos resultados obtidos por espectroscopia Mossbauer, tanto um como outro contém cerâmica da Idade do Ferro e da época romana, isto é, mais uma vez não se conseguiu discriminar do ponto de vista tecnológico a cerâmica cinzenta fina de Conimbriga destas duas épocas. Importa assinalar ainda que a circunstância de não se detectar ilite nos materiais cerâmicos poderá não significar que as argilas utilizadas na sua fabricação não contivessem este mineral micáceo mas sim, simplesmente, que se tenha dado a sua decomposição térmica durante a cozedura. Uma temperatura de cozedura de 700°C poderá já ser suficiente para a desidroxilação da ilite se verificar [17]. Assim, o aparecimento de dois grupos de cerâmica cinzenta fina de Conimbriga ao fazer-se a sua caracterização pelos parâmetros Mossbauer levanta a questão de saber se esses grupos se devem ao uso de dois tipos diferentes de argilas que, não variando significativamente quanto à sua composição em oligoelementos, diferissem um pouco no que se refere à sua composição mineralógica, em particular à sua percentagem

de ilite, ou a diferenças nas condições de cozadura nomeadamente na temperatura de cozadura.

Infelizmente, porém, não é possível com base nos dados de que se dispõe dar uma resposta segura a esta questão, tornando-se necessário para tal adquirir um conhecimento mais alargado das composições química e mineralógica das cerâmicas. Um auxiliar precioso para a obtenção dessa resposta poderá ser o estudo cuidadoso de algumas argilas recolhidas de regiões vizinhas de Conimbriga, incluindo a observação dos processos que ocorrem durante a sua cozadura em atmosfera redutora. São esses novos dados e este estudo que nos propomos obter e fazer numa segunda tentativa.

### Agradecimentos

Desejamos agradecer ao Dr. F. Teixeira de Queiroz, do Instituto Gulbenkian de Ciência, o precioso auxílio prestado na elaboração do programa de análise de espectros Mössbauer. Queremos agradecer ainda ao Dr. M. Bravo Lima, da Estação Agronómica Nacional, a amável cedência do seu programa NUTAX2 para determinar matrizes de semelhança.

### REFERÊNCIAS

- [1] ALARCÃO, J., *Cerâmica comum local e regional de Conimbriga*, Coimbra. Suplementos de «Biblos», 8, 1974.
- [2] CABRAL, J. M. P.; GOUVEIA, M. A., *The application of neutron activation analysis and numerical taxonomic methods to the study of ancient fine grey pottery*. «Portugaliae Physica», 10, 1979, pp. 101-116.
- [3] CABRAL, J. M. P.; GOUVEIA, M. A.; ALARCÃO, A. M.; ALARCÃO, J., *Neutron activation analysis of fine grey pottery from Conimbriga, Santa Olaia and Tavadede, Portugal*. «J. of Archaeological Science», 10, 1983, pp. 61-70.
- [4] CABRAL, J. M. P., *Determinação da proveniência de cerâmicas*. «Arqueologia», N.º 4, 1981, pp. 74-82.
- [5] SEIXAS, M. T., *Relatório sobre a análise científica das pastas*, in «J. de Alarcão, Cerâmica comum local e regional de Conimbriga», Coimbra, Suplementos de «Biblos», 8, 1974, pp. 171-202.

- [6] COUSINS, D. R. ; DHARMAWARDENA, K. G., *Use of Mössbauer spectroscopy in the study of ancient pottery*. «Nature», 223, 1969, pp. 733-734.
- [7] ROSTIRÁS, A.; SIMOPOULOS, A.; GANGAS, N. H., *Analysis of archaeological artifacts*, in «R. L. Cohen, éd., Applications of Mossbauer Spectroscopy», Academic Press, 1976, pp. 241-261.
- [8] MANIATIS, Y.; SIMOPOULOS, A.; KOSTIKAS, A., *The investigation of ancient ceramic technologies by Mossbauer spectroscopy*, in «J. S. Olin & A. D. Franklin eds., Archaeological Ceramics, Washington, D. C., Smithsonian Institution Press, 1982, pp. 97-108.
- [9] CABRAL, J. M. P.; PRUDENCIO, M. I.; GOUVEIA, M. A., Trabalho não publicado.
- [10] GODDARD, E. N.; TRASK, P. D.; DEFORD, R. K.; ROVE, O. N.; SINGE WALD JR., J. T. ; OVERBECK, R. M., *Rock-colorchart*, The Geological Society of America, New York, N. Y., 1963.
- [11] BANCROFT, G. M.; MADDOCK, A. G.; ONG, W. K.; PRINCE, R. H.; STONE, A. J., *Mossbauer spectra of iron (III) diketone complexes*. «J. Chem. Soc. (A)», 1967, p. 1971.
- [12] HARMAN, H. H., *Modern Factor Analysis*, 2nd ed., University of Chicago Press, Chicago, 1967.
- [13] SNEATH, P. H. A.; SO KAL, R. R., *Numerical Taxonomy. The Principles and Practice of Numerical Classification*, W. F. Freeman, San Francisco, 1973.
- [14] GOWER, J. C., *A general coefficient of similarity and some of its properties*, «Biometrics», 27, 1971, pp. 857-871.
- [15] ROHLF, F. J.; KISHPAUCH, J.; KIRK, D., *NT-SYS Numerical taxonomy system of multivariate statistical programs*, Stony Brook, New York, Dept. of Ecology and Evolution, State University of New York, May 1982.
- [16] LIMA, M. B., Informação privada.
- [17] MANIATIS, Y.; SIMOPOULOS, A.; KOSTIKAS, A.; PERDIKATSIS, V., *Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides developed in fired clays \* the role of Ca*, «J. Am. Ceram. Soc.», 66, 1983, pp. 773-781.