

Mineralogia, matérias-primas e peças cerâmicas

Fernando Rocha¹ e Paulo Morgado²

Resumo: Os estudos de Arqueometria têm sido dominados por ensaios de datação, de caracterização tecnológica e de proveniência, sobretudo dos materiais inorgânicos (pedra, cerâmica e metais). Importa, pois, identificar, caracterizar e distinguir as potenciais matérias-primas, transformadas e alteradas/degradadas, e ensaiar a reconstrução da sua história de seleção, fabricação, usos e mudanças pós-aplicação. O processo cerâmico é essencialmente térmico, produzindo mudanças de fase, pelo que pode ser abordado como induzindo diagénese e metamorfismo, com as transformações mineralógicas a terem potencial valor de marcador de temperatura e as análises comparativas entre produto cerâmico e possível matéria-prima a terem carácter de "engenharia reversa". Para identificar as fases mineralógicas presentes numa associação complexa, as técnicas de difração de raios X são as mais comumente usadas, complementadas por Microscopia Óptica e Electrónica (transmissão e varrimento). A aplicação destas técnicas e de outras como: análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, espectrometria de absorção de infravermelhos, análise por microsonda electrónica, ressonância magnética nuclear e espectrometria de absorção Mossbauer, possibilita a identificação, a caracterização cristaloquímica e a classificação dos diversos minerais argilosos e permite tecnicamente a distinção útil entre diferentes associações de minerais argilosos assim como entre tipos diversos de argilas.

Palavras-chave: Mineralogia, Argilas, Cerâmicas arqueológicas, Proveniência

Abstract: Archeometry studies have been dominated by age determination, technological characterization and provenance, especially of inorganic materials (stone, ceramics and metals). It is therefore important to identify, characterize and distinguish the potential raw materials, transformed and modified/degraded, and rehearse the rebuilding of its selection, fabrication history, uses and post-application changes. The ceramic process is essentially thermal, producing phase changes, which can be approached as inducing diagenesis and metamorphism, with mineralogical transformations having potential value as firing temperature marker whereas the comparative analysis between ceramic product and raw material must be carried out with the character of "reverse engineering". To identify the mineralogical phases present in a complex association, X-ray diffraction techniques are the most commonly used, complemented by optical and electronic microscopy (transmission and scanning). The application of these and other techniques such as: differential thermal analysis, thermal gravimetric analysis, infrared absorption spectrometry, electron microprobe analysis, nuclear magnetic resonance and Mossbauer absorption spectrometry, enables the identification, crystallochemical characterization and classification of the various clay minerals and allows technical useful distinction between different associations of clay minerals as well as between various types of clays.

Keywords: Mineralogy, Clays, Archaeological ceramics, Provenance

¹Geobiotec (PEst-C-CTE/UI4035/2014), Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal. E-mail: tavares.rocha@ua.pt

²Geobiotec (PEst-C-CTE/UI4035/2014), Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal. E-mail: pjcmorgado@gmail.com

1. Introdução

Os estudos de Arqueometria têm sido dominados por ensaios de datação, de caracterização tecnológica e de proveniência, sobretudo dos materiais inorgânicos (pedra, cerâmica e metais).

Avanços na prospecção geofísica e na caracterização mineralógica e geoquímica têm levado a maior demanda por estes ensaios, nos quais comumente se aplicam os mesmos paradigmas da moderna ciência de materiais, em que se estuda estrutura, composição e propriedades dos artefatos para descobrir as suas matérias-primas assim como as características de processamento e desempenho.

Uma ampla gama de metodologias mineralógicas e geoquímicas existentes, tais como a microscopia óptica, difração de raios x (DRX), microscopia eletrônica, ICP-MS e INAA têm sido utilizadas na análise da cerâmicas antigas, na tentativa de elucidar a respectiva proveniência assim como padrões de comércio regional.

Importa, pois, identificar, caracterizar e distinguir as potenciais matérias-primas, transformadas e alteradas/degradadas, e ensaiar a reconstrução da sua história de seleção, fabricação, usos e mudanças pós-aplicação (Dias *et al.* 2003a, 2003b, 2005, Velosa *et al.* 2007, Costa *et al.* 2013).

O processo cerâmico é essencialmente térmico, produzindo mudanças de fase, pelo que pode ser abordado como induzindo diagénese e metamorfismo, com as transformações mineralógicas a terem potencial valor de marcador de temperatura e as análises comparativas entre produto cerâmico e possível matéria-prima a terem carácter de “engenharia reversa”. Para o geólogo, a cerâmica pode ser considerada como uma rocha artificial, que tenha sido submetida a temperaturas relativamente elevadas e cristalizado como um material metamórfico.

A presença/ausência de minerais diagnósticos nas cerâmicas antigas desempenham um papel vital na estimativa da temperatura de cozedura (Velde e Druc 1999). Análises de infravermelhos (FTIR) podem produzir uma verdadeira “impressão digital” de minerais, enquanto que a DRX fornece informações essenciais sobre os minerais presentes, sendo a ferramenta analítica primária para a caracterização e evolução térmica das fases minerais presentes. Análises térmicas são também uma ferramenta adequada para a análise de cerâmica antiga pois permitem controlar o processo de queima e registar as variações devidas ao processo térmico. As análises térmicas em conjunto com FTIR e DRX fornecem assim informações relevantes para a estimativa da temperatura de queima das cerâmicas antigas.

Análises mineralógicas de materiais (originalmente ricos em argila) após cozedura evidenciam que diferenças (na composição mineralógica inicial) entre matérias-primas diferentes (por exemplo, uma com carbonatos e outra sem) influenciam a evolução do processo cerâmico (nomeadamente, na definição temperatura máxima de cozedura, que pode variar entre 800 a 1100° C). As alterações mineralógicas ocorrentes no decurso do processo cerâmico podem ser interpretadas como se fosse um processo metamórfico de elevado-T em pequena escala (Trindade *et al.* 2010).

Em síntese, para identificar as fases mineralógicas presentes numa associação complexa, as técnicas de difração de raios x (Figura 1) são as mais efetivamente as mais usadas, complementadas por Microscopia Óptica e Electrónica (transmissão e varrimento). Em regra, associa-se a determinação da composição química por fluorescência de raios-x, microscopia eletrónica com análise de energia dispersiva de raios-x e análise por ativação neutrônica.

A aplicação destas técnicas e de outras como: análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, espectrometria de absorção de infravermelhos, análise por microsonda electrónica, ressonância paramagnética electrónica, ressonância magnética nuclear e espectrometria de absorção Mossbauer, possibilita a identificação, a caracterização cristaloquímica e a classificação dos diversos minerais argilosos e não-argilosos e permite tecnicamente distinção útil entre diferentes associações de minerais argilosos assim como entre tipos diversos de argilas.



Figura 1. Difractómetro de raios X
Figure 1. X-ray diffraction

2. Abordagens metodológicas

Os principais objetivos da caracterização composicional de cerâmicas arqueológicas e subsequentes estudos comparativos com potenciais matérias-primas são:

- individualizar grupos de cerâmicos com composição semelhante;
- testar estatisticamente a validade de sua existência;
- testar estatisticamente a probabilidade de sua afinidade com as matérias-primas potenciais;
- finalmente, fornecer algumas informações sobre estratégias de exploração de matérias-primas, tecnologias de produção e proveniência.

A ocorrência e/ou o desaparecimento de determinados "minerais diagnósticos", assim como a modificação de alguns parâmetros cristaloquímicos (tais como, por exemplo, a cristalinidade da *illite*, a transformação de determinados politipos de *illite*, de *clorite*, etc...), constituem critérios mineralógicos de interesse relevante para o estudo dos processos térmicos ocorrentes durante a cozedura.

Dentre o conjunto de minerais intervenientes neste processos, têm merecido particular atenção, por parte de numerosos autores, os *minerais argilosos* (nomeadamente, as *illites*, as *clorites* e as *caulinites*), assim como as fases de alta temperatura suas derivadas.

A sua transformação pode ser estudada através de diversos índices. O aumento da temperatura traduzir-se-ia por:

- desaparecimento da *esmectite*, com virtual transformação em *illite* e/ou *clorite*;
- modificação politípica da *clorite*, da *caulinite* e da *illite*;
- progressivo aumento da cristalinidade da *illite* (evolução IM - IV - Ia - If), com virtual transformação em *mica*;
- surgimento de fases de alta temperatura, como a *mulite*.

Aquecimento rápido induz significativa aceleração das reações minerais, impedindo a formação de fases estáveis e favorecendo as meta-estáveis.

A existência de *moscovite* ou *illite* na indicaria que a temperatura de queima seria inferior a 950° C, enquanto que a existência de *clorite* significaria que o processo de cozedura parou antes de 700° C. Transformações de alta T (em materiais não-carbonatados) incluem colapso de estrutura da microclina e/ou sua transformação parcial em sanidina; e formação de mulite mais sanidina a expensas de moscovite e/ou illite (começando a T superiores aos 800° C e superando os 1000° C).

A formação de outras fases de alta T, como gehlenite, wollastonite, diópsido e anortite, ocorre em interfaces carbonato-silicato, tanto nos meios naturais (metamorfismo) como no processamento cerâmico.

Esta informação sobre as transformações térmicas é importante para elucidar os avanços tecnológicos e fontes de matéria-prima de civilizações antigas assim como para selecionar a composição de matérias-primas argilosas apropriadas e cozidas às temperaturas adequadas à produção de materiais de substituição, utilizados em intervenções de conservação do património cultural (Trindade *et al.* 2010).

Como já referido, as análises comparativas entre produto cerâmico e possível matéria-prima apresentam um carácter de “engenharia reversa”. Tal impõe uma reflexão prévia à cerca da necessária distinção entre minerais “herdados da matéria prima tal-qual” e “transformados no decurso do processo cerâmico” pois a virtual não discriminação pode conduzir a conclusões menos correctas (Rocha 1999).

Os primeiros fornecem informações essencialmente sobre os depósitos de proveniência, enquanto que os segundos fornecem informações sobre os fenómenos de transformação térmica ocorrentes durante o processo cerâmico. A distinção entre ambos é, frequentemente, problemática, baseando-se classicamente em critérios de génese (incluindo reconstituição de transformações poli e isomórficas), morfologia, cristalinidade, distribuição, textura e estrutura (Rocha 1999).

Recorre-se cada vez mais a métodos de análise de dados multivariada que podem otimizar os resultados das pesquisas arqueológicas e arqueométricas, tais como:

Análise Grupal (usando, preferencialmente, o coeficiente de correlação Pearson como medida da distância e o Método de Ward como regra de agrupamento) – em particular para agrupar amostras;

Análise Factorial (usando Componentes Principais como método de extração) – para simplificar/reduzir variáveis e identificar os Factores Principais;

Análise Discriminante – para discriminar (ou não) os grupos de produtos e de matérias-primas.

3. Discriminação mineralógica entre cerâmicas “Formas Pão de Açúcar” provenientes das regiões de Aveiro e Lisboa

As designadas “formas de açúcar” consistem em formas cónicas usadas na fase da purga no ciclo da produção do açúcar (Figura 2).

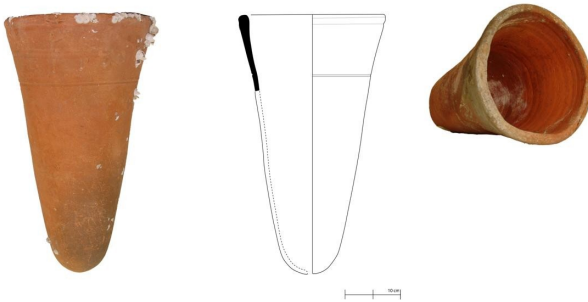


Figura 2. Forma “Pão de Açúcar”.
Figure 2. “Sugar cake” jar.

Têm sido encontradas nas regiões da Madeira, de Lisboa e de Aveiro. Em 1980 foi descoberto em plena Mata da Machada no Barreiro, um centro oleiro, onde o arqueólogo Cláudio Torres escavou os primeiros fornos desse período conhecidos em Portugal. O espólio cerâmico exumado permitiu identificar as peças que produziu: cerâmica comum, cerâmica brunida e esmaltada, materiais de construção (tijolo e telha) e cerâmica industrial (formas de biscoito e formas de pão de açúcar). Em 1997 foram identificados, em Sto. António da Charneca, vestígios de uma antiga olaria, encontrados no interior de valas abertas para a colocação de manilhas para a infra-estruturação de uma urbanização. De entre as peças recolhidas destaca-se um significativo conjunto de fragmentos de formas de pão de açúcar. Em Aveiro, têm sido encontradas em vários edifícios históricos (como os conventos de Jesus e de Sto António) e em restos de embarcações naufragadas na atual laguna, assim como evidências da sua produção no Bairro das Olarias (Figura 3) adjacente ao tramo sul da Muralha da cidade.

As análises mineralógicas efetuadas entre as peças encontradas nas regiões de Aveiro e de Lisboa permitem determinar diferenças composicionais significativas. Assim, as formas de Aveiro distinguem-se claramente das lisboetas por apresentarem maiores teores em óxidos de Ferro (essencialmente, hematite), em feldspatos (com claro predomínio dos potássicos) assim como uma presença constante da dolomite (em regra, totalmente ausente nas formas de Lisboa); inversamente, apresentam teores em filossilicatos mais reduzidos que as lisboetas, e restringidos particularmente às micas aluminosas. Foi igualmente detetada, nas formas de Aveiro, presença de fases de alta temperatura (designadamente, mulite), ainda que, em regra, em quantidades muito discretas.

Estas últimas características ilustram também diferenças quanto à tecnologia dos processos cerâmicos, pois apontam para que nas formas aveirenses se tenham atingido temperaturas de cozedura de cerca de 800°C, o que é coerente com a persistência da dolomite, presença normal nas argilas locais. O quase completo desaparecimento dos filossilicatos

(enquanto que a mullite surge, ainda que pouco mais que vestigial) sugere que se terão ocasionalmente atingido temperaturas mais elevadas, sugerindo também a utilização de argilas locais mais caulínificas, as quais aliás são mais ricas em óxidos de ferro, que favorecem a vitrificação a “baixas” temperaturas, melhorando a resistência mecânica dos corpos cerâmicos.

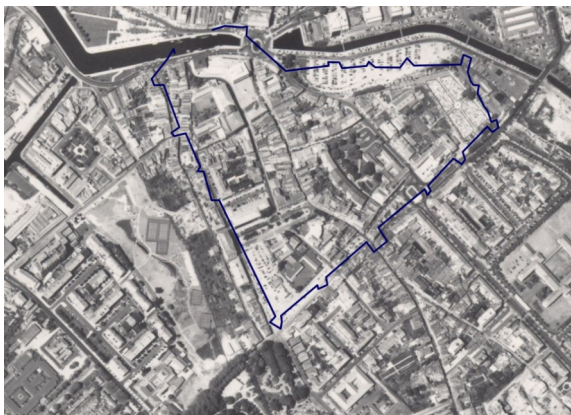


Figura 3. Antigo bairro das Olarias, em Aveiro.

Figure 3. Aveiro old “Olarias” zone.

Referências

- Costa C.S., Rocha F., Varum H., Velosa A. 2013. Influence of the mineralogical composition on the properties of Adobe blocks. *Clay Minerals* 48 (4): 749-758.
- Dias M.I., Albergaria J., Jorge A.A., Ramos C., Melro S., Prudencio M.I., Rocha F. 2003a. Ceramic production in Monte da Pata 1 and Castelo das Juntas Late Iron Age sites (Guadiana Basin, southern Portugal): some archaeometric results. *Trabalhos de Arqueologia, Instituto Português de Arqueologia* 42: 51-60.
- Dias M.I., Prudêncio M.I., Rocha F. 2003b. Amphorae production at Occidental Lusitania: Identification of raw material and production. In: Perez-Rodriguez, J.L. (Ed.), *Applied study of cultural heritage and clays*. CSIC: 180-200.
- Dias M.I., Prudêncio M.I., Rocha F., Albergaria J., Jorge A.A., Ramos C., Melro S. 2005. Barris ibéricos no SW peninsular. Resultados preliminares de um estudo arqueométrico. *O Arqueólogo Português, Série IV*, 23: 265-281.
- Rocha F. 1999. Argilas em estudos da evolução geodinâmica. Constrangimentos do uso dos minerais argilosos em análise de bacias. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro* 13(1-2): 11-28.
- Trindade M.J., Dias M.I., Coroado J., Rocha F. 2010. Firing tests of clayey raw materials from the Algarve Basin (South Portugal): Study of the mineral transformations with temperature. *Clays and Clay Minerals* 58 (2): 188-204.
- Velde B., Druc I.C. 1999. *Archaeological Ceramic. Materials. Origin and utilization*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Velosa A.L., Coroado J., Veiga M.R., Rocha F. 2007. Characterisation of Roman Mortars from Conímbriga in view of their repair. *Materials Characterisation* 58 (11-12): 1208-1216.