

O papel dos materiais geológicos no estudo de proveniência de vidros

Teresa Medici^{1,3}, Augusta Lima^{1,2}, António Pires de Matos^{1,2} e Márcia Vilarigues^{1,2}

Resumo: O vidro é utilizado para fabricar objectos diversos desde há mais de quatro milhares de anos. Durante a extensa e complexa história da produção do vidro ocorreram importantes alterações, quer na tecnologia empregue para o seu fabrico, quer na escolha das matérias-primas. A caracterização de vidros antigos, com base na determinação da composição química, constitui um meio particularmente eficaz para a compreensão das técnicas de fabrico e dos locais de produção. Este capítulo está dividido em cinco secções. Na primeira, faz-se uma pequena introdução ao vidro como material e às matérias-primas utilizadas para a sua produção ao longo dos séculos. Faz-se também uma descrição do papel dos óxidos que compõem o vidro, como vitrificantes, fundentes, estabilizantes, colorantes, descolorantes ou opacificantes, que foram obtidos de fontes diversificadas. A segunda secção contém a informação básica sobre a produção de vidro como matéria-prima (produção primária) e a sua posterior laboração para obter os produtos finais (produção secundária), ilustrando a evolução do modelo produtor desde a época romana até à Idade Moderna. Na terceira secção são discutidos os casos nos quais o estudo da composição dos vidros, associado à identificação das matérias-primas utilizadas no fabrico, contribui para a compreensão da sua origem. Refere-se ainda que a investigação da proveniência de vidros requer a sua caracterização química, relativamente a elementos maioritários, minoritários e traço; em alguns casos, a análise isotópica de determinados elementos revela-se também essencial. É abordada a análise dos fundentes, do cálcio, das fontes de sílica e dos colorantes. Na quarta secção, são descritas as técnicas analíticas mais utilizadas para a caracterização de vidros, nomeadamente para a determinação dos elementos maioritários e minoritários, e, ainda, para o estudo dos elementos traço e razões isotópicas. A última secção descreve o estado da arte sobre produção de vidro em Portugal e sobre as matérias-primas utilizadas.

Palavras-chave: Vidro, Produção, Tecnologia, Arqueometria, Matérias-primas, Proveniência

Abstract: Glass has been used for thousands of years to produce a wide variety of objects. During the long and complex history of glass making, both raw materials and technologies have been subjected to a significant evolution. The characterization of ancient glass objects based on their chemical composition is an approach especially helpful for understanding the production techniques employed in manufacturing glass heritage and for throwing light on their origins.

This chapter has been divided in five sections. The 1st Section focuses, after a brief description of

¹Unidade de Investigação VICARTE - Vidro e Cerâmica para as Artes, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal.

²Dep. de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal.

³Dep. de História, Arqueologia e Artes - Secção de Arqueologia, "Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra, Palácio de Sub-Ripas, 3000-395, Coimbra, Portugal.

glass as a material, on the raw materials used through the ages for glass making: a number of alternative sources have been used in different periods, mainly with respect to silica and to the fluxes. The oxides employed for obtaining colourless glass, for giving glass a particular colour, and for making opaque glass are also referred. The 2nd Section describes some basic information about how glass making and glass manufacturing were organized in ancient times, underlining the main steps leading from Roman Age to Modern Age. The 3rd Section discusses the cases in which analytical methods could be employed to characterize glass objects, in order to obtain information on their provenance. In the 4rd Section, the most commonly used methods for determining the composition of archaeological and historical glass are described. Finally in the 5th Section the state-of-art about historical glass production in Portugal is provided.

Keywords: Glass, Production, Technology, Archaeometry, Raw material, Provenance

1. Definição, natureza e composição do vidro

O vidro é um sólido amorfo que não tem uma estrutura atômica periódica repetida a longa distância e que exhibe uma zona de transformação vítrea com a temperatura (definição adaptada de Shelby 1997).

A maior parte dos vidros são obtidos quando uma mistura de vários compostos é aquecida até à sua fusão, permanecendo o tempo suficiente para se obter um material homogéneo. É posteriormente arrefecida rapidamente para evitar a formação de cristais. A temperatura de fusão e a duração do aquecimento, bem como a duração e a curva térmica do arrefecimento, constituem a chamada história térmica, e influenciam decisivamente as propriedades físicas e químicas do vidro resultante. Dependendo da composição e da história térmica, o vidro será transparente, translúcido ou opaco, incolor ou colorido.

Quanto à composição, o vidro é homogéneo, com proporções variáveis de óxidos, o principal dos quais é a sílica (SiO_2) (Navarro 2003, Vaz Fernandes 1999). Segundo um critério empírico, os óxidos que compõem o vidro costumam ser classificados nos quatro grupos seguintes, consoante a função desempenhada:

- a) Vitrificantes, ou formadores da rede;
- b) Fundentes, ou modificadores da rede;
- c) Estabilizantes;
- d) Componentes secundários.

1.1. Vitrificantes

O principal óxido formador, ou vitrificante, é a sílica, ou, mais especificadamente, o dióxido de silício (SiO_2). As fontes principais de sílica, utilizadas na produção de vidro e disponíveis naturalmente, são a areia e o quartzo.

Muita atenção é dedicada à escolha desta matéria-prima, com o objectivo de reduzir, logo à partida, tanto quanto possível, a quantidade das impurezas que poderão vir a prejudicar a cor e a transparência do vidro, em particular a presença de ferro.

Areias maduras, ricas em quartzo, constituem, de forma geral, um material facilmente disponível. Contudo, é menos frequente encontrar areias providas de um baixo teor de impurezas, pois todas contêm quantidades mais ou menos significativas de feldspatos, caulino e outro tipo de argilas. Estas contêm na maioria dos casos quantidades apreciáveis de óxido de ferro, cuja presença, na composição, é particularmente funesta, porque confere ao vidro uma tonalidade esverdeada.

Os vidreiros eram, desde a Antiguidade, cônscios da relevância da escolha de uma areia de boa qualidade. Fontes escritas, datadas do séc. I d.C., têm indicado, como sendo as mais adequadas, certas areias recolhidas em algumas áreas específicas do Mediterrâneo, nomeadamente no litoral siro-palestiniano, perto da foz do Rio Belus (identificado com o moderno rio Na'aman, no actual Israel setentrional); numa praia perto do Rio Volturno, perto de Nápoles, na Itália meridional; noutras praias dos litorais franceses e espanhóis (Brems *et al.* 2012).

O quartzo, pelo contrário, é uma fonte de sílica bastante pura, e a vantagem do seu uso era tão grande, que em Veneza, um dos centros vidreiros mais importantes da Europa desde a Idade Média, este era o mineral preferido, embora fosse necessário importá-lo de outras regiões italianas, nomeadamente do vale do Rio Ticino (Verità e Zecchin 2009).

1.2. Fundentes

A sílica funde a cerca de 1700°C e é necessário adicionar-lhe fundentes para obtenção de um vidro com um ponto de fusão mais baixo. O vidro silicatado produzido actualmente é obtido por fusão das matérias-primas a cerca de 1450°C e posteriormente arrefecido a 1000-1100°C, temperatura à qual já pode ser trabalhado. Os vidros na antiguidade eram preparados a temperaturas mais baixas. Numa primeira fase formava-se uma frita a cerca de 750°C e posteriormente esta era aquecida a cerca de 1000 – 1200°C (Moretti 2001).

Os fundentes mais comuns são os óxidos de metais alcalinos, nomeadamente o óxido de sódio (Na₂O) e o óxido de potássio (K₂O), os quais, ao longo da história da produção vidreira, eram introduzidos no vidro através de fontes diversas. Outro óxido que pode ter função de fundente é o chumbo.

No mundo mediterrânico e levantino, durante muitos séculos, foi usado o natrão, um carbonato de sódio hidratado natural, extraído de depósitos lacustres de águas salgadas. O mais conhecido, o chamado *Wadi Natrum*, está localizado no Egipto, na região do delta do Nilo. Este mineral foi o fundente de eleição a partir do primeiro milénio a.C. até, pelo menos, ao século IX d.C., sendo o responsável pela composição sódica dos vidros da época romana (Freestone 2005, Shortland *et al.* 2006).

A partir do séc. IX d.C., devido, provavelmente, à instabilidade política na principal área geográfica de extracção de natrão, este mineral deixou, progressivamente, de ser usado e foi sendo substituído, como fonte de óxidos alcalinos, por cinzas de origem vegetal, já utilizadas, esporadicamente, no alvorecer da história do vidro, designadamente no Egipto, durante a primeira metade do segundo milénio a.C., e, na Europa ocidental, na Idade do Bronze final (Shortland *et al.* 2006). A passagem foi gradual. Existem provas arqueométricas de que, em Veneza e no Norte de Itália, a transição da utilização do natrão para cinzas de origem vegetal ocorreu entre os séculos VIII e XIII d.C. (Verità e Zecchin 2009, Silvestri e Marcante 2011). O uso de cinzas nas composições tornar-se-ia predominante a partir dos séculos XIII-XIV até à Idade Moderna e à produção da soda por um processo industrial (Verità *et al.* 2002, Tite *et al.* 2006).

No que diz respeito às cinzas de origem vegetal, o que as torna adequadas à produção de vidro é, antes de tudo, o seu conteúdo em compostos alcalinos, principalmente carbonatos de sódio e potássio (Moretti 2001, Tite *et al.* 2006). Para o efeito, eram utilizadas quer plantas continentais, quer plantas costeiras. Entre as plantas continentais, recorria-se ao carvalho, à faia e ao feto, cujas cinzas contêm um elevado teor em potássio. Por sua vez, alguns tipos de plantas halófitas, que fazem parte da flora das regiões litorais, dos perímetros de lagoas salgadas ou dos ambientes desérticos, permitiam a obtenção de cinzas sódicas. As mais adequadas eram as espécies dos géneros *Salicornia* e *Salsola*, da família das *Chenopodiaceae*.

A escolha do tipo de fundente era condicionada, em primeiro lugar, pela localização geográfica das oficinas vidreiras. Assim, nas áreas setentrional e central da Europa, bem como em Inglaterra e no noroeste europeu, utilizavam-se sobretudo cinzas obtidas das plantas continentais, e o vidro resultante possuía um elevado conteúdo de potássio (cf. por ex. Willmott 2002, Cilová e Woitsch 2012, Barrera e Velde 1989). Era potássico também o vidro usualmente denominado, no seio da comunidade científica, por “vidro de floresta” (Ingl. *forest glass*, Alemão *Waldglas*, Francês *verre de feugère*), fabricado em oficinas rurais, estabelecidas, durante a Idade Média e o começo da Idade Moderna, nas mesmas áreas da Europa (cf. por ex. Liefkes 1997)

(Figura 1A). Nas regiões mediterrânicas, preferiam-se as plantas halófitas, cujas cinzas conferiam ao vidro um elevado teor de sódio (Ashtor e Cevidalli 1983, Verità e Zecchin 2009).



Figura 1. A - Vidro de floresta, soprado livremente e em molde. Alemanha, séc. XV (4741, British Museum © The Trustees of the British Museum); B - Copo de pé em vidro soprado em molde, esmaltado e dourado. Veneza. Ca. 1500 (79.3.185, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York, bequest of Jerome Strauss); C - Duas garrafas e um boião em vidro naturalmente colorido. Época romana, séc. I d.C. Encontrados em Pombalinho, Santarém (MNA, n.º inv. 16152, 16153 e 16155, foto José Pessoa © IMC / MC); D - Vidros descolorados e colorados intencionalmente. Época romana (83-1895, V&A © Victoria and Albert Museum); E - Fragmento de um jarro em vidro azul, colorado intencionalmente mediante o óxido de cobalto. Lugar de produção desconhecido. Séc. XVII. Encontrado em Coimbra (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V128, foto Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); F - Frasquinho em vidro opaco, fabricado sobre núcleo de areia. Egípto, séc. XIV a. C.

Figure 1. A - Forest glass, blown, mould-blown. Germany, 15th c. (4741, British Museum © The Trustees of the British Museum); B - Goblet, mould-blown, enameled and gilt. Venice. 1500 ca (79.3.185, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York, bequest of Jerome Strauss); C - Naturally coloured glass bottles and jar, blown. Roman, 1st c. A.D. From Pombalinho, Santarém, Portugal. (MNA, n.º inv. 16152, 16153 e 16155, photo José Pessoa © IMC / MC); D - Colourless and deliberately coloured glass containers. Roman Empire (83-1895, V&A © Victoria and Albert Museum); E - Fragment of a blue cobalt jug deliberately coloured. Production place unknown, 17th c. From Coimbra Portugal (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V128, photo Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); F - Cosmetic-jar, opaque glass, core-formed. Egypt, 14th c. BC (4741, British Museum © The Trustees of the British Museum).

Para as produções onde se pretendiam vidros mais transparentes e incolores, era comum a importação de cinzas, tidas como de melhor qualidade e com menos impurezas do que as produzidas localmente. Em Murano, Veneza, por exemplo, o uso de cinzas de feto foi expressamente proibido em 1271, tendo-se privilegiado a “cinza do Levante” (It.: *cenere del*

Levante; allume catina), à qual se faz menção, em documentos e tratados, já a partir do séc. XI. De natureza sódica, provindo de plantas costeiras dos países do Mediterrâneo oriental, a dita “cinza do Levante” chegava a Veneza a partir do Egipto, de Israel, da Síria e do Líbano, destacando-se a de Alepo (Moretti 2001, Barkoudah e Henderson 2006). Igualmente sódica era a *barrilha*, ou “cinza de Poente” (It. *cenere di Ponente, cenere di Spagna*) que os Venezianos importavam de Alicante, Espanha. Outras regiões mediterrânicas onde está documentada a produção de cinzas sódicas para vidraria são o litoral na zona de Veneza (Comacchio) e a Sicília (Catânia, Gela) em Itália, a Provença em França, e a ilha de Malta (Moretti 2001).

No que respeita a Portugal, há notícias do uso de plantas costeiras para produção de barrilha num documento datado de 1459, no qual o vidreiro lisboeta Vasco Martins solicita ao rei D. Afonso V que proíba a apanha, por estrangeiros, da *herva maçacote*¹ (Sousa Viterbo 1903, Custódio 2002).

Para a obtenção do vidro especialmente transparente e incolor que os Venezianos começaram a produzir no séc. XV, e ao qual chamavam “*crystallo*”, em alusão ao cristal de rocha (ou quartzo hialino, uma variedade de quartzo perfeitamente transparente e incolor), era imprescindível o tratamento das cinzas mediante lixiviação: as cinzas eram dissolvidas em água quente, e o resíduo insolúvel era filtrado para extrair o carbonato de sódio, reduzindo desta forma as impurezas (Moretti 2001) (Figura 1B).

Foi só no início do séc. XIX que foi disponibilizada no mercado a soda sintética, produzida industrialmente a partir de cloreto de sódio, e cujo método, designado por “processo Leblanc”, já tinha sido desenvolvido nos finais do século anterior em França, por Nicolas Leblanc. Este processo foi substituído pelo “processo Solvay”, na segunda metade do século XIX (Kurkjian e Prindle 1998).

1.3. Estabilizantes

O uso dos óxidos de metais alcalinos acima referidos para baixar a temperatura a que funde o vidro reduz também a sua viscosidade e aumenta o coeficiente de expansão térmica. Esta variação nas propriedades é devida à formação de oxigénios não ligantes provocada pela difusão dos iões de sódio ou de potássio, quebrando assim algumas das ligações Si-O-Si. Logo, a estabilidade química do vidro diminui. A substituição destes iões alcalinos, de grande mobilidade na rede, por iões bivalentes alcalino terrosos, de menor mobilidade, diminui a mobilidade resultante dos iões modificadores através da rede melhorando assim a durabilidade do vidro (Shelby 1997).

Os óxidos estabilizantes mais comuns são os carbonatos de cálcio, de magnésio e de bário (CaO, MgO, BaO), mas também os óxidos de alumínio (Al₂O₃) e de chumbo (PbO). Estes elementos actuam como “ponte” entre dois ou mais iões oxigénio, restabelecendo, assim, a rede vítrea. Conferem, pois, maior resistência térmica, química e mecânica ao vidro (Vaz Fernandes 1999, Moretti 2001).

É debatida a questão se, na Antiguidade, e também no começo da Idade Moderna, a

¹“*Maçacote*, s. m. Herva, por outro nome *Barrilha*”; “*Barrilha* s.f. : Outros escrevem *Barilha*. He a cinza de muitas plantas, as quaes contém sal marinho. Herva, que contém maior quantidade de sal marinho. Por outro nome, *Kali*, ou *Gramata*”: *Novo dicionario da lingua portugueza: composto sobre os que até o presente ...* 1806. Typografia Rollandiana, Lisboa.

função do carbonato de cálcio, como estabilizante, já seria reconhecida pelos vidreiros. De facto, hoje, não é ainda claro se o cálcio presente nos vidros era adicionado intencionalmente, ou se os compostos estabilizantes eram introduzidos através das matérias-primas principais, fossem estas areias ou cinzas de plantas. Plínio o Velho (*Naturalis História*, XXXVI, 66) refere o uso de conchas como matéria-prima para vidro. Desta breve menção tem-se concluído que conchas marinhas deviam ser introduzidas na composição involuntariamente, quando era usada areia procedente de praias costeiras.

O processo de lixiviação, mediante o qual os Venezianos depuravam as cinzas para obter o requintado vidro *crystallo*, devia ter tornado a adição de estabilizantes uma praxis ainda mais necessária, pois a depuração tinha como consequência a eliminação, não só das impurezas indesejadas, como o óxido de ferro, mas, também, dos carbonatos de cálcio e de magnésio. De facto, embora nunca seja feita menção nos tratados datados da Renascença até ao século XIX da necessidade de introduzir estes compostos, além do que encontramos em Plínio e de uma alusão feita por Antonio Neri, o autor do tratado italiano *L'arte vetraria distinta in libri sette...*, publicado pela primeira vez em 1612 e um dos mais famosos livros sobre o fabrico do vidro, os vidreiros deviam compreender que a introdução de cálcio na composição incrementava a durabilidade do vidro.

Esta prática tornou-se, pois, indispensável a partir do início do séc. XIX, aquando da generalização do uso de soda sintética, cuja composição é carbonato de sódio puro (Na_2CO_3), portanto sem carbonato de cálcio (Kurkjian e Prindle 1998). Em Veneza, será só nas receitas do século XX que se fará, então frequentemente, referência à adição de pó de mármore, ou carbonato de cálcio, à composição (Moretti 2001).

1.4. Componentes secundários: colorantes, descolorantes e opacificantes

Além dos já abordados, outros elementos entram na composição do vidro, com funções específicas e em quantidades reduzidas, como os colorantes, os descolorantes e os opacificantes. O poder de algumas substâncias, que, acrescentadas à composição, eram susceptíveis de alterar o seu aspecto e de criar efeitos estéticos particulares, foi patente desde os primórdios da produção de objectos em vidro.

Os colorantes são óxidos metálicos, que, dependendo da temperatura e das condições redutoras ou oxidantes no forno, determinam a cor final do vidro. Como foi anteriormente realçado, alguns óxidos estavam presentes nas matérias-primas, e podiam conferir uma cor indesejada ao vidro. É o caso do óxido de ferro, presente naturalmente nas areias. Este confere ao vidro tonalidades variáveis, entre o verde azulado e o verde amarelado, consoante a atmosfera do ambiente de fusão fosse redutora ou oxidante (Figura 1C). Outros óxidos eram introduzidos propositadamente, com vista à obtenção de cores determinadas. Destacam-se o óxido de cobre para obter o azul-turquesa, o verde ou o vermelho (opaco ou transparente), o óxido de cobalto para obter o azul e o dióxido de manganês que permitia obter a cor púrpura (Figura 1D - 1E).

Alguns óxidos eram acrescentados à composição também com a função de descolorantes, para anular o efeito indesejado dos óxidos de ferro e eliminar a natural coloração esverdeada (Figura 1D). Ao longo da história da produção vidreira foram usados óxidos diferentes, nomeadamente o óxido de antimónio, preferido na época romana, e o dióxido de manganês, este sob

a forma de mineral (pirolusite, MnO_2). Este foi mais frequentemente adoptado pelos vidreiros venezianos, que lhe chamavam “*il sapone dei vetrai*”, isto é, o sabão dos vidreiros (Moretti 2001).

Os compostos usados como opacificantes não são muitos, e permanecem praticamente imutáveis ao longo da história. Muitos dos mais antigos objectos em vidro que chegaram até aos nossos dias, particularmente os unguentários egípcios da XVIII dinastia (XIV século a.C.), foram fabricados com vidro opaco (Figura 1F).

A opacidade no vidro é o resultado da precipitação, na fase do arrefecimento, de compostos cristalinos, ou coloidais, os quais impedem a transmissão da luz (Moretti e Hreglich 2007). Desde épocas mais recuadas, nas quais eram utilizados opacificantes à base de antimónio, assistiu-se à transição para o uso preferencial de compostos à base de estanho (Tite *et al.* 2008).

A maioria dos vidros opacos conhecidos, datados das épocas abrangidas no presente texto, são brancos, amarelos, vermelhos ou azuis.

O branco opaco é o resultado da precipitação do antimoniato de cálcio, usado desde o séc. XV a.C. e durante toda a época romana, e que foi reintroduzido em Veneza na segunda metade do séc. XVI (Henderson 2000, Verità e Zecchin 2008, Lima *et al.* 2012), e do dióxido de estanho (SnO_2 , cassiterite), preferido em Veneza a partir da Renascença. O vidro branco opaco era apelidado, em Veneza, de *lattimo*, e servia quer para realizar elementos decorativos, como as varetas do vidro filigranado, quer para soprar vasos propriamente ditos (Moretti e Hreglich 2007) (Figura 2A).

A precipitação do antimoniato de chumbo, outro composto detectado em vidros muito antigos, datados do séc. XV a.C., dá origem a um vidro amarelo opaco (Henderson 2000). Em Veneza, a partir do séc. XVI, usavam-se, seja o antimoniato de chumbo, seja o estanato de chumbo (Moretti e Hreglich 2007).

Como vimos anteriormente, o óxido de cobre poderá conferir ao vidro a cor vermelha, desde que o ambiente no qual se dá a fusão seja redutor (Moretti e Gratuze 2000).

2. A produção do vidro

Os primórdios do fabrico do vidro não são conhecidos. É, geralmente, aceite, pela comunidade científica, que o processo tenha sido descoberto na Mesopotâmia, durante o terceiro milénio a.C. (ou até anteriormente), talvez como consequência da observação de uma formação casual de material vítreo durante a laboração de outros materiais que requeriam temperaturas elevadas, nomeadamente a manufactura dos metais.

Embora tenha sido utilizado, já nesta época, para fabricar pequenos objectos, sobretudo contas de colar, é a partir do segundo milénio a.C. que temos provas arqueológicas da produção de recipientes, no Médio Oriente e no Egipto (Henderson 2000, Rasmussen 2012). Durante os primeiros dois milénios, os vidreiros foram experimentando várias técnicas para obter os objectos, como a fusão ou o fabrico sobre núcleo de areia. Nenhuma delas, contudo, foi tão eficaz como a técnica de vidro soprado, que apareceu pela primeira vez na área siro-palestiniiana na primeira metade do séc. I a.C.

Foi, pois, desde a época romana que o vidro deixou de ser um material reservado exclusivamente a bens sumptuários, para se tornar no material de uso universal que todos conhecemos.

No que respeita à produção, é importante salientar que o fabrico de objectos em vidro pressupunha duas fases distintas: a produção de vidro como matéria-prima (produção primária)

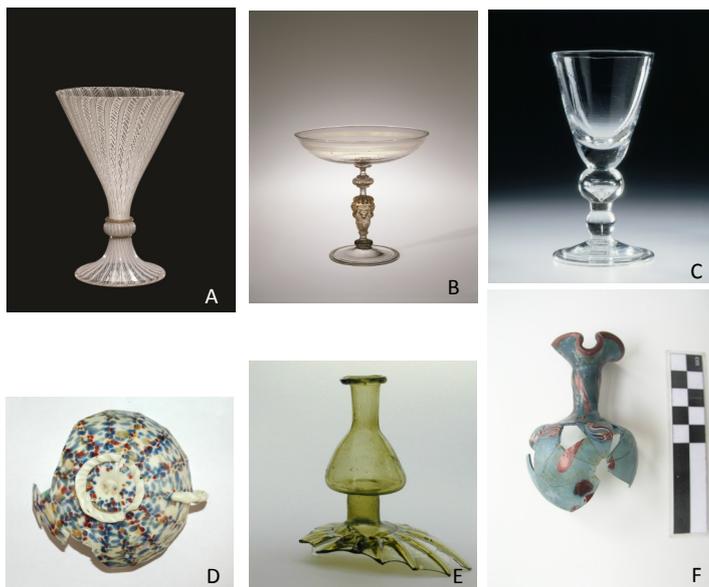


Figura 2. A - Copo de pé com decoração de filigrana. Veneza, finais do séc. XVI (70.3.3, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York); B - Copo de pé com o pé em forma de cabeça de leão. Vidro soprado livremente e em molde, dourado. Veneza ou Países Baixos, segunda metade do séc. XVI (58.3.180, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York); C - Copo de pé soprado em cristal de chumbo. Londres. 1700-1710 (C.233-1912, V&A © Victoria and Albert Museum); D - Taça em vidro branco opaco (*lattimo*) com decoração sarapintada. Veneza, séc. XVII. Encontrado em Coimbra (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V005, foto Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); E - Fragmento de uma garrafa em forma de cabaça. Lugar de produção desconhecido (Portugal?), séc. XVII. Encontrado em Coimbra (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V030, foto Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); F - Frasquinho com decoração de *millefiori*, soprado em vidro com elevado teor de alumina. Lugar de produção desconhecido, séc. XVII. Encontrado em Coimbra (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V068, foto Teresa Medici).

Figure 2. A - Goblet, blown, filigrana. Venice, late 16th c. (70.3.3, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York); B - Drinking tazza, free- and mould-blown, gilded. Venice or Low Countries, second half of the 16th c. (58.3.180, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York); C - Goblet, lead crystal, blown. London. 1700-1710 (C.233-1912, V&A © Victoria and Albert Museum); D - Opaque white cup, splashed decoration. Venice, 17th c. From Coimbra, Portugal (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V005, foto Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); E - Fragment of a gourd-shaped bottle. Production place unknown (Portugal?), 17th c. From Coimbra, Portugal (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V030, photo Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); F - Small jar, millefiori decoration. Blown in high alumina glass. Production place unknown, 17th c. From Coimbra, Portugal (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V068, photo Teresa Medici).

e a sua posterior laboração para obter os produtos finais (produção secundária). Nos períodos mais antigos da história do vidro, desde as origens até à época romana, estes dois processos eram levados a cabo em locais diferenciados.

O primeiro estágio da produção de vidro consistia em preparar uma mistura das várias

matérias-primas, areia ou quartzo (fonte de sílica) e natrão ou cinzas de plantas (fonte de carbonatos de sódio e/ou potássio) em quantidades pré-determinadas. Esta mistura era aquecida até atingir o ponto de fusão e as reacções dos vários compostos ocorrerem completamente. À mistura podia ainda ser acrescentado casco, isto é, o vidro destinado à reciclagem, porque este tornava mais célere o processo de fusão. A reciclagem de vidro era, pois, prática comum já no mundo romano. Este processo era levado a cabo num número reduzido de centros especializados, capazes de trabalhar com altas temperaturas e localizados em locais onde o abastecimento das matérias-primas era mais fácil. O vidro assim produzido, era, posteriormente, enviado, em forma de lingotes ou de fragmentos informes de massa vítrea, às oficinas secundárias, onde era possível o fabrico dos objectos mediante uma tecnologia simplificada, dado que para refundir o vidro primário eram utilizadas temperaturas mais baixas. Assim, objectos produzidos em fornos diferentes, às vezes localizados em regiões muito distantes, podiam ter uma composição muito semelhante entre eles (Freestone *et al.* 2000, Nenna *et al.* 2000).

A partir da Idade Média, este modelo mudou e as oficinas começaram a produzir objectos a partir de vidro fabricado localmente. Cada forno possuía a sua própria receita para a mistura, cuja composição dependia fortemente quer das matérias-primas imediatamente disponíveis quer das correntes comerciais dominantes na região onde o centro vidreiro estava localizado. É este o modelo produtor que se tem mantido até à época moderna. Durante as centúrias cuja produção visamos, vários centros de manufactura de vidro estavam activos no continente europeu. A produção de alguns destes centros, nomeadamente os estabelecidos em Veneza, distinguiu-se pela elevada qualidade das peças neles produzidas, as quais foram objecto de difusão e de comércio alargados.

O grande valor alcançado pelos vidros venezianos conduziu cedo à multiplicação de fornos, localizados em outros países europeus, onde se fabricavam vidros *façon de Venise*, quer dizer, “à maneira de Veneza”. A produção italiana foi imitada não só do ponto de vista formal, mas também através da selecção das matérias-primas utilizadas, e os objectos resultantes são muitas vezes dificilmente distinguíveis dos originais (Figura 2B).

3. A composição dos vidros como meio para a determinação da sua proveniência

Do que acabámos de expor, torna-se evidente que, em qualquer época, o vidro foi abrangido por fenómenos de trânsito, envolvendo quer as matérias-primas usadas para fabricar o vidro primário, quer o próprio vidro primário, quer, finalmente, os objectos produzidos. O estudo das composições, associado à identificação das matérias-primas utilizadas no fabrico, contribui para a compreensão da sua origem.

Os vidros de uso mais comum, no âmbito histórico considerado, são os vidros silicatados sodo-cálcicos e potasso-cálcicos. Em ambos os casos, a composição é, de forma muito geral, de 60-75% de sílica, 10-20% de óxidos de metais alcalinos e 5-12% de óxido de cálcio. Outros óxidos aparecem em quantidades menores, quer adicionados como colorantes ou opacificantes, quer introduzidos involuntariamente através das matérias-primas.

Constitui um tipo especial o vidro de chumbo, ou plúmbico, com um teor de óxido de chumbo (PbO) a variar entre os 25-70%. Este tipo de vidro, usado na época medieval sobretudo

do para o fabrico de jóias e contas de colar, ganha uma nova vida a partir da segunda metade do séc. XVII, na forma do requintado cristal (Figura 2C).

As diferentes proporções entre os óxidos constituintes são o principal indicador do tipo de matérias-primas utilizadas no seu fabrico. Por sua vez, para algumas destas matérias-primas é possível identificar o seu local de procedência, proporcionando desta forma informação sobre a origem dos vidros nos quais foram usadas.

Tabela 1. Composições típicas de vidros Romano, Medieval Forest Glass, Cristallo Veneziano e Cristal Inglês (% mássica)

Table 1. Average composition of roman glass, medieval forest glass, Venetian cristallo and English lead crystal (% wt)

	Romano , séculos I – IV d. C. ^(a)	Medieval , do tipo <i>Forest Glass</i> , séc. XV, Moldávia. ^(b)	Cristallo Veneziano , do início do séc. XVI até ao séc. XVIII, Veneza. ^(c)	Cristal Inglês , finais do século XVII, Inglaterra. ^(d)
	Tipo de vidro: Silicatado sodo-cálcico (fundente natrão).	Tipo de vidro: Silicatado potasso-cálcico (fundente cinzas de plantas continentais).	Tipo de vidro: Silicatado sodo-cálcico (fundente cinzas de plantas costeiras).	Tipo de vidro: Plúmbico ou de chumbo.
	n=227	n=1	n=16	n=5
SiO₂	69,54 ± 2,53	58,1	70,49 ± 1,34	55,4
Al₂O₃	2,59 ± 0,38	0,9	0,68 ± 0,14	0,40
Na₂O	16,63 ± 1,50	0,1	17,17 ± 1,49	
K₂O	0,75 ± 0,24	20,5	2,93 ± 0,41	9,3
CaO	7,48 ± 1,18	14,5	4,88 ± 0,69	<0,1
MgO	0,59 ± 0,29	2,9	1,81 ± 0,38	
SO₃		0,4	0,30 ± 0,07	
P₂O₅	0,12 ± 0,05	0,9	0,15 ± 0,04	
Cl		0,1	1,00 ± 0,11	
TiO₂	0,13 ± 0,14	0,1	0,03 ± <0,03	
MnO	0,73 ± 0,74	0,8	0,32 ± 0,14	
Fe₂O₃	0,62 ± 0,48	0,2	0,24 ± 0,05	0,07
PbO				34,5
ZrO₂				0,009

(a) Foster e Jackson 2009; (b) Cílová e Woitsch 2012; (c) Verità e Zecchin 2009; (d) Dungworth e Brain 2009.

Um notável auxílio nos estudos de proveniência de vidros é a possibilidade de comparar a composição de objectos com a composição de restos de produção encontrados em fornos da mesma cronologia. À falta desta informação, a comparação tem que ser realizada com as matérias-primas que foram, ou poderão ter sido utilizadas na produção de vidro. Neste caso, deve proceder-se à análise dos elementos maioritários, minoritários e traço.

3.1. Caracterização dos fundentes: sódicos vs potássicos, origem mineral vs origem vegetal

Como vimos acima, uma primeira grande distinção entre os diversos vidros baseia-se nos tipos de metais alcalinos utilizados como fundentes, nomeadamente, o sódio e o potássio. Os fundentes podem ser considerados marcadores, a ter em linha de conta quando se trate de atribuir o fabrico de artefactos a áreas geográficas e/ou períodos cronológicos diversos, pois o seu uso mudou ao longo dos séculos. Foi referido anteriormente que o sódio de origem mineral foi o fundente prevalente na época romana e durante todo o primeiro milénio d.C., enquanto que, a partir da Idade Média, foram as cinzas vegetais a principal fonte de sódio ou potássio. Podia constituir uma fonte alternativa de potássio o tártaro, o depósito que se forma nos barris onde é conservado o vinho, cujo uso é documentado, em Veneza, a partir do séc. XVI (Moretti 2001).

Constituiu um dos primeiros resultados das investigações, nos anos sessenta do séc. XX, a demonstração de que os vidros antigos silicatados-sodo-cálcicos podiam ser divididos em duas grandes famílias, com base nos teores de potássio e de magnésio. Assim, concluiu-se que, nos vidros sódicos nos quais o teor de potássio e magnésio é superior a 2% foi utilizada soda de origem vegetal, enquanto que nos vidros com teores inferiores destes elementos a fonte da soda foi o natrão (Freestone 2005). Este mineral foi o fundente de eleição até, pelo menos, ao século IX d.C..

Nos vidros produzidos em terras islâmicas e, a partir do séc. XII, em Veneza, recorreu-se mormente, como fonte de soda, a plantas halófitas, características dos ambientes costeiros ou salgados, ou dos ambientes desérticos.

Os vidros potasso-cálcicos, fabricados a partir de plantas de florestas, foram típicos da Europa central, nomeadamente da Alemanha, desde o séc. IX d.C. (Wedepohl e Simon 2010, Cílová e Woitsch 2012). O estudo pormenorizado de elementos como fósforo, manganês, bário, estrôncio e boro, encontrados nestes vidros e relacionados com a especificidade dos solos onde as plantas tinham crescido, permitiu avançar a hipótese de alguns terem sido fabricados em oficinas determinadas (Wedepohl *et al.* 2011).

Além destas principais categorias composicionais, outros tipos de vidro foram, posteriormente, identificados com base no teor de fundentes. Os vidros com mistura de alcalis são disso um exemplo, com a razão sódio:potássio próxima de 1. Este tipo de composição foi identificada em vidros modernos, datados dos séc. XVI e XVII, e pode dever-se a vários factores, tais como a mistura de cinzas de origens diferentes, a reciclagem de casco de vidro sódico na produção de vidro potássico ou os eventuais tratamentos das cinzas antes da incorporação na mistura (Van der Linden *et al.* 2005, Dungworth e Cromwell 2006).

O estudo pormenorizado dos óxidos alcalinos em vidros datados da Idade do Bronze final permitiu melhorar notavelmente os conhecimentos sobre a produção e o comércio dos

vidros na Europa. De facto, os objectos mais antigos, em material vítreo, encontrados a oeste do Mar Egeu, datados do II milénio a.C., eram geralmente considerados uma consequência de contactos com o Mediterrâneo Oriental, com o Egipto, ou com o Oriente. A caracterização da composição destes materiais tem permitido ultrapassar esta interpretação. Foi possível, desta forma, discriminar entre os vidros de tradição oriental, com fundente sódico de origem vegetal (os chamados HMG ou *High Magnesium Glass*), e um novo tipo de vidro, típico da Idade do Bronze Final europeia, com mistura de alcalis, também fabricado com fundente sódico de origem vegetal, mas no qual o teor de magnésio era mais baixo (chamado LMHK ou *Low Magnesium High Potassium*). Este tipo de vidro – usado em contas de colar – foi identificado pela primeira vez em Frattesina, uma importante estação arqueológica do norte de Itália, datada entre o Bronze Final e o começo da Idade do Ferro, mas também foi detectado em muitos outros sítios europeus, datados entre os séculos XII e VIII a.C., desde as Ilhas Britânicas até à Suíça (Brill 1992, Henderson 2000).

Mencionemos, ainda, mais um tipo de vidro, geralmente identificado pelas iniciais, em inglês, das características reconhecidas, a saber, o HLLA (*High Lime Low Alkali*), cuja soma dos óxidos alcalinos é inferior a 10% e o teor de CaO varia entre 15-25%. Foi encontrado, quer em vidro de vidraça, utilizado na Bélgica entre os séculos XII e XVII, quer em vidros seiscentistas exumados na Inglaterra (Mortimer 1995, Schalm *et al.* 2007).

3.2. Caracterização do cálcio

Uma ajuda na análise das composições, com vista a identificar a proveniência dos vidros, vem da caracterização da fonte de cálcio, através da análise isotópica do estrôncio, elemento traço presente no carbonato de cálcio.

O estudo da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tem permitido discriminar grupos de vidros antigos, produzidos no Mediterrâneo oriental. Em alguns vidros, o cálcio terá entrado na composição por meio do calcário presente em conchas marinhas naturalmente assentes nas areias, enquanto que noutros, terá sido introduzido através de areias ricas em carbonato de cálcio de outra origem (*lime-bearing sands*: Freestone 2005). Por outro lado, estudos recentes, conduzidos em várias amostras de areias recolhidas em litorais italianos, espanhóis e franceses, susceptíveis de terem sido usadas para actividades vidreiras durante a época romana, concluíram que, nesta área do Mediterrâneo ocidental, a variação na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ constitui a assinatura isotópica do estrôncio naturalmente presente na areia, e não da fonte de carbonato de cálcio (Brems *et al.* 2013). O teor de estrôncio no vidro vai depender também da presença, ou não, de feldspatos ou de minerais pesados (indicados, pela literatura anglófona, como *heavy minerals*) na fonte de sílica (Degryse *et al.* 2010).

Nos vidros produzidos a partir de cinzas de origem vegetal, a análise isotópica do estrôncio tem-se revelado profícua na identificação da proveniência das plantas utilizadas. Nestes vidros, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode reflectir o das cinzas, o qual, por sua vez, procede do Sr disponível nos solos onde as plantas cresceram. A comparação entre a assinatura isotópica do Sr presente nos vidros e a do Sr presente nas plantas pode constituir um meio para ligar a origem geológica do cálcio, encontrado nas plantas, à origem dos vidros (Henderson *et al.* 2009, Degryse *et al.* 2010).

3.3. Caracterização das fontes de sílica

O teor de muitos outros elementos que encontramos na composição dos vidros, dos elementos maioritários aos elementos traço, pode variar de acordo com a fonte de sílica usada na sua produção, possibilitando assim a distinção de proveniências.

A fonte de sílica mais pura era, como vimos, o mineral de quartzo. É conhecido o uso de seixos de quartzo como matéria-prima, quer no vidro islâmico quer, sobretudo, no vidro veneziano. Em Veneza, o hábito, instaurado na primeira metade do séc. XIV, de importar quartzo de outras regiões italianas, nomeadamente do vale do Rio Ticino, constituía, a par da purificação das cinzas, uma das causas da elevada qualidade dos vidros aí produzidos. Só quantidades vestigiais de outros elementos, como o alumínio, o titânio ou o ferro, podem encontrar-se incorporadas na estrutura cristalina do quartzo (Brems e Degryse 2013). De facto, os vidros venezianos produzidos entre os séculos XI e XVIII apresentam teores tipicamente baixos destes elementos, indicadores da pureza da matéria-prima usada (Verità e Zecchin 2009).

Na maioria dos casos, contudo, a fonte de sílica utilizada na produção de vidros era a areia, sendo utilizadas, quase sempre, areias locais. Os depósitos de areia podem conter uma variedade de minerais cujos tipos e quantidade dependem da natureza da rocha-mãe que lhe deu origem e da situação geológica local. Entre os elementos mais comuns e facilmente detectáveis podemos mencionar o ferro, o alumínio e o titânio. As diferentes composições mineralógicas das areias podem traduzir-se, nos vidros, em diferentes assinaturas em elementos traço, as quais podem constituir indicadores da sua proveniência (De Raedt *et al.* 2001, Šmit *et al.* 2005, Henderson *et al.* 2009, Mirti *et al.* 2009, Brems e Degryse 2013). Foram promissores os estudos sobre o zircónio, o titânio, o crómio, o lantânio, o estrôncio, o bário, o escândio, o vanádio e o rubídio, tal como o demonstram os numerosos artigos publicados nos últimos dez anos, uma resenha dos quais é listada por Brems e Degryse (2013). Outros estudos têm evidenciado que a caracterização de alguns minerais pesados que acompanham o quartzo em areias quartzosas pode ser útil para identificar a origem destas areias (Aerts *et al.* 2003, Wedepohl *et al.* 2011).

Particularmente auspiciosa tem-se revelado a análise isotópica. Além do estrôncio, já referido, tem dado bons resultados a investigação em torno do neodímio, presente em minerais como os feldspatos, típicos componentes das areias. A razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ reflecte a idade da formação da sílica. Num dado contexto geográfico, o seu estudo pode permitir a discriminação entre o uso de areias fluviais, originárias de depósitos evaporíticos, e o de areias litorais. Por exemplo, foi demonstrado que o neodímio das areias litorais do Mediterrâneo oriental tem uma assinatura isotópica específica, relacionada com a origem destas areias no rio Nilo (Henderson *et al.* 2009, Degryse *et al.* 2010).

3.4. Caracterização dos colorantes

Entre os elementos introduzidos propositadamente na composição com função de cromóforos, as investigações sobre o cobalto, usado para obter a cor azul, têm proporcionado resultados interessantes, do ponto de vista dos estudos de proveniências das matérias-primas. A evidente associação entre o cobalto e outros elementos, nomeadamente o cobre, o zinco, o chumbo, o arsénio, o níquel, o bismuto e o ferro, patentes nas composições dos vidros azuis, tem permitido identificar as regiões geológicas de onde o mineral à base de

cobalto era extraído. Nos vidros europeus tardo-medievais, até ao séc. XVIII, o cobalto vinha das minas localizadas nos Montes *Erzgebirge*, a cordilheira localizada entre a Alemanha e a República Checa (Gratuze *et al.* 1996). É desta região que provém o mineral de cobalto utilizado em vidros azuis seiscentistas, provenientes de escavações em Coimbra, no Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha (Medici *et al.* 2009, Lima *et al.* 2012).

4. Métodos de análise

Como vimos acima, investigar a proveniência de vidros requer a sua caracterização química, relativamente a elementos maioritários, minoritários e traço e, em alguns casos, a análise isotópica de determinados elementos revela-se também essencial. Várias são as técnicas analíticas de que dispomos para este fim. Iremos examinar, neste trabalho, as mais utilizadas, nomeadamente, para a determinação dos elementos maioritários e minoritários, a microscopia electrónica de varrimento com fluorescência de raios X dispersiva de energias (SEM-EDS), a fluorescência de raios X (XRF), a microsonda electrónica (EPMA), a emissão de raios X induzida por partículas (PIXE/PIGE), e, ainda, para o estudo dos elementos traço e razões isotópicas, a fluorescência de raios X induzida por radiação sincrotrónica (SR-XRF), a espectroscopia de massa atómica e a análise por activação com neutrões (INAA).

4.1. Microscopia electrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de fluorescência de raios X dispersiva de energias (SEM-EDS)

Actualmente existem dois tipos de equipamento de microscopia electrónica de varrimento, o SEM convencional, em que a análise é geralmente realizada sobre uma amostra de poucos mm², embebida em resina, polida e revestida com um material condutor, geralmente ouro ou carbono, e o SEM ambiental (*Environmental SEM*), mais recente, que possibilita a análise de uma amostra, ou fragmento de pequenas dimensões, sem que sejam necessárias a preparação em resina e a aplicação do revestimento condutor, pois a análise é efectuada em atmosfera de baixo vácuo. Dadas as suas características não-invasivas este equipamento tem sido cada vez mais utilizado no estudo do património cultural. Em ambos os equipamentos, as imagens obtidas podem atingir ampliações na ordem das 100 000x (Stuart 2007).

A análise por microscopia electrónica de varrimento acoplada à espectroscopia de fluorescência de raios X dispersiva de energias permite a análise semi-quantitativa dos elementos maioritários e minoritários de vidros bem como a aquisição de mapas da concentração relativa dos elementos presentes numa dada região da amostra. O SEM-EDS tem sido usado mais frequentemente para investigar as camadas de alteração em artefactos vítreos (Melcher e Schreiner 2005, Domenech-Carbo *et al.* 2006, Stuart 2007, Genga *et al.* 2008), estudar as técnicas de fabrico (Silvestri *et al.* 2012, Conventi *et al.* 2012) ou caracterizar a morfologia de vidros opacos, dado que estes possuem elementos cristalinos dispersos na matriz vítrea (Mirti *et al.* 2002, Artioli *et al.* 2008).

4.2. Fluorescência de raios X

Abordaremos nesta categoria as técnicas analíticas que se baseiam na análise dos raios X emitidos pela amostra quando irradiada com raios X, iões ou partículas. As técnicas mais

utilizadas no estudo de vidros são a espectroscopia de fluorescência de raios X dispersiva de energias (EDXRF), a análise com microsonda electrónica (EPMA) e a fluorescência de raios X induzida por radiação síncrotrónica (SR-XRF).

Os equipamentos de EDXRF fornecem informação relativa à composição da amostra, em elementos maioritários e minoritários, e a gama de elementos analisada, bem como os limites de detecção, variam de acordo com o tipo de equipamento e condições experimentais utilizadas. No estudo de vidros arqueológicos e históricos recorre-se geralmente a equipamentos de microanálise (μ -EDXRF), com uma câmara de vídeo acoplada. O diâmetro do feixe primário neste tipo de espectrómetro não ultrapassa os 0,1 mm e é, assim, possível seleccionar e caracterizar pontos distintos de uma mesma amostra, como, por exemplo, o vidro base e a decoração. A análise pode ser levada a cabo directamente sobre o fragmento ou objecto. É ainda possível obter mapas, ou a variação ao longo de uma linha, da concentração relativa dos elementos detectados. Os espectrómetros de microanálise permitem a análise em atmosfera de He, a fim de facilitar a detecção dos elementos leves, tais como o silício e o alumínio. Para a detecção do sódio e do magnésio a análise tem que ser realizada em vácuo.

4.3. Microsonda electrónica (EPMA)

Esta técnica analítica combina as capacidades de captação de imagem de um microscópio electrónico de varrimento com as capacidades analíticas de um espectrómetro de fluorescência de raios X dispersivo de comprimento de onda. A análise é efectuada sobre uma amostra preparada de forma idêntica à requerida para a análise por SEM. A principal diferença entre as técnicas EPMA e SEM-EDS reside na maior sensibilidade do EPMA, capaz de detectar elementos em concentrações na ordem dos 0,02%. No estudo de vidros é talvez a técnica analítica mais utilizada para determinar a composição química em elementos maioritários e minoritários.

4.4. PIXE e PIGE

Nesta técnica analítica, a amostra é irradiada com protões, ou outros iões leves. Comparativamente à técnica EPMA, o PIXE apresenta maior sensibilidade para os elementos com número atómico médio e elevado (Calligaro 2008, Šmit 2013). Os elementos leves Na, Mg e Al são determinados através dos raios gama característicos emitidos quando a amostra é irradiada com protões de energia mais elevada, técnica designada PIGE.

A análise com recurso a feixe externo, realizada, portanto, em atmosfera de ar ou hélio e não em câmara de vácuo, como nos equipamentos convencionais, tem sido muito usada na análise de vidros arqueológicos e históricos (Biron e Verità 2012), pois possibilita a análise de fragmentos ou objectos sem necessidade de remoção de amostra.

4.5. Fluorescência de raios X induzida por radiação síncrotrónica (SR-XRF)

Na técnica SR-XRF a amostra é irradiada com radiação síncrotrónica, isto é, radiação que é gerada quando electrões são acelerados a velocidades próximas da da luz num acelerador de partículas. Esta radiação abrange desde radiação infravermelha até raios X duros e, consequentemente, pode ser aplicada em diversas técnicas analíticas, entre elas a fluorescência de

raios X. Nos anos recentes, o SR-XRF tem sido uma das técnicas de eleição nos estudos arqueométricos de vidros dada a sua elevada resolução espacial, a excelente sensibilidade para uma extensa gama de elementos e a possibilidade de a análise ser realizada em atmosfera de ar, directamente sobre o objecto ou sobre uma amostra (Janssens 2013, De Raedt *et al.* 2001).

4.6. Espectroscopia de massa atómica

Na caracterização química de vidros, bem como das matérias-primas supra mencionadas, as técnicas analíticas de espectroscopia de massa atómica *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* (ICP-AES) e *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy* (LA-ICP-MS) são as mais frequentemente utilizadas, quer para determinar a composição em elementos traço, quer na análise das razões isotópicas de certos elementos. Estas duas técnicas são multi-elementares e altamente sensíveis, pois são capazes de quantificar uma gama extensa de elementos na ordem de concentrações 0.5-100 ppb num tempo de análise muito curto por amostra (Stuart 2007, Cairns 2008).

A técnica ICP-AES requer uma amostra de poucos miligramas, a qual é previamente submetida a um processo de dissolução numa mistura de ácidos. A análise por LA-ICP-MS apresenta, comparativamente à técnica ICP-AES, a grande vantagem de poder ser realizada directamente no vidro em estudo, sem que seja, assim, necessário remover amostra, ou realizar previamente qualquer preparação complexa (Gratuzze 2013).

4.7. Análise por activação com neutrões

Mediante a análise por activação neutrónica é possível determinar a composição em elementos traço de um vidro. A amostra é irradiada com neutrões, os quais irão induzir reacções nucleares seguidas da emissão de outros neutrões, partículas carregadas ou fótons, com energias características. É uma técnica com extraordinária sensibilidade e exactidão, capaz de medir a concentração de muitos elementos na ordem dos ppm, ppb ou inferior. Esta técnica é utilizada para determinar a “impressão digital” de materiais arqueológicos, e, comparativamente à técnica de ICP-AES, apresenta a vantagem de não exigir a dissolução da amostra. Usualmente, 100 a 200 mg de material são suficientes para a obtenção de resultados fidedignos (Glascock 2013).

5. O vidro em Portugal: informações sobre as matérias-primas

O estudo das matérias-primas utilizadas nos vidros arqueológicos em Portugal encontra-se nos seus primórdios.

5.1. Vidro romano

Como vimos anteriormente, o modelo da organização da produção, reconhecido como corrente na época romana, pressupõe que a produção primária fosse levada a cabo em poucos centros especializados, os quais abasteciam de vidro as inúmeras oficinas espalhadas no vasto território do Império, onde eram depois fabricados os objectos. Os dados arqueológicos

e arqueométricos têm, até hoje, reconhecido os fornos primários, inequivocamente, sobretudo no Egito e na área siro-palestiniana (Freestone 2005). Investigações recentes levam contudo a não excluir a possibilidade de uma futura identificação de produção primária também em outras regiões, a saber, em França e em Espanha (mencionadas pelas fontes antigas), na Alemanha ou em Inglaterra, e o debate é, hoje, aceso (cf. por ex. Foster e Jackson 2009, Brems e Degryse 2013, Brems *et al.* 2012 e 2013).

No que respeita a Portugal, foram individualizados fornos onde era levada a cabo a produção secundária (Cruz 2009) e não há, até hoje, qualquer informação sobre eventuais produções primárias que se tenham desenvolvido em terras lusas durante a época romana. Embora M. da Cruz, na sua tese de doutoramento sobre vidros romanos no nordeste peninsular, tenha referido que os dados arqueológicos e arqueométricos recolhidos apontam “de forma inequívoca, para uma origem extra peninsular de todo o vidro primário”, não excluiu, através de uma leitura atenta do texto original de Plínio o Velho, no qual se faz menção a Espanha (*iam vero et per Gallias Hispaniasque simili modo harena temperatur*: Plínio o Velho, *Naturalis Historia*, XXXVI, 66, 194), que, nas *Hispanias*, pudessem ser vários os lugares de produção primária (Cruz 2009, vol. I). Neste sentido, poderiam suscitar algum interesse os resultados de análises sobre vidros romanos escavados no Alentejo, os quais permitiram identificar uma composição que, de forma não conclusiva, não seria incompatível com uma origem local das areias (Schiavon *et al.* 2012). Contudo, estas ilações, e as suas implicações, não foram desenvolvidas pelos autores do trabalho.

5.2. Vidro pós-romano e moderno

Sobre a produção de vidro em Portugal em épocas posteriores à romana, sabemos, pelas fontes escritas, que houve vidreiros a trabalhar no país desde, pelo menos, o séc. XV, embora não haja registo arqueológico disponível até ao começo do séc. XVIII, período ao qual remontam as instalações da Real Fábrica de Vidros de Coina, cujos restos foram escavados por J. Custódio (Custódio 2002).

Além de Coina, as informações que temos ao nosso dispor são concernentes sobretudo às actividades vidreiras levadas a cabo, a partir do séc. XVIII, na Marinha Grande e no Côvo, dois dos centros vidreiros nacionais mais conhecidos e estudados.

Na manufatura de Coina, no começo do séc. XVIII, as fontes da sílica derivavam quer das areias locais, altamente quartzosas, quer de calhaus de quartzo. Igualmente, faz-se menção do uso de quartzo em outros fornos, como o de Vila Viçosa, no séc. XVII (Custódio 2002). No Côvo, onde se estabeleceu um dos fornos vidreiros mais antigos referenciados em Portugal, a trabalhar pelo menos desde os anos vinte do século XVI, há notícias de que, na segunda metade do séc. XIX, a matéria-prima siliciosa chegasse das pedreiras de granito de Vermoim (Costa 1955).

Quanto aos fundentes, parece evidente, no séc. XVIII, o uso alargado de cinzas sódicas. A importação de barrilha era a regra. Na manufatura da Marinha Grande era usada principalmente a de Alicante, à qual se associavam outras, chegadas da América (Custódio 2002). M. Arruda, no tomo IV das *Memórias Económicas da Academia das Ciências de Lisboa*, publicado em 1812, menciona também cinzas da Normandia e da Sicília, ambas de baixa qualidade, e da França mediterrânica, estas “de huma bondade medíocre” (Arruda 1812).

Em Portugal, plantas consideradas do mesmo tipo das alicantinas (quenopódios) cresciam espontaneamente em várias localidades, como Alverca, Póvoa, Sacavém e Alcochete, embora em pequenas quantidades; em Setúbal e Alcácer do Sal eram mais abundantes, mas não suficientes para produzir barrilha em condições; no Algarve só havia em Faro (Lobo 1812). Outra erva considerada rentável para vidro (e sabão) era a salicórnia, julgada de qualidade inferior ao quenopódio, mas, ao contrário daquele, presente espontaneamente em grandes quantidades “nas Marinhas, que bordão os Rios Tejo, e Sado, e em muito maior quantidade em toda a Costa d’Algarve”, as quais chegavam a ser apanhadas também por Espanhóis (Arruda 1812, Lobo 1812).

No que respeita ao uso de cinzas nacionais, na Marinha Grande chegou a ser usada, em quantidade reduzida, a barrilha de Setúbal, considerada de qualidade não elevada, por conter, misturados, pedaços de carvão (Custódio 2002). Foi, de facto, demonstrado que uma elevada percentagem de carvões nas cinzas torna as mesmas menos fusíveis, quando comparadas com outras, que sejam mais puras e porosas (Tite *et al.* 2006).

Análises efectuadas aos vidros arqueológicos provenientes da Real Fábrica de Vidros de Coima revelaram a existência de distintas composições de vidro, geralmente associadas a determinadas tipologias de peças. Os vidros sódicos foram utilizados na vidraria comum, os vidros potássicos e plúmbicos estão presentes na cristalaria e nos serviços de mesa, os vidros sódicos com elevados teores de óxido de cálcio foram utilizados para a garrafaria (na generalidade de cor verde), e, por último, uma composição de vidro rica em óxido de cálcio e pobre em alcalis foi associada a vidros de janela e peças de tipologia variada (Lopes *et al.* 2009).

5.3. Matérias-primas para produção de vidro em Portugal no séc. XVII: a contri-buição da arqueometria

As investigações arqueométricas constituem, até hoje, a única fonte de informação sobre as matérias-primas usadas no fabrico de vidros datados do séc. XVII escavados em Portugal. Vários espécimes, procedentes do Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, em Coimbra, foram submetidos a análise química, com vista à caracterização das composições e subsequente identificação de proveniências (Medici *et al.* 2009, Lima *et al.* 2012).

O estudo morfológico e estilístico do vidro em uso em Sta. Clara-a-Velha tem permitido evidenciar a presença de peças que tiveram origem, presumivelmente, em centros vidreiros diversificados (Ferreira 2004). Foi, assim, possível identificar, com base nas características formais, algumas peças presumivelmente importadas de reconhecidos centros vidreiros seis-centistas, a saber, Veneza, ou ainda objectos ditos *façon de Venise*, provenientes de manufacturas estabelecidas em França, Inglaterra, Países Baixos, Espanha ou Eslovénia, onde vidreiros, expatriados ilegalmente da *Serenissima*, produziam à maneira veneziana. Os objectos que saíam destes fornos eram fabricados a partir de matérias-primas relativamente homogéneas e com base em tecnologias muito semelhantes, pelo que a discriminação da sua origem baseada em critérios exclusivamente estilísticos é insuficiente. Um número notável de trabalhos científicos tem-se dedicado a estabelecer diferenças e afinidades entre as “receitas” utilizadas nos vários centros vidreiros; houve casos em que diferenças significativas foram detetadas somente mediante a análise dos elementos traço (Cagno *et al.* 2008 e 2010, De Raedt *et al.* 2001, Mortimer 1995, Šmit *et al.* 2005, Ulitzka 1994, Verità 1985, Verità e Zecchin 2009).

A par das peças mencionadas acima, foram igualmente encontradas no Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha algumas peças peculiares, devido às características morfológicas e ao tipo de vidro utilizado, e sem paralelos entre os produtos das manufacturas europeias conhecidas. Assim, foram escolhidos para análise espécimes que pertenciam aos vários grupos de objectos, com vista à identificação dos possíveis locais de produção através da caracterização das matérias-primas utilizadas. As composições obtidas foram depois comparadas com as de vidros produzidos em Veneza e em centros vidreiros *façon de Venise* bem caracterizados.

Todos os vidros analisados são silicatados sodo-cálcicos, fabricados com cinzas derivadas de plantas costeiras (o fundente habitualmente em uso nas produções venezianas e *façon de Venise*), como sugerido quer pelo teor relativamente elevado de MgO, K₂O e P₂O₅, quer pela presença de cloro.

Com base nos teores de óxido de alumínio e de sílica, foram identificados vários grupos composicionais, resultantes do uso de fontes de sílica diversificadas. A comparação com as composições de vidros venezianos e *façon de Venise* revelou que dois vidros tinham uma composição compatível com a dos vidros venezianos. Do ponto de vista formal, trata-se de fragmentos de taças em vidro opaco, branco ou ligeiramente azulado, com decoração sarapintada, pertencentes, efectivamente, a um tipo de produção seiscentista considerada tipicamente veneziana (Lima *et al.* 2012) (Figura 2D).

Nos restantes vidros, o elevado teor de óxido de alumínio (Al₂O₃) identificado, superior ao detectado nos vidros venezianos e *façon de Venise* estudados até à data, tornou impossível a identificação do centro de produção. Entre eles, destaca-se um grupo de garrafas em forma de cabaça, sem paralelos exactos fora de Portugal (Medici *et al.* 2009) (Figura 2E).

O estudo de um grupo de vidros do mesmo acervo, ao qual alude a denominação italiana de *millefiori* (mil flores), cujas superfícies costumavam ser decoradas mediante secções de varetas multicolores, aplicadas a quente, que conferem um efeito sarapintado policromo, veio trazer novos indícios sobre o trânsito e a produção de vidro em Portugal no séc. XVII. Constituindo talvez uma das variedades menos comuns entre os vidros venezianos e *façon de Venise*, os *millefiori* são, porém, um tipo notório, sobretudo à vista das muitas peças íntegras conservadas nos museus de todo o mundo. A maioria é considerada de origem veneziana e a sua datação é, geralmente, balizada entre os finais do séc. XV e o começo do séc. XVII. Além de Veneza, o uso de decorar os vidros com secções de canas multicolores encontra-se em peças atribuídas a outros centros vidreiros, pois há espécimes que são considerados de produção catalã e castelhana (Medici 2012).

Dos fragmentos de *millefiori* analisados foram caracterizados quer o vidro base quer os vidros usados na decoração. A maioria dos vidros analisados apresenta uma composição distinta da dos vidros venezianos e *façon de Venise*. A diferença reside sobretudo no teor de alumina, que na maioria dos vidros é elevado (3-6%) ou muito elevado (> 6%). Entre os vidros usados na decoração, foram detectadas, em dois casos, composições compatíveis quer com vidros venezianos quer com vidros *façon de Venise* de origem espanhola. Assim, ao que tudo indica, dois dos objectos analisados foram fabricados num centro vidreiro, de localização indeterminada, onde, para soprar as peças, foi usado um vidro com elevado teor de alumina; porém, na decoração, foram empregues vidros fabricados possivelmente em Veneza ou em Espanha (Figura 2F). Dois fragmentos do conjunto foram identificados como sendo de produção veneziana (Lima *et al.* 2012).

É óbvio que os dados até agora recolhidos não permitem avançar hipóteses sobre a origem destas peças. O que parece manifesto é que deviam existir fornos, muito provavelmente não situados em Veneza, nem nos centros vidreiros cuja produção tem sido até agora identificada, nos quais, para a decoração de peças, criadas localmente com um vidro com um elevado teor de óxido de alumínio, eram aproveitadas canas e varetas, de vidros opacos e multicolores, produzidas em oficinas diferentes, tecnicamente mais avançadas. Admite-se, assim, a hipótese de estes vidros terem sido produzidos localmente, em Coimbra, ou em outros centros vidreiros portugueses a laborar na época. O teor de alumina presente nos vidros permitiu discriminar diferentes matérias-primas siliciosas, possivelmente areias graníticas ricas em feldspatos. Encontra-se, actualmente, a decorrer um estudo que compreende a selecção e análise de matérias-primas siliciosas portuguesas, ricas em alumina, e de vidros do Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, em elementos maioritários, minoritários e traço. Espera-se com esta investigação, sobretudo através da comparação das assinaturas em elementos traço e das razões isotópicas de alguns elementos, conseguir determinar a proveniência de alguns dos vidros do acervo do Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha.

Referências

- Aerts A., Velde B., Janssens K., Dijkman W. 2003. Change in silica sources in Roman and post-Roman glass. *Spectrochimica Acta Part B* 58: 659-667.
- Arruda M. 1812. Sobre as plantas de que se póde fazer a Barrilha entre nós. In: *Memórias Económicas da Academia das Sciencias de Lisboa*. Typografia da Academia, Lisboa: 83-93.
- Artioli G., Angelini I., Polla A. 2008. Crystals and phase transitions in protohistoric glass materials. *Phase Transitions* 81 (2-3): 233-252.
- Ashtor E., Ceviddalli G. 1983. Levantine alkali ashes and European industries. *Journal of European History* 12: 475-522.
- Barkoudah Y., Henderson J. 2006. Plant Ashes from Syria and the Manufacture of Ancient Glass: Ethnographic and Scientific Aspects. *Journal of Glass Studies* 48: 297-321.
- Barrera J., Velde B. 1989. A study of French medieval glass composition. *Archéologie Médiévale* XIX: 81-127.
- Biron I., Verità M. 2012. Analytical investigation on Renaissance Venetian enamelled glasses from the Louvre collections. *Journal of Archaeological Science* 39 (8): 2706-2713.
- Brems D., Degryse P. 2013. Trace element analysis in provenancing roman glass-making. *Archaeometry* doi:10.1111/arc.12063.
- Brems D., Degryse P., Hasendoncks F., Gimeno D., Silvestri A., Vassilieva E., Luypaers S., Honings J. 2012. Western Mediterranean sand deposits as a raw material for Roman glass production. *Journal of Archaeological Science*: doi: 10.1016/j.jas.2012.03.009.
- Brems D., Ganio M., Latruwe L., Balcaen L., Carremans M., Gimeno D., Silvestri A., Vanhaecke F., Muechez P., Degryse P. 2013. Isotopes on the beach, part 1: strontium isotope ratios as a provenance indicator for lime raw materials used in roman glass-making. *Archaeometry* 55 (2): 214-234.
- Brill R.H. 1992. Chemical Analyses of Some Glasses from Frattesina. *Journal of Glass Studies* 34: 11-22.
- Cairns W. 2008. The use ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) in the field of chemistry and cultural heritage. In: *Proceedings of Chemistry and Conservation Science, 2nd Residential Summer School, Palermo (Italy), 20th-27th July 2008*. Università di Palermo, Italia, 61-76.
- Cagno S., Janssens K., Mendera M. 2008. Compositional analysis of Tuscan glass samples: in search of raw material fingerprints. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391: 1389-1395.
- Cagno S., Mendera M., Jeffries T. E., Janssens K. 2010. Raw material for medieval to post-medieval Tuscanglass-making: new insight from LA-ICP-MS analyses. *Journal of Archaeological Science* 37: 3030-3036.

- Calligaro T. 2008. PIXE in the study of archaeological and historical glass. *X-Ray Spectrometry* 37 (2): 169-177.
- Čilová Z., Woitsch J. 2012. Potash - a key raw material of glass batch for Bohemian glasses from 14 -17th centuries? *Journal of Archaeological Science* 39: 371-380.
- Conventi A., Neri E., Verità M. 2012. SEM-EDS analysis of ancient gold leaf glass mosaic tesserae. A contribution to the dating of the materials. *Emas 2011: 12th European Workshop on Modern Developments in Microbeam Analysis* 32.
- Costa M. Pereira da, 1955. Subsídios para a História da Indústria Vidreira no Conselho da Oliveira de Azeméis (Casa e Fábrica do Côvo, e continuadores desta no Concelho de Oliveira de Azeméis). *Arquivo do Distrito de Aveiro* 20-21
- Cruz M. 2009. O Vidro Romano no Noroeste Peninsular. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho.
- Custódio J. 2002. A Real Fábrica de Vidros de Coima [1719-1747] e o vidro em Portugal nos séculos XVII e XVIII. Instituto Português do Património Arquitectónico, Lisboa.
- De Raedt I., Janssens K., Veeckman J., Vincze L., Vekemans B., Jeffries T.E. 2001. Trace analysis for distinguishing between Venetian and *façon-de-Venise* glass vessels of the 16th and 17th century. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (9): 1012-1017.
- Degryse P., Shortland A., Muynck D.D., Heghe L.V., Scott R., Neyt B., Vanhaecke F. 2010. Considerations on the provenance determination of plant ash glasses using strontium isotopes. *Journal of Archaeological Science* 37: 3129-3125.
- Domenech-Carbo M.T., Domenech-Carbo A., Osete-Cortina L., Sauri-Peris M.C. 2006. A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian Region (Spain) and its consolidation treatment. *Microchimica Acta* 154 (1-2): 123-142.
- Dungworth D., Cromwell T. 2006. Glass and pottery manufacture at Silkstone, Yorkshire. *Post-Medieval Archaeology* 40 (1): 160-190.
- Dungworth D., Brain C. 2009. Late 17th century crystal glass: an analytical investigation. *Journal of Glass Studies* 51: 111-137.
- Ferreira M. A. 2004. Espólio vítreo proveniente da estação arqueológica do Mosteiro de Sta. Clara - a - Velha de Coimbra: resultados preliminares. *Revista Portuguesa de Arqueologia*: 541 - 583.
- Foster H.E., Jackson C.M. 2009. The composition of 'naturally coloured' late Roman vessel glass from Britain and the implications for models of glass production and supply. *Journal of Archaeological Science* 36: 189-204.
- Freestone I.C. 2005. The Provenance of Ancient Glass through Compositional Analysis. In: Vandiver P.B., Mass J.L., Murray A. (Eds.), *Materials issues in art and archaeology VII, Symposium Proceedings 852 Materials Research Society, Warrendale, PA.: 008.1.1-13*
- Freestone I.C., Gorin-Rosen Y., Hughes M.J. 2000. Primary glass from Israel and the production of glass in Late Antiquity and the Early Islamic period. In: Nenna M.-D. (Ed.), *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge. Maison de l'Orient, Lyon: 65-83.*
- Genga A., Siciliano M., Fama L., Filippo E., Siciliano T., Mangone A., Traini A., Laganara C. 2008. Characterization of surface layers formed under natural environmental conditions on medieval glass from Siponto (Southern Italy). *Materials Chemistry and Physics* 111 (2-3): 480-485.
- Glascok M. 2013. Application of Neutron Activation Analysis to Archaeological Studies of Natural and Man-Made Glasses. In: Janssens K. (Ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass. Vol. 1, Wiley, West Sussex: 185-199.*
- Gratze B., Soulier I., Blet M., Vallauri L. 1996. De l'origine du cobalt: du verre à la céramique. *Revue d'Archéométrie* 20: 77-94.
- Gratze B. 2013. Glass Characterization Using laser Ablation Inductively Coupled Plasma mass Spectrometry Methods. In: Janssens K. (Ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass. Vol. 1, Wiley, West Sussex: 201-234.*

- Henderson J. 2000. The science and the archaeology of materials. An investigation on inorganic materials. Routledge, London and New York.
- Henderson J., Evans J., Barkoudah Y. 2009. The roots of provenance: glass, plants and isotopes in the Islamic Middle East. *Antiquity* 83: 414-429.
- Janssens K. 2013. X-ray Based Methods of Analysis. In: Janssens K. (Ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Vol. 1, Wiley, West Sussex: 80-128.
- Kurkjian C.R., Prindle W.R. 1998. Perspectives on the History of Glass Composition. *Journal of American Ceramic Society* 81 (4): 795-813.
- Liefkes R. (Ed.) 1997. *Glass*. The Board of the Trustees of the Victoria and Albert Museum, London.
- Lima A., Medici T., Pires de Matos A., Verità M. 2012. Chemical analysis of 17th century Millefiori glasses excavated in the Monastery of Sta. Clara-a-Velha, Portugal: comparison with Venetian and façon-de-Venise production. *Journal of Archaeological Science* 2012 (5): 1238-1248.
- Lobo C.B.D.L. 1812. Sobre o estabelecimento da cultura do *Chenopodio maritimo*, donde se tira a Barilha ou Soda. In: *Memórias Económicas da Academia das Sciencias de Lisboa*. Typografia da Academia, Lisboa: 94-110.
- Lopes F., Lima A., Vilarigues M., Andrade A., Coroado J., Carvalho C., Pires de Matos A. 2009. Real Fábrica de Vidros de Coia – Chemical Analysis of Archaeological Glass Fragments. *Annales du XVII Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Antwerp 2006)*. Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Antwerp: 590-593.
- Medici T. 2012. Revisiting the 'Moura glass treasure': new data about 17th century glass in Portugal. In: Ignatiadou D., Antonaras A. (Eds.), *Annales du 18e congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Thessaloniki 2009)*. AIHV Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Thessaloniki: 442- 447.
- Medici T., Lopes F.M., Lima A., Larsson M.A., Pires de Matos A. 2009. Glass bottles and jugs from the Monastery of Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, Portugal. *Annales du XVII Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Antwerp 2006)*. Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Antwerp: 391-400.
- Melcher M., Schreiner M. 2005. Evaluation procedure for leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses with medieval composition by scanning electron microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (14-15): 1210-1225.
- Mirti P., Davit P., Gulmini M. 2002. Colourants and opacifiers in seventh and eighth century glass investigated by spectroscopic techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372 (1): 221-229.
- Mirti P., Pace M., Malandrino M., Negro Ponzi M. 2009. Sasanian glass from Veh Ardasir: new evidences by ICP-MS analysis. *Journal of Archaeological Science* 36: 1061-1069.
- Moretti C. 2001. *Glossario del vetro veneziano. Dal Trecento al Novecento*. Marsilio, Venezia.
- Moretti C., Gratze B. 2000. I vetri rossi al rame. Confronto di analisi e ricette. In: *Annales de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre 14 (Venice e Milan 1998)*, Lochem: 227-232.
- Moretti C., Hreglich S. 2007. I vetri opachi. Sintesi delle tecniche usate dall'antichità all'Ottocento. In: Ferrari D., Visser Travagli A.M. (Eds.), *Il Vetro nell'Altro Adriatico, Atti delle IX Giornate Nazionali di Studio (Ferrara 2003)*. Comitato Nazionale Italiano AIHV, Università degli Studi di Ferrara, Soprintendenza per i Beni Archeologici dell'Emilia Romagna, Imola: 167-176.
- Mortimer C. 1995. Analysis of Post-Medieval Glass from Old Broad Street, London, with Reference to Other Contemporary Glasses from London and Italy. In: Hook D.R., Gaimster D.R.M. (Eds.), *Trade and Discovery: The Scientific Study of Artefacts from Post-Medieval Europe and Beyond*. British Museum Press, Dept. of Scientific Research, London: 135-144.
- Navarro J.M.F. 2003. *El Vidrio, Colección Textos Universitarios*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.
- Nenna M.D., Picon M., Vichy M.I. 2000. Ateliers primaires et secondaires en Egypte à l'époque gréco-romaine. In: Nenna M.D. (Ed.), *La Route du Verre*. Maison de l'Orient Méditerranéen, Lyon: 97-112

- Rasmussen S.C. 2012. How Glass changed the World. The history and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century. Springer Briefs in Molecular Science. History of Chemistry. Springer, Heidelberg New York Dordrecht London.
- Schalm O., Janssens K., Wouters H., Caluwé D. 2007. Composition of 12–18th century window glass in Belgium: Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings. *Spectrochimica Acta Part B* 62: 663-668.
- Schiavon N., Candeias A., Ferreira T., Lopes M.d.C., Carneiro A., Calligaro T., Mirão J. 2012. A combined multi-analytical approach for the study of roman glass from south-west Iberia: synchrotron μ -XRF, external-PIXE/PIGE and BSEM-EDS. *Archaeometry* 54 (6): 974-996.
- Shelby J.E. 1997. Introduction to glass science and technology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.
- Shortland A., Schachner L., Freestone I. C., Tite M. 2006. Natron as a flux in the early vitreous materials industry: sources, beginnings and reasons for decline. *Journal of Archaeological Science* 33: 521-530.
- Silvestri A., Marcante A. 2011. The glass of Nogara (Verona): a "window" on production technology of mid-Medieval times in Northern Italy. *Journal of Archaeological Science* 38: 2509-2522.
- Silvestri A., Tonietto S., Molin G., Guerriero P. 2012. The palaeo-Christian glass mosaic of St. Prodocimus (Padova, Italy): archaeometric characterisation of tesserae with antimony- or phosphorus-based opacifiers. *Journal of Archaeological Science* 39 (7): 2177-2190.
- Šmit Ž. 2013. Ion-Beam Analysis Methods. In: Janssens K. (Ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Vol. 1, Wiley, West Sussex: 155-183.
- Šmit Ž., Janssens K., Bulskad E., Wagnard B., Kose M., Lazar I. 2005. Trace element fingerprinting of façon-de-Venise glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 239 (1-2, September 2005): 94-99.
- Sousa Viterbo 1902-1903. *Artes Industriais e Indústrias Portuguesas. O Vidro e o Papel. O Instituto: Revista Científica e Literaria: 747-753.*
- Stuart B. 2007. *Analytical techniques in materials conservation*. Wiley, West Sussex.
- Tite M., Pradell T., Shortland A. 2008. Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: a reassessment. *Archaeometry* 50 (1): 67-84.
- Tite M.S., Shortland A., Maniatis Y., Kavoussanaki D., Harris S.A. 2006. The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass. *Journal of Archaeological Science* 33: 1284-1292.
- Ulitzka S. 1994. Analysen von historischen Gläsern - Licht im Dunkel der Geschichte? In: Theuerkauff-Liederwald A.-E. (Ed.), *Venezianisches Glas der Kunstsammlungen der Veste Coburg. Die Sammlung Herzog Alfreds von Sachsen - Coburg und Gotha (1844 - 1900)*. Venedig, à la façon de Venise, Spanien, Mitteleuropa. Luca Verlag, Lingen: 40-53.
- Van der Linden V., Bultinck E., De Ruytter J., Schalm O., Janssens K., Devos W., Tiri W. 2005. Compositional analysis of 17–18th century archaeological glass fragments, excavated in Mechelen, Belgium: Comparison with data from neighboring cities in the Low Countries. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 239: 100 -106.
- Vaz Fernandes M.H.F. 1999. *Introdução à Ciência e Tecnologia do Vidro*. Universidade Aberta, Lisboa.
- Verità M. 1985. L'invenzione del cristallo muranese: una verifica analitica delle fonti storiche. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* 1: 17-29.
- Verità M., Renier A., Zecchin S. 2002. Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon. *Journal of Cultural Heritage* 3: 261-271.
- Verità M., Zecchin S. 2008. Scientific investigation of a Venetian polychrome goblet of the 16th century. *Journal of Glass Studies* 50: 105-115.

O papel dos materiais geológicos no estudo de proveniência de vidros

- Verità M., Zecchin S. 2009. Thousand years of Venetian glass: the evolution of chemical composition from the origins to the 18th century. In: Annales du XVII Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Antwerp 2006). Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Antwerp: 602-613.
- Wedepohl K.H., Simon K. 2010. The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Chemie der Erde* 70: 89-97.
- Wedepohl K.H., Simon K., Kronz A. 2011. Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antiquity and the Middle Ages. *Antiquity* 53: 81-102.
- Willmott H. 2002. Early post-medieval vessel glass in England c. 1500-1700, CBA Research Report. Council for British Archaeology, London.