

Caraterização de materiais arqueológicos exumados na Necrópole de *Las Ruedas* em Pintia (Espanha) por Microscopia Ótica, SEM/EDS e Micro-espetroscopia Raman

Selma Neto

Mestrado em Geologia

Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território

2011/12

Orientadora

Alexandra Guedes, Investigadora auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Carmelo Prieto Colorado, Professor Catedrático, Universidade de Valladolid

Agradeço com muita estima aos meus orientadores Doutora Alexandra Guedes e Prof. Doutor Carmelo Prieto Colorado pela oportunidade, incentivo e apoio incansável, à Prof.ª Doutora Ilda Abreu de Noronha pela amabilidade na partilha de conhecimento científico. Recordo a equipa fabulosa de colegas do Parque Científico UVA de Valladolid, Vanesa, Manolo, Óscar e Benito, pela transmissão de conhecimentos, disponibilidade e companheirismo ímpares.

Resumo

O presente trabalho integrou-se num projeto de investigação liderado pelo Centro de Estudos Vacceos "Federico Wattenberg" (*CEVFW*), da Universidade de Valladolid, que se dedica ao conhecimento da civilização Vaccea, através do estudo de materiais arqueológicos exumados na Necrópole de *Las Ruedas* em Pintia, cidade ocupada por este povo pré-romano desde o século IV a.C. até à mudança de Era.

A investigação abordada neste trabalho, integra-se no Projeto de Investigação I+D+i *COSIMVA*: "*Cosmovisión y Simbología Vacceas*", e trata do exame de conjuntos funerários confinados aos séculos II-I a.C., provenientes do cemitério *pintiano* de *Las Ruedas*, localizado no centro da bacia sedimentar do Douro em Padilla de Duero - Peñafiel, na província de Valladolid. O objetivo geral desta investigação consiste em averiguar que tipo de bens alimentares teriam sido processados nos recipientes cerâmicos recuperados no cemitério de Las Ruedas, associados à prática do ritual funerário Vacceo.

Os principais objetivos deste estudo consistiram na preparação de amostras, a partir dos resíduos extraídos dos recipientes cerâmicos, e na determinação do conteúdo das fases lítica e não líticas presentes nas amostras, procedendo à caracterização da composição química e análise elementar dos sedimentos.

Neste sentido, foram analisadas amostras provenientes das vasilhas cerâmicas, recuperadas dos túmulos exumados em *Las Ruedas*, durante a Campanha Arqueológica de Pintia XIX de 2008. A metodologia adotada nesta aplicação geoarqueológica, compreendeu a utilização conjugada de técnicas como, a Microscopia Ótica, com emissão de luz normal e luz ultravioleta, Microscopia Eletrónica Avançada (ESEM-EDX) e Micro-espetroscopia Raman. A remessa de amostragem foi examinada nos laboratórios do Grupo GdS Optronlab e na Unidade de Microscopia Avançada, no edifício i+d do Parque Científico da Universidade de Valladolid, através da realização de um Estágio no âmbito do Programa Europeu de Mobilidade Erasmus.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram distinguir e identificar o conteúdo inorgânico e orgânico presente, podendo dizer-se que as amostras provenientes de *Las Ruedas*, apresentam predominantemente resíduos minerais de caráter aluminossilicatado, sendo constituídas na sua maioria por grãos de quartzo, de argila e fragmentos cerâmicos, juntamente com outros minerais como, calcite, zircão, rútilo, concentrações de óxidos de ferro, elementos como tório, terras raras e restos vegetais. Foram identificadas restos vegetais pertencentes a plantas

superiores, moldes e contramoldes vegetais preservados em material argiloso, impressões de um tipo de cereal, grãos de pólen, sementes e fibras de *Quercus*. Foi documentada ainda, a presença de oxalatos e carbonatos de cálcio, que podem ser interpretados como resíduos resultantes da degradação de cerveja. Finalmente, será de referir que as amostras apresentam evidências de processos de carbonização, calcificação e fossilização.

Palavras chave: Vacceos, Idade do Ferro, Necrópole de *Las Ruedas* em Pintia, cemitério de Las Ruedas, cerâmicas com decoração “a peine”, ritual funerário Vacceo, Bacia do Douro, Microscopia Ótica, Microscopia Eletrónica de Varrimento, Micro-espetroscopia Raman.

Resumen

El presente trabajo se integra en un proyecto de investigación dirigido por el Centro de Estudios Vacceos "Federico Wattenberg" (*CEVFW*), de la Universidad de Valladolid, que se dedica al conocimiento de la civilización vaccea, mediante el estudio de los materiales arqueológicos exhumados en la *Necrópolis las Ruedas* en Pintia, ciudad habitada por este pueblo prerromano, entre el siglo IV a.C. y el cambio de Era.

La investigación abordada en esto trabajo, es parte del Proyecto de Investigación I+D+I *COSIMVA*: "Cosmovisión y Simbología Vacceas", y trata de examinar los conjuntos funerarios que remiten a fechas comprendidas entre mediados del siglo II y principios del I a.C., procedentes del cementerio *pintiano* de Las Ruedas, situado en el centro de la cuenca sedimentaria del Duero en Padilla de Duero – Peñafiel, en la provincia de Valladolid. El objetivo general de esta investigación es averiguar qué tipo de productos alimentarios se han procesado en los recipientes cerámicos recuperados en los yacimientos de Las Ruedas, asociados con la práctica del ritual funerario Vacceo.

Los principales objetivos de este estudio consistió en la preparación de muestras, a partir de los residuos adheridos a los recipientes cerámicos, en la determinación del contenido de las fases lítica y no líticas presentes en las muestras, y en la caracterización de la composición química y análisis elemental de los sedimentos.

Con dicha intención, se han analizado muestras de las vasijas cerámicas, recuperadas de tumbas exhumadas en Las Ruedas, durante la Campaña Arqueológica en Pintia XIX de 2008. La metodología adoptada, para aplicaciones en geoarqueología, consistió en la utilización combinada de técnicas instrumentales como, Microscopía Óptica, con emisión de luz normal y luz ultra-violeta, Microscopía Electrónica Avanzada (ESEM/EDX) y Micro-espectroscopía Raman. Las muestras de residuos se examinaron en el laboratorio del Grupo GdS Optronlab y en la Unidad de Microscopía Avanzada, con sede en el edificio I+D del Parque Científico Universidad de Valladolid, a través del programa de intercambio europeo Erasmus.

A partir de los resultados obtenidos es posible distinguir e identificar la presencia de contenidos orgánicos e inorgánicos, y se puede avanzar que las muestras procedentes de *Las Ruedas*, están constituidas principalmente por residuos minerales de aluminosilicatos, en su mayoría granos de cuarzo, de arcilla, y fragmentos de cerámica, juntamente con minerales como, calcita, zircón, rutilo, concentraciones de óxido de hierro, elementos tal como torio, tierras raras y restos

vegetales. Se han identificado fibras vegetales pertencentes a las plantas superiores, moldes y contra moldes vegetales, conservados en material arcilloso, grabados de un tipo concreto de cereal, pólenes, fibras que pueden sospechar hierbas aromáticas, semillas, y fibras del tipo *Quercus*. Presencia de oxalatos y carbonatos de calcio que puede indicar residuos resultantes de la degradación de cerveza. Por último, hay que señalar que las muestras presentan evidencia de procesos de carbonización, calcificación, y fosilización.

Palabras clave: Vacceos, Edad del Hierro, Necrópolis de Pintia, cementerio de Las Ruedas, cerámicas con decoración “a peine”, ritual funerario Vacceo, Cuenca del Duero, Microscopía Ótica, Microscopía Electrónica Avanzada, Micro-espectroscopía Raman.

Abstract

The present study is part of an research project conducted by the Centro de Estudos Vacceos "Federico Wattenberg" (*CEVFW*), University of Valladolid, which is dedicated to the knowledge of Vaccea civilisation, through the study of archaeological findings exhumed in the Necropolis of las Ruedas in Pintia, a city inhabited by this pre-roman People since the 4th century B.C. up to the change of Era.

The research addressed is part of the Research Project I+D+i *COSIMVA*: "*Cosmovisión y Simbología Vacceas*", and aims the analysis of funeral sets confined to the dates between mid of the II and early I centuries B.C., from the *Pintian* cemetery of Las Ruedas, located in the center of the Douro sedimentary basin in Padilla de Duero – Peñafiel, Valladolid province. The general objective of this research is to find out what kind of food products have been processed into the ceramic vessels recovered from the Las Ruedas cemetery, associated to the practice of the Vacceo funerary ritual. The main object of this study consisted on the preparation of samples from residues stuck to the bottom of ceramic vessels, in determining the content of lithic and non-lithic phase present in samples and characterizing the chemical composition and elemental composition of the sediments.

Therefore we analysed the samples taken from the ceramic vessels recovered from the exhumed tombs in Las Ruedas during the archaeological campaign of Pintia XIX in 2008. The methodology adopted in this geoarchaeological application included the combined use of instrumental techniques such as the Optical Microscopy, Advanced Electron Microscopy (ESEM / EDX), and the micro-Raman Spectroscopy. The samples were analysed in the Grupo GdS Optronlab laboratories and at the Unit of Advanced Microscopy, in the i+d building of Parque Científico da Universidade de Valladolid, through the Erasmus Mobility Programme training.

The results of this study allowed us to distinguish and identify the inorganic and organic content. Therefore, we may conclude that the samples from Las Ruedas are predominantly aluminosilicate mineral residues of mostly constituted by quartz, clay and ceramic fragments, together with other minerals such as calcite, zircon, rutile, concentrations of iron oxides, and elements such as, thorium, rare earths and vegetable remains. We identified vegetable fibres of superior plants, vegetable cast and counter cast preserved in clayey material, prints of a particular type of cereal, pollen, fibres that may indicate the presence of aromatic herbs, seeds and Quercus fibres. The presence of oxalates and calcium carbonates, may indicate that residues

resulting from the degradation of beer. Finally, it is noted that the samples show evidence of carbonizacion processes, calcification, and fossilization.

Keywords: Vacceos, Iron Age, *Necrópolis* of Pintia, cemetery of Las Ruedas, decorated ceramics “a peine”, Vacceo funerary ritual, Douro basin, Optical Microscopy, Advanced Electron Microscopy, Micro-Raman Spectroscopy.

Índice

Lista de Figuras IX

Lista de Tabelas XXII

1. Introdução 1

2. Introdução Histórica 3

3. Enquadramento Geográfico e Geológico 9

4. Metodologia 14
4.1 Métodos de Análise 17
4.1.1 Microscopia Ótica 17
4.1.2 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM+EDS) 18
4.1.3 Micro-espetroscopia Raman 20

5. Resultados e discussão 23
5.1 Túmulo 172 24
5.2 Túmulo 174 51
5.3 Túmulo 153 69
5.4 Túmulo 154 89

6. Considerações finais 111

Referências bibliográficas 113

Lista de Figuras

Figura 1. Federico Wattenberg numa campanha de escavação em *Los Cinzales*, Simancas, em 1965.

Figura 2. Exemplos de produções cerâmicas exumadas em *Las Ruedas*.

Figura 3. Fotografia aérea da Necrópole de Pintia.

Figura 4. Reposição de ofertas cerâmicas restauradas nos respetivos túmulos exumados na Necrópole de Las Ruedas, séculos II-I a.C.

Figura 5. Túmulo 239 *in situ*, *Las Ruedas*.

Figura 6. Necrópole de *Las Ruedas* – restituição de estelas líticas calcárias.

Figura 7. Território Vacceo e localização dos principais núcleos urbanos, por Sanz e Romero, 2007.

Figura 8. Mapa Geológico da província de Peñafiel (Valladolid) à escala 1:400.000.

Figura 9. Esquema dos setores de intervenção por campanhas arqueológicas, *Las Ruedas*.

Figura 10. Ofertório do Túmulo 172.

Figura 11. Extração de sedimentos.

Figura 12. Amostras para estudo.

Figura 13. Microscópio ótico - Grupo GdS Optronlab, Parque Científico UVA.

Figura 14. Microscópio Eletrónico de Varrimento - Unidade de Microscopia Avançada Parque Científico UVA

Figura 15. Espetrómetro Raman do Grupo GdS Optronlab - Parque Científico UVA.

Figura 16. Aspeto geral da amostra $674a_1$.

Figura 17. Aspeto geral da amostra $674a_2$.

Figura 18. Aspeto geral da amostra $674b_1$.

Figura 19. Aspeto geral da amostra $674b_2$.

Figura 20. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra $674a_1$ (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 21. Espetro Raman obtido para a figura 20.

Figura 22. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_1$ (a) Ampliação (x400) eletrões secundários (b) Ampliação (x400) eletrões retrodifundidos.

Figura 22.1. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 22.

Figura 22.1.2. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_1$ (a) Ampliação (x3000) eletrões secundários (b) Ampliação (x3000) eletrões retrodifundidos.

Figura 23. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 22.1.2.

Figura 24. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_1$ (a) Ampliação (x1500) eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 25. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_1$ (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 26. Espetro obtido por raios-X para as partículas das figuras 24 e 25.

Figura 27. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra $674a_1$ (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 28. Espetro Raman caraterístico de um *char* obtido no material da figura 27.

Figura 29. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_1$ (a) Ampliação (x4000) eletrões secundários (b) Ampliação (x4000) eletrões retrodifundidos.

Figura 30. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 29.

Figura 31. Imagens de Microscopia Electrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_1$ (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 32. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 31.

Figura 33. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_1$ (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 34. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 33.

Figura 35. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_1 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 36. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_1 (a) Ampliação (x4000) eletrões secundários (b) Ampliação (x4000) eletrões retrodifundidos.

Figura 37. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 36.

Figura 38. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_1 (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 39. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 38.

Figura 40. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_1 (a) Ampliação (x2000) eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

Figura 41. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 40.

Figura 42. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_1 (a) Ampliação (x3000) eletrões secundários (b) Ampliação (x3000) eletrões retrodifundidos.

Figura 43. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 42.

Figura 44. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_1 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 45. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_1 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x50) – luz refletida (c) obj. (x50) – luz ultravioleta.

Figura 46. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_1 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 47. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_1 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 48. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_1 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 49. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_1 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 50. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_1 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 51. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_2 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x50) – luz refletida (c) obj. (x50) – luz refletida (d) obj. (x50) – luz ultravioleta.

Figura 52. Espetro Raman obtido no material da figura 51.

Figura 53. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 674a_2 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x50) – luz refletida (c) obj. (x50) – luz ultravioleta.

Figura 54. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_2 (a) Ampliação (x120) eletrões secundários (b) Ampliação (x120) eletrões retrodifundidos.

Figura 54.1 Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_2 (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 54.1.1 Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_2 (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 54.2 Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_2 (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 54.2.1 Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_2 (a) Ampliação (x1500) eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 55. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_2 (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 56. Espectro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 55.

Figura 57. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_2 (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 58. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674b_2 (obj. (x10) – luz refletida).

Figura 59. Espetro Raman, correspondente a quarzo, obtido no material da figura 58.

Figura 60. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674b_2 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 61. Espectro Raman, correspondente a calcite, obtido no material da figura 60.

Figura 62. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674b_2 (Obj (x50) – luz refletida).

Figura 63. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674b_1 (a) Obj (x10) – luz refletida (b) Obj. (x50) – luz refletida (c) Obj. (x50) – luz ultravioleta.

Figura 64. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674b_1 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 65. Imagens de Microscopia Ótica obtidas na amostra 674b_2 (Obj (x10) – luz refletida).

Figura 66. Aspeto geral da Amostra 690.

Figura 67. Aspeto geral da Amostra 691.

Figura 68. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 690 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x50) – luz refletida.

Figura 69. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 69.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x2000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

Figura 70. Espectro obtido por raios-X para a partícula da figura 69.1

Figura 71. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x100) - eletrões secundários (b) Ampliação (x100) eletrões retrodifundidos.

Figura 71.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x400) - eletrões secundários (b) Ampliação (x400) eletrões retrodifundidos.

Figura 71.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x2000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

Figura 72. Espectro obtido por raios-X para a partícula da figura 71.2.

Figura 73. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x5000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x5000) eletrões retrodifundidos.

Figura 73.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x10000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x10000) eletrões retrodifundidos.

Figura 74. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x130) - eletrões secundários (b) Ampliação (x130) eletrões retrodifundidos.

Figura 74.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x130) - eletrões secundários (b) Ampliação (x130) eletrões retrodifundidos.

Figura 75. Espectro obtido por raios-X para a partícula da figura 74.1.

Figura 76. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 690 (obj. (x10) – luz refletida).

Figura 77. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 78. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x300) - eletrões secundários (b) Ampliação (x300) eletrões retrodifundidos.

Figura 79. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 690 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x50) – luz refletida.

Figura 80. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (obj. (x10) – luz refletida).

Figura 81. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x400) - eletrões secundários (b) Ampliação (x400) eletrões retrodifundidos.

Figura 81.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 81.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 81.3. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 82. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (obj. (x10) – luz refletida).

Figura 83. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 83.1.Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x2000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

Figura 83.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x5000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x5000) eletrões retrodifundidos.

Figura 83.2.1.Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x5000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x5000) eletrões retrodifundidos.

Figura 84. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 84.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x800) - eletrões secundários (b) Ampliação (x800) eletrões retrodifundidos.

Figura 85. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (obj. (x10) – luz refletida).

Figura 86. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 87. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (obj. (x10) – luz refletida).

Figura 88. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 88.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 88.1.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x7000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x7000) eletrões retrodifundidos.

Figura 89. Espectro obtido por raios-X para a partícula da figura 88.1.2.

Figura 90. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (a) obj. (x4) – luz refletida (b) obj. (x10) – luz refletida.

Figura 91. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 91.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 92. Espectro obtido por raios-X para a partícula da figura 91.1.

Figura 93 . Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x10) – luz ultravioleta.

Figura 94. Aspeto geral da Amostra 555a.

Figura 95. Aspeto geral da Amostra 555b.

Figura 96. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 555a (obj.(x10) - luz refletida).

Figura 97. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x100) eletrões secundários (b) Ampliação (x100) eletrões retrodifundidos

Figura 97.1 Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 98. Espetro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 97.1.

Figura 99. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Figura 100. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 555a (a) Ampliação (x1500) eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 101. Espetro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 100.

Figura 102. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x50) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Figura 103. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 555a (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 104. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação(x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Figura 105. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 106. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x50) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Figura 107. Imagens de Microscopia Ótica obtidas na amostra 555a (ampliação (x10) – luz refletida).

Figura 108. Imagens de Microscopia Ótica obtidas na amostra 555a (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida.

Figura 109. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Figura 110. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 111. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Figura 112. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 113. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x6000) eletrões secundários (b) Ampliação (x6000) eletrões retrodifundidos.

Figura 114. Espetro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 113.

Figura 115. Imagem de Microscopia Ótica obtida na Amostra 555b (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida c) Ampliação (x50) - luz ultravioleta (d) Ampliação (x10) – luz refletida.

Figura 116. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x200) eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 116.1 Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 117. Imagem de Microscopia ótica obtida na amostra 555b (ampliação (x10) – luz refletida).

Figura 118. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 119. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x10) – luz ultravioleta.

Figura 120. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 121. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x4) – luz refletida (b) Ampliação (x10) – luz refletida.

Figura 122. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x300) eletrões secundários (b) Ampliação (x300) eletrões retrodifundidos.

Figura 123. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555b (ampliação (x10) luz refletida).

Figura 124. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz refletida (d) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Figura 125. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (1) Ampliação (x60) eletrões secundários (b) Ampliação (x60) eletrões retrodifundidos.

Figura 125.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (1) Ampliação (x1600) eletrões secundários (b) Ampliação (x1600) eletrões retrodifundidos.

Figura 125.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (1) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 125.3. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (1) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 126. Espetro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 125.3.

Figura 127. Aspeto geral da Amostra 592a.

Figura 128. Aspeto geral da Amostra 592b.

Figura 129. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 592a (obj. (x4) – luz refletida).

Figura 130. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x83) - eletrões secundários (b) Ampliação (x83) eletrões retrodifundidos.

Figura 131. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 130.

Figura 132. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 132.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 133. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 132.1.

Figura 134. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 134.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 135. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 134.1.

Figura 136. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 592a (obj. (x10) – luz refletida).

Figura 137. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 592a (a) Obj (x10) – luz refletida (b) Obj. (x50) – luz refletida (c) Obj. (x50) – luz ultravioleta (d) Obj. (x50) – luz ultravioleta.

Figura 138. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 138.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 138.1.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x3000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x3000) eletrões retrodifundidos.
Figura 138.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 139. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x100) - eletrões secundários (b) Ampliação (x100) eletrões retrodifundidos.

Figura 139.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 139.1.1.Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 139.1.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 139.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 139.2.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 139.3. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 139.3.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x30000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x30000) eletrões retrodifundidos.

Figura 140. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 592b (a) Obj (x10) – luz refletida (b) Obj (x10) – luz refletida (c) Obj. (x50) – luz refletida (d) Obj. (x50) – luz ultravioleta.

Figura 141. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x400) - eletrões secundários (b) Ampliação (x400) eletrões retrodifundidos.

Figura 141.1 Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Figura 142. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 592b (obj. (x10) – luz refletida).

Figura 143. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 144. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 144.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Figura 145. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x2000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

Figura 146. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x250) - eletrões secundários (b) Ampliação (x250) eletrões retrodifundidos.

Figura 146.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x5000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x5000) eletrões retrodifundidos.

Figura 147. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 148. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 147.

Figura 149. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x250).

Figura 149.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 149.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Figura 150. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

Figura 150.1 Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Remesa das amostras em estudo - *Necrópolis* de Las Ruedas de Pintia, 2008.

Tabela 2. Classes de esfericidade e de arredondamento dos grãos (adaptado de Powers, 1953).

1.Introdução

O Centro de Estudos Vacceos "Federico Wattenberg" (*CEVFW*), da Universidade de Valladolid inaugurado em 2001, sediado na Plaza Mayor de Padilla de Duero (Peñafiel – Espanha), dedica-se ao conhecimento da civilização Vaccea. Os membros do *CEVFW*, professores e alunos Erasmus da Universidade de Valladolid, centram a sua investigação no estudo da Idade do Ferro da Bacia do Douro, mais concretamente no estudo do grupo étnico pré-romano Vacceo, pela análise de materiais arqueológicos exumados na Cidade de Pintia. A zona arqueológica de Pintia está situada na província de Valladolid, comunidade de Castela e Leão, entre Padilla de Duero / Duero Peñafiel e Pesquera de Duero, em ambos os lados do rio Douro, constituindo uma área de 125 hectares de património cultural antropológico e etnohistórico com mais de mil anos que testemunha a cultura dos povos, vacceo, romano e visigodo.

Os primeiros estudos Vacceos foram desenvolvidos pelo Professor Doutor Federico Wattenberg Sanpere (1923-1967) (Fig.1), pioneiro no conhecimento da cultura deste povo e no processo de romanização do território do Douro, pela análise dos depósitos celtibéricos e vestígios romanos da cidade de Valladolid, discutidos na sua tese de doutoramento "*La Región Vaccea. Celtiberismo y romanización en la cuenca media del Duero*" pela Faculdade Complutense de Madrid em 1959.

A realização deste trabalho integrou-se no Projeto de Investigação I+D+i *COSIMVA*: "*Cosmovisión y Simbología Vacceas*", em que prática científica académica se associa a um projeto multidisciplinar que reúne diversas áreas científicas como: Arqueologia, Antropologia Social, Arquitectura, Física da Matéria Condensada, Préhistória, Anatomia e as Ciências Naturais da Terra e da Vida. Este projeto pretende alcançar o conhecimento da civilização pré-romana Vaccea, pela realização de campanhas arqueológicas desenvolvidas na Zona Arqueológica de Pintia, valorizando fundamentalmente: o sistema defensivo da cidade de modo a determinar a morfologia e a funcionalidade dos seus constituintes, os conjuntos funerários colhidos no cemitério de *Las Ruedas*, e o estudo desses mesmos conjuntos pela análise material dos seus elementos como, peças cerâmicas, motivos decorativos, peças de joalharia, resíduos alimentares, entre outros objectos de carácter viático, atendendo aos seus aspectos funcionais e às suas ligações com os indivíduos pertencentes à comunidade de Pintia.

A investigação desenvolvida no presente trabalho teve como principais objectivos: a preparação de amostras geoarqueológicas efetuadas a partir dos

sedimentos extraidos dos recipientes cerâmicos exumados na Necrópole de *Las Ruedas*, durante a campanha de intervenção XIX, a caracterização das fases lítica e não líticas presentes nestas amostras e o estudo analítico elementar dos sedimentos, de modo a averiguar qual o último conteúdo das vasilhas cerâmicas associadas ao banquete funerário Vacceo.

A componente prática deste trabalho foi realizada no Parque Científico da Universidade de Valladolid i+d, nos laboratórios do Grupo GdS Optronlab e da Unidade de Microscopia Avançada, através de um Estágio no âmbito do Programa de Mobilidade Erasmus. As amostras foram submetidas a métodos analíticos tais como, a Microscopia Ótica, com emissão de luz normal e luz ultravioleta, a Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) com microanálise por raios-X (EDS) e a Micro-Espectroscopia Raman.

A campanha arqueológica XIX de 2008 está inserida num plano específico do conhecimento de um período concreto entre os séculos II-I a.C., pela recolha e documentação de conjuntos funerários do cemitério de cremação vacceo-romano de *Las Ruedas*. Este trabalho pretende fazer um estudo numa perspetiva simbólica vinculada a crenças e rituais, centrando-se na análise do conteúdo das ofertas cerâmicas viáticas que testemunham a prática de um ritual funerário.



Figura 1. Federico Wattenberg numa campanha de escavação em *Los Cinzales*, Simancas, em 1965.

2.Introdução Histórica

A civilização Vaccea desenvolveu-se no centro da Bacia do Douro, na Meseta Norte, numa área que ocupou quase metade de Castela e Leão, em território com fortes influências étnicas celtibéricas marcadas essencialmente pelos grupos Cogotas II e Vetões, num período compreendido entre o século IV a.C. até à mudança de Era.

A Idade do Ferro decorreu entre finais da Idade do Bronze até à conquista romana da Meseta e constitui um marco temporal de importantes transformações sociais e económicas tais como, o urbanismo, a implementação da metalurgia do ferro e a adoção da roda de olaria.

Os Vacceos foram a comunidade pré-romana responsável por este avanço, com um desenvolvimento urbano inovador para a época, com uma arquitetura arrojada, domínio da área da metalurgia, importantes novidades instrumentais pela utilização massiva do ferro, como por exemplo, o fabrico de armas e adornos pessoais com técnicas de joalharia singulares e produção de peças cerâmicas muito próprias pela sua funcionalidade e decoração (Fig.2), (lisas, a *peine* ou com padrões geométricos, peças zoomorfas) e também com grande destaque, a elaboração do primeiro vinho da região Ribeira do Douro.



Figura 2. Exemplos de produções cerâmicas exumadas em *Las Ruedas*: (1) Serviço de bebida composto por jarro, taça e copo - túmulo 172; (2) Kernos e *simpulum*, cerâmica cinzenta – túmulo 174; (3) brinco de barro – túmulo 127b; (4) fragmento cerâmico com decoração "a peine"; (5) Vaso caliciforme de cerâmica polida negra – túmulo 172; (6) recipiente com decoração zoomorfa excisa – túmulo 153.

O processo de celtiberização reconhece-se a partir do registo cerâmico e não pelos objectos metálicos (Martín Valls, 1985).

O território Vacceo compreende várias regiões, principalmente, Valladolid e parte de Léon, Palência, Burgos, Segóvia, Ávila, Salamanca e Zamora, tendo sido documentadas cinco cidades: Cuéllar (Segóvia), Pintia (Valladolid), Tariego de Cerrato, Palenzuela e Pallantia (Palência).

A campanha arqueológica XIX de 2008, abordada neste trabalho, foi desenvolvida na Cidade de Pintia, Padilla de Duero / Duero Peñafiel e Pesquera de Duero, onde se distinguem dois cemitérios: o principal, cemitério de *Las Ruedas*, onde se centrou esta campanha, e o cemitério de Carralaceña, respectivamente. A Necrópole de *Las Ruedas* foi descoberta na década de setenta (*in* Míngues e Carnicero, 2010) embora, as primeiras intervenções de escavação tenham decorrido mais tarde, durante os anos 1985 e 1987.

A zona arqueológica de Pintia integrou entre 30 a 40 cidades vacceas, com cerca de 7000 habitantes, adaptadas à configuração da rede fluvial do rio, distribuídas sobre o fundo do vale do Douro. A área residencial destas cidades é caracterizada pela arquitetura de casas de planta circular e telhado cónico, construídas a partir de barro (adobe) e madeira, denominadas de *oppidas*. Este tipo de habitação susceptível de incêndio, conduziu a uma reestruturação arquitetónica, as casas passam a ser rectangulares, constituindo uma espécie de cidades-estado.

A civilização Vaccea apresenta uma **base económica** sustentada fundamentalmente pela agropecuária (cavalos, coelhos, galinhas e gado: bovino, caprino, suíno, ovino), pela exploração dos terrenos férteis da bacia sedimentar do Douro, através do cultivo excedentário de cereais e pela produção em série de objectos cerâmicos, promovendo a comercialização destes produtos com os territórios vizinhos, obtendo deste modo novas matérias primas, como outros alimentos, metais e pedras duras (ex.granito).

O contacto com os Lusitanos e os povos do Sul da Peninsula Ibérica mais evoluídos, como os Tartessos, permitiu-lhes também a introdução da prata, cobre e do estanho.

A Cidade de Pintia é estruturalmente complexa, sendo constituída por diversas **áreas funcionais,** em ambas as margens do rio Douro, integrando uma área de 125 hectares (Fig.3), das quais são de fazer referência:

- Cidade de *Las Quintanas*
- Necrópole de Carralaceña
- Crematório *Los Cenizales*
- Necrópole de *Las Ruedas*
- Santuário
- *Las Navas*
- *Los Hoyos*



Figura 3. Fotografia aérea da cidade de Pintia.

A cidade de *Las Quintanas*, com uma área aproximada de 25 hectares, está perfeitamente delimitada pelo rio Douro que funciona como um sistema defensivo que inclui uma muralha e três poços consecutivos. No interior, estaria edificada a área habitacional de acordo com um planeamento urbanistico bastante bem estruturado para a época.

Na margem direita do rio Douro, em frente à cidade de *Las Quintanas*, situa-se a Necrópole de Carralaceña igualmente demarcada pela barreira geográfica definida pelo canal do rio, a proteger a cidade das actividades relacionadas com a utilização do fogo. Em Carralaceña definem-se três áreas funcionais independentes: uma zona de oficinas de olaria e fornos de cozedura cerâmica, uma área habitacional para os artesãos e o cemitério de Carralaceña.

O crematório *Los Cenizales* é apelidado em conformidade com a sua funcionalidade, ou seja, pela actividade contínua de cremação durante mais de quinhentos anos ter-se-á formado uma espessa camada de cinzas.

A Necrópole de *Las Ruedas* consiste no cemitério inscrito numa área triangular, com o registo funerário mais representativo do ponto de vista arqueológico.

Entre *Los Hoyos* e *Las Ruedas* é possível a identificação de uma área rectangular, que de acordo com a literatura, poderá se tratar de um alegado Santuário.

A uma distância de 150 metros da muralha de Pintia, precisamente no cruzamento das linhas que demarcam a cidade, foram localizados vestígios de um muro com 4 a 5 metros de largura, de frente para a Necrópole, seguida de um profundo fosso, denominado de *Los Hoyos*. Esta estratégia defensiva impossibilitava o fácil acesso à civilização *pintiana*, protegida por muralhas e poços e também pelos terrenos pantanosos de *Las Navas*.

Como integrantes da cidade são ainda de referir os campos de cultivo cerealista, predominantemente de trigo e cevada e os campos de pasto, bem como montes e vales periféricos.

Os núcleos urbanos de Pintia, apresentavam um **padrão de povoamento** muito próprio, administrados por uma sociedade hierarquizada regida por uma aristocracia guerreira, apoiada por uma ampla base social.

A herança da cultura Celta, manifesta-se na civilização Vaccea, não só em termos de organização social, culto da arte, mas também na suas **crenças religiosas**. Os registos funerários documentados na Necrópole de *Las Ruedas* vêm apoiar a crença Vaccea na imortalidade e no animismo. Dados literários e arqueológicos referem a prática de um ritual funerário característico, aplicado à generalidade dos indivíduos, pela cremação do cadáver, com excepção para o enterramento de crianças e para os guerrreiros que faleciam em combate. Em qualquer dos casos, os dados relativos ao mundo funerário, reportam essencialmente ao cemitério de *Las Ruedas*, cujo desenvolvimento abrange o seculo IV a.C. até ao final do século I d.C.

O **Ritual funerário Vacceo**, também referido como banquete funerário, consiste no tratamento normativo dos cadáveres, iniciado pela cremação do corpo numa pira funerária. Uma vez concluída a combustão, os restos ósseos, depois de selecionados e limpos, seriam transladados para um recipiente cerâmico. Os recipientes com os restos mortais eram depositados, sobre uma área cavada na Necrópole, juntamente com **ofertas** e **elementos acessórios** de carácter viático, que diferiam de acordo com o estatuto social, sexo e idade, dos indivíduos (Fig.4).



Figura 4. Reposição de ofertas cerâmicas restauradas nos respectivos túmulos exumados na Necrópole de *Las Ruedas*, séculos II-I a.C.

As ofertas de carácter viático, constituem mantimentos, bebidas (cultura e simbolismo do vinho), e alimentos sólidos processados em objectos cerâmicos, autênticos manjares, e outros objectos relacionados com o banquete funerário, como pinças, colheres, etc, imortalizando a assinatura dos vínculos e alianças do povo Vacceo com um mundo transcendente. Os elementos acessórios colocados no túmulo, são essencialmente objectos metálicos, oferecidos pelos familiares ou bens pessoais, desde adornos de joalharia, punhais entre outras peças simbólicas.

No final, eram colocadas pequenas e médias lajes cobertas por terra, a selar o conjunto funerário. (Fig.5) Os túmulos eram identificados com grandes estelas de calcário, apresentando, ou não, inscrições ou representações pictóricas (*in* Míngues e Carnicero, 2010).



Figura 5. Túmulo 239 *in situ*, *Las Ruedas*.

É importante referir que os túmulos funerários mais modernos, com correspondência aos séculos II-I a.C., por terem sido enterrados a uma maior profundidade em níveis estéreis, apresentam um maior estado de conservação, relativamente aos túmulos associados aos séculos IV-III a.C., que por serem mais superficiais, estiveram mais expostos ao desmantelamento pela ação do arado em trabalhos agricolas que se seguiram.

As campanhas arqueológicas de Pintia, desenvolvidas entre 2008 e 2010, permitiram a reconstrução do aspecto original da Necrópole com mais de cento e cinquenta estelas memoriais reerguidas (Fig.6).



Figura 6. Necrópole de *Las Ruedas* – restituição de estelas líticas calcárias.

3.Enquadramento geográfico e geológico

A cidade arqueológica de Pintia está situada no extremo oriental da província de Valladolid, entre Padilla de Duero / Duero Peñafiel e Pesquera de Duero, em ambos os lados do rio Douro, integrante da comunidade autónoma de Castela e Leão (Espanha) correspondente à submeseta Norte Peninsular.

A comunidade de Castela e Leão constitui um território com distintas diferenças geológicas, uma vez que na sua ampla extensão estão representados domínios geológicos tão distintos como o Maciço Hespérico, as Cadeias Alpinas e a Bacia do Douro. Cada um deles apresenta características geológicas próprias, quer estratigráficas, quer estruturais. A região *pintiana* foi habitada por um povo pré-romano, os Vacceos, que ocupou essencialmente o centro da Bacia do Douro (Fig.7).

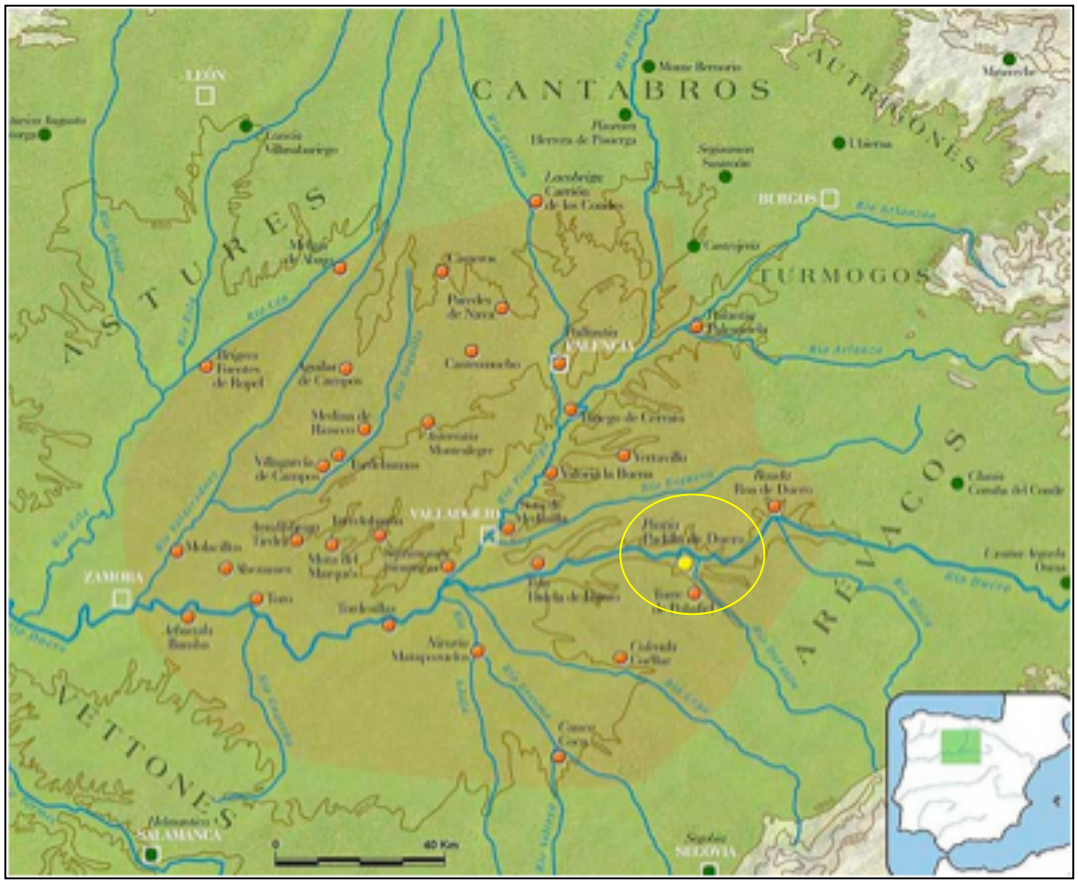


Figura 7. Território Vacceo e localização dos principais núcleos urbanos (*in* Míngues e Carnicero, 2010).

De acordo com o mapa da Figura 7, do ponto de vista hidrográfico, a região Vaccea está delimitada pelos rios Cea e Esla, a oste, a fazer fronteira com o território das Astúrias; entre os rios Esla e Pisuerga existe uma faixa integrante da região pouco exacta no limite com o território Cantábrico; seguindo o curso do rio Pisuerga até o seu afluente Arlanza demarcam-se a este, os territórios dos povos Turmogos e Arévacos e na fronteira sul com os Vetões, o limite é feito pelo rio Douro.

Nesta área foi desenvolvida a Campanha Arqueológica Pintiana XIX, que está representada no Mapa Geológico e Mineiro de Castela e Leão de 1997, à escala 1:400.000 (Fig.8).

Castilha e Leão, sobre o domínio da Bacia do Douro, é constituída por um registo estratigráfico contínuo correspondente ao Terciário. As variações litoestratigráficas e estruturais verificadas durante o Terciário, podem ser simplificadas e melhor compreendidas atribuindo uma divisão da Bacia em três grandes domínios: Domínio Ocidental, Central e Domínio Oriental (*in* Memória do Mapa Geológico e Mineiro de Castela e Leão).

A Cidade de Pintia, está inserida no Domínio Ocidental e Central do Terciário. Estes domínios constituem uma espécie de bandas com orientação N-S definidas pelas margens Oeste (Domínio Ocidental) e Este (Domínio Oriental) entre os quais se dispõe uma banda central (Domínio Central) a ocupar o centro da Bacia bem como os sectores ligados às margens norte e sul do rio Douro. Em conformidade, o Domínio Ocidental compreende a zona oeste da Bacia do Douro, tendo a noroeste as Bacias de EL Bierzo e as de Ciudad Rodrigo e Peñaranda-Alba, a sudoeste. No que respeita ao Domínio Central, distinguem-se três zonas: zona norte, a sul da Cordilheira Cantábrica, zona centro, que engloba o centro da Bacia do Douro e, zona sul, a norte do Sistema Central, onde se incluem as depressões terciárias de Corneja, Amblés, a Oeste de Ávila e Campo de Azálvaro, a Este de Ávila.

A Bacia do Douro trata-se de uma bacia intraplaca de evolução complexa que se individualizou no final do Cretácico, princípios do Paleogénico, durante o início da primeira fase compressiva da orogenia Alpina, seguindo as direções tardi-hercínicas. Em traços gerais, constitui uma bacia assimétrica, com maior representatividade, a Norte, na margem Cantábrica, e a Este, no sulco associado à margem da Cordilheira Ibérica. As duas margens apresentam um preenchimento semelhante à bacia do antepaís. Nas margens oeste e sul existe fundamentalmente uma tectónica de blocos a inclinar progressivamente para o centro da bacia,

especialmente no sector ocidental (*in* Memória do Mapa Geológico e Mineiro de Castela e Leão).

O território Vacceo, apresenta fundamentalmente cinco unidades litoestratigráficas (pela consulta do mapa da Fig.7 e divisão estratigráfica do setor central (*in* Mapa Geológico de Castela e Leão e Memória do Mapa Geológico e Mineiro de Castela e Leão):

1- "Facies Tierra de Campos": areias e silto-argilitos com intercalações de crostas carbonatadas e paleossolos:

Esta unidade siliciclástica ocupa uma grande superfície do centro da Bacia do Douro, que por correlação com outras unidades locais, se estende pelos domínios envolventes. Apresenta uma coloração ocre e avermelhada, verificando-se nos bordos da bacia uma passagem gradual para as fácies marginais ocres. Incluem-se nesta unidade os depósitos silto-argiliticos e arenosos tradicionalmente designados de "Tierra de Campos".

No domínio ocidental, observam-se areias massivas bioturbadas com fragmentos líticos que intercalam com canais que apresentam preenchimentos conglomeráticos e arenosos de 1 a 4 m de espessura.

O domínio central, norte da bacia, é constituído por silto-argilitos vermelhos, com intercalações de paleocanais arenitico-conglomeráticos (Fácies Grijalba-Villadiego). Sobre esta sucessão dispõe-se uma série caracterizada por silto-arenitos ocres, com níveis de paleossolos calcimorfos e calcários palustres, com alguns canais preenchidos por litarenitos (Fácies de la Serna). Mais a sul, apresentam-se arcoses com componentes ígneos e metamórficos do Sistema Central. Surgem níveis de canal cementados por carbonatos, originando sequências granodecrescentes, que a teto exibem calcários, mais resistentes, denominados de "Facies Puente Runel".

2- "Facies de las Cuestas": margas, calcários, dolomitos, argilas e gessos.

Esta unidade estratigráfica, inclui uma sucessão de materiais brandos margo-gessíferos, situados entre os materiais detríticos que correspondem às "Facies Tierra de Campos", das superficies aplanadas e os calcários que sustentam os Páramos. De um modo geral, apresentam-se afloramentos bem conservados, caso se encontrem protegidos pelos calcários do "Páramos", caso contrário, formam-se ravinas. A litologia dominante é constituída por margas e argilas com gessos, calcários margosos e níveis calcários.

3- “Calizas inferiores del Páramo”: calcários, dolomitos e margas com níveis de argilas ricas em magnésio.

Esta unidade é constituída por níveis carbonatados que formam as plataformas calcárias (“Páramo”). Formam uma sucessão carbonatada que pode conter níveis margo-argilosos, ricos em fósseis como por exemplo gastrópodes.

Em continuidade com o Terciário, no topo da sequência estratigráfica, dispõem-se ainda depósitos continentais relacionados essencialmente com a rede fluvial atual e com a remoção dos materiais mais antigos, correspondentes ao Quaternário.

4 - “Areias eólicas”: arcoses

Constituem as acumulações de areias que afloram, a sul e a sudeste, da Bacia do Douro que se formaram por ação do vento, desde o Pliocénico médio e durante o Quaternário, por processos de erosão e de sedimentação, especialmente em determinados períodos, que ainda ocorrem atualmente.

Os depósitos mais antigos são compostos por arcoses e litoarcóses, com uma pequena percentagem de fragmentos calcários, com uma abundante proporção de limos e argilas, podendo apresentar depósitos variáveis de carbonatos e gesso. Os depósitos mais modernos correspondem a arcoses soltas com grãos rolados a subrolados e em menor proporção, elementos finos.

A natureza das areias indica diversas origens: “Fácies arcosicas do Terciário e com menor representatividade terraços e superfícies do Quaternário.

5 - Terraços fluviais: conglomerados, cascalhos, areias, siltes e argilas

Constituem superfícies planas de caráter detrítico, situadas nas vertentes, a uma altura superior à do curso de água e que representam vestígios de um antigo leito sobre o qual está encaixado o atual.

A Necrópole de *Las Ruedas* estaria assente sobre as “Facies Tierra de Campos” e “Facies de las Cuestas” situadas entre o Miocénico médio e superior (*in* Memória do Mapa Geológico e Mineiro de Castela e Leão).

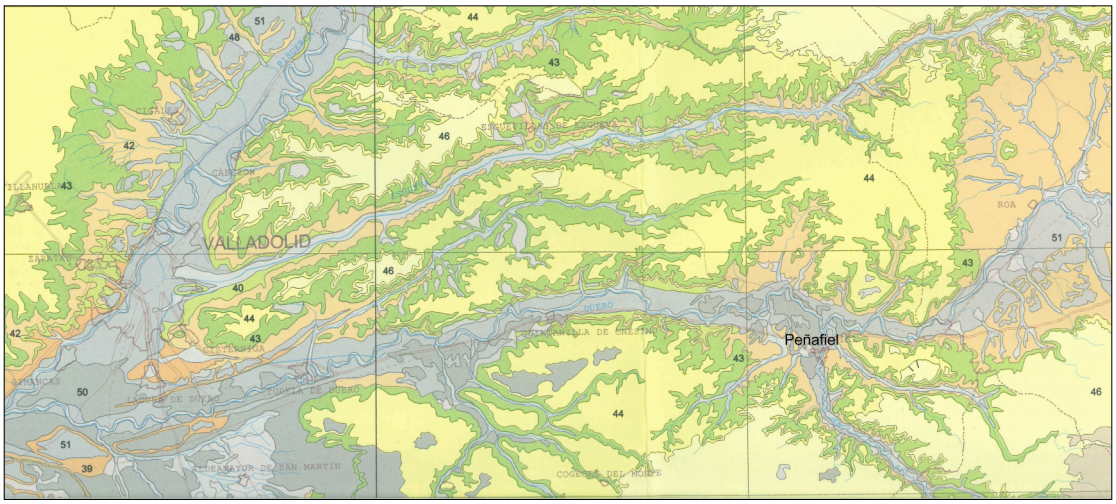


Figura 8. Localização da província de Peñafiel, Valladolid (extraído de Mapa Geológico e Mineiro de Castela e Leão, à escala 1:400.000).

Legenda:

42 - “Facies Tierra de Campos”: areias e silto-argilitos com intercalações de crostas carbonatadas e paleossolos;

43 - “Facies de las Cuestas”: margas, calcários, dolomitos, argilas e gessos;

44 - “Calizas inferiores del Páramo”: calcários, dolomitos e margas com níveis de argilas ricas em magnésio;

50 - Areias eólicas: arcoses

51 - Terraços fluviais: conglomerados, cascalhos, areias, siltes e argilas.

4.Metodologia

A Campanha Arqueológica Pintiana XIX, de 2008, foi desenvolvida por estudantes da Universidade de Valladolid e estudantes anglo-saxónicos, no âmbito dos três Cursos Internacionais Teórico-Práticos de Arqueologia, mensais, que decorreram no Verão do mesmo ano.

Esta campanha centrou-se exclusivamente na Necrópole de Las Ruedas de Pintia, numa intervenção que afetou uma superfície de 200m^2, dividida em catorze setores, de acordo com a unidade básica de escavação, um quadrado de 4x4m (*in* Anuario Vaccea 2009). (Fig.9).

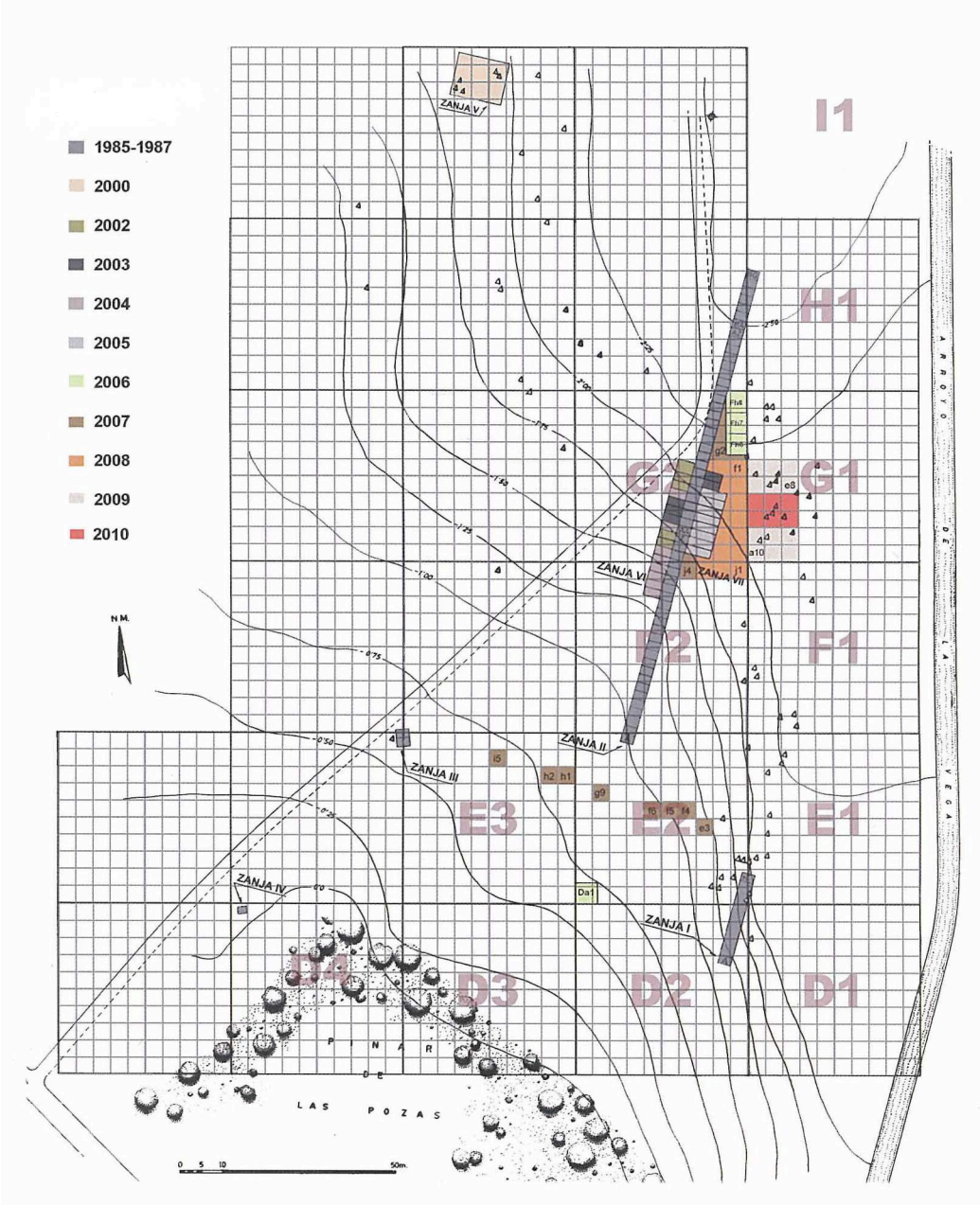


Figura 9. Esquema dos setores de intervenção por campanhas arqueológicas, *Las Ruedas*.

Nesta actividade foram identificadas 32 sepulturas de cremação, uma dupla e quarto cenotáfios, memorial fúnebre sem restos mortais, e exumados 179 túmulos, nos quais se documentaram mais de 400 peças arqueológicas de natureza diversa, sendo 337 cerâmicas, 89 metálicas e as restantes de pedra, osso e/ou âmbar.

O registo funerário e a recuperação de mais de uma centena de sepulturas *in situ*, apontam o melhor estado de conservação para esta zona do cemitério de *Las Ruedas*. Os aspectos tipo-cronológicos dos materiais encontrados, constituem um contexto temporal preciso, compreendido entre finais do século III e início do século II a.C.

A investigação desenvolvida neste trabalho, contemplou as peças arqueológicas inseridas nos conjuntos funerários que constituem ofertas ou peças acessórias de caráter viático, com o propósito de analisar os resíduos aderidos às paredes dos recipientes cerâmicos associados ao banquete funerário Vacceo (Fig.10).



Figura 10. Ofertório do Túmulo 172



Figura 11. Extração de sedimentos

Neste sentido, foram preparadas 10 amostras para análises geoarqueológicas a partir dos sedimentos extraídos dos recipientes *pintianos* (Fig.11). O objetivo principal deste estudo consistiu na determinação do conteúdo das fases lítica e não líticas (fase inorgânica e orgânica) presentes e caraterização da composição química das partículas, de modo a interpretar que produtos alimentares se teriam eventualmente processado nestes mesmos recipientes.

As amostras estudadas foram numeradas segundo os critérios atribuídos pela equipa científica do Centro de Estudos Vacceos, constituindo a seguinte remessa analítica: 555a, 555b, 592a, 592b, 674a_1, 674a_2, 674b_1, 674b_2, 690 e 691.

Os resíduos foram colhidos em túmulos e vasilhas distintas conforme a tabela que se segue:

Tabela 1. Remesa das amostras em estudo - Necrópole de *Las Ruedas* de Pintia, 2008

Amostras	Área/Sector	Túmulo	Vasilhas Cerâmicas
555 (a e b)	Las Ruedas/G2e2	153	Vasilha BG.
592 (a e b)	Las Ruedas/G2e1	154	Vasilha AI.
674 (a1, a2 e b1,b2)	Las Ruedas/G2b1	172	Vasilha L.
690	Las Ruedas/G2b1	174	Vasilha G.
691	Las Ruedas/G2b1	174	Vasilha H.

Estas amostras foram estudadas nos laboratórios do Grupo GdS Optronlab e na Unidade de Microscopia Avançada, no edifício i+d do Parque Científico da Universidade de Valladolid, tendo conjugadas diferentes técnicas instrumentais, tais como a Microscopia Ótica, com emissão de luz normal e luz ultravioleta, a Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) com microanálise por raios-X (EDS) e a Micro-Espetroscopia Raman. Cada amostra foi configurada num suporte comum para todas as técnicas mencionadas (Fig.12).

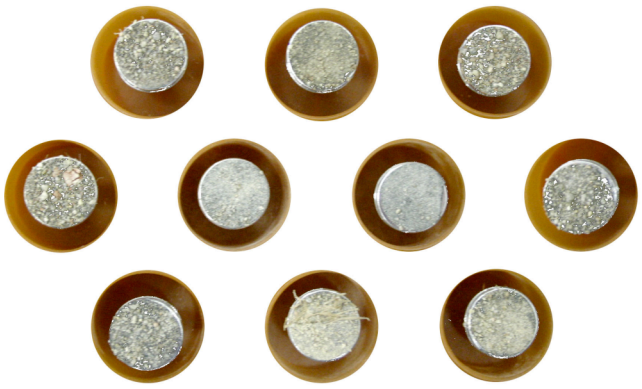


Figura 12. Amostras para estudo

4.1.Métodos de análise

Antes de se recorrer às técnicas laboratoriais propriamente ditas, foi efetuada uma observação geral de todas as amostras, a partir da **lupa binocular,** de modo a conhecer a distribuição, o arranjo e os aspectos gerais de maior interesse com que os resíduos se apresentavam.

4.1.1.Microscopia Ótica

A microscopia ótica permite fazer um diagnóstico dos materiais, a visualização e caracterização das partículas, atendendo à sua forma, tamanho, distribuição, textura, estrutura, porosidade, fissuração, grau de alteração e degradação.



Figura 13. Microscópio ótico
Grupo GdS Optronlab
Parque Científico UVA

A aplicação desta técnica constitui um método para a diferenciação das fases componentes da amostra, distinguindo-se a fase lítica e a fase não lítica.

A utilização de luz ultravioleta destaca a presença de materiais orgânicos por emissão de fluorescência e o seu grau de dispersão em termos de amostra total.

A análise por microscopia ótica efectuou-se mediante um microscópio petrográfico Leica DMLP de luz polarizada reflectida e fluorescência com luz ultravioleta, com uma câmara digital Leica DC 100 acoplada, o que permitiu a captura sistemática de imagens consideradas relevantes para o estudo, em tempo real de observação, para ampliações de x4, x10 e x50.

As observações ao microscópio de reflexão, realizadas na identificação ótica de diversos materiais geoarqueológicos foram frequentemente complementadas com estudos ao microscópio electrónico de varrimento (SEM).

4.1.2.Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM), é um método analítico que permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos, sejam naturais, metálicos, cerâmicos, semicondutores, biológicos, histológicos, polímeros, etc, dentro de uma grande diversidade de condições de associação; compósitos, revestimentos, filmes finos, multicamadas, bem como condições de apresentação; compacto, poroso, pó, fibra, gel, entre outros, a uma escala na gama dos micrómetros (μm) à dos nanómetros (nm).

Trata-se de uma técnica instrumental vantajosa, muito procurada na investigação científica que permite superar o obstáculo na observação de amostras de baixa condutividade elétrica que exigiam um recobrimento metálico, com o risco de se perder autenticidade e por isso a sua inutilização em trabalhos posteriores. Atualmente, em aparelhos SEM avançados, utiliza-se um revestimento de carbono, muito mais leve, as amostras não necessitam de preparação prévia, o método não é invasivo, introduz-se uma pressão de vapor de água de maneira a neutralizar a carga que se acumula sobre a superfície e de ampliar o sinal; o que converte esta técnica num método não destrutivo. Apresenta também uma elevada resolução espacial e elevada profundidade de campo de observação potenciando o conhecimento das estruturas.

Por microscopia eletrónica de varrimento pretendeu-se aprofundar o conhecimento dos resíduos extraídos dos recipientes cerâmicos, fazendo uma caracterização morfológica, microanalítica e microestrutural das partículas, compreendendo a morfologia da superfície e o arranjo local das fases associadas.

Durante este processo, as amostras foram submetidas a uma radiação de um feixe de eletrões que varre a área selecionada, formando uma imagem tridimensional. Os tipos de sinal produzidos pela interação entre o feixe de eletrões e a amostra incluem os electrões secundários (SE), os electrões retrodifundidos (BSE) e os raios-X. Estes sinais são obtidos em volumes de emissão específicos dentro da amostra, sendo utilizados no exame das características do material.

O estudo de microscopia eletrónica de varrimento das amostras *pintianas* foi efectuado por intermédio de um microscópio eletrónico de varrimento ambiental FEI, Quanta 200FEG, em modo de baixo vazio ~1 Torr, com uma energia de feixe luminoso de 15 KeV, tendo-se obtido imagens através de dois detectores distintos: por eletrões secundários, Large Field Detector (LFD) e por eletrões retrodifundidos, Back Scattered Electron Detector (BSED). O sinal destes eletrões interage na zona superficial da amostra, fornecendo a topografia da superfície. A aparência

tridimensional das imagens é dada pela grande profundidade de campo do microscópio eletrónico de varrimento. A emissão de eletrões secundários está confinada a uma pequena área próxima da zona de incidência do feixe luminoso, o que permitiu uma maior resolução da imagem das estruturas.



Figura 14. Microscópio Eletrónico de Varrimento - Unidade de Microscopia Avançada Parque Científico UVA.

Uma vez selecionadas as partículas de maior interesse geoarqueológico (para a investigação daqueles produtos que poderiam ter sido processados no interior das vasilhas, ou outras de aspecto curioso), efetuou-se uma microanálise elementar (SEM+EDS) através do Sistema de raios-X, EDAX Génesis, que dispõe de um detector do tipo SSD Apolo 10. A espetroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS), fornece uma informação qualitativa e quantitativa da composição das partículas em estudo e a obtenção dos respetivos espetros analíticos. Esta análise pode ser realizada em toda a zona visível da amostra ou pontualmente, num diâmetro mínimo de aproximadamente uma micra permitindo a identificação de fases.

O sistema de eletrões retrodifundidos instalado neste aparelho, possibilita ainda a caraterização estrutural dos microconstituintes das amostras para a obtenção de imagens de dispersão de fases e análise de texturas.

4.1.3.Micro-espetroscopia Raman

A espetroscopia Raman é atualmente utilizada em várias áreas científicas, consistindo uma importante ferramenta na análise físico-química de materiais geológicos e arqueológicos. Este método possibilita a identificação das fases iónicas ou moleculares dos componentes químicos que constituem o material amostrado. É aplicável independentemente do estado de agregação do material, amorfo ou cristalino, orgânico ou inorgânico, trabalhando em condições de baixa ou alta temperatura e/ou pressão.

O efeito Raman consiste num fenómeno de variação de frequência de onda, quando uma radiação passa através de um meio material e uma pequena fração dos fotões dessa radiação se dispersa em todas as direções. Essa pequena fração do feixe luminoso apresenta diferenças subtis, relativamente à radiação incidente, que é diretamente relacionada com a estrutura química das moléculas constituintes do meio dispersante.

A recorrência a esta técnica instrumental deve-se em grande parte às vantagens que apresenta, como seja: o seu caráter não destrutivo, não exige condições de baixo vácuo, nem de revestimentos superficiais, por ter elevada resolução espacial (limitada pelo critério de difração *Rayleigh*, para a espetroscopia micro-Raman), por dispensar uma preparação prévia da amostra e por ser específica para cada analito, atendendo a que os modos vibracionais são únicos para cada espécie química num dado meio estrutural.

As amostras 555a, 555b, 592a, 592b, 674a_1, 674a_2, 674b_1, 674b_2, 690 e 691, foram submetidas a um estudo analítico por espetroscopia Raman, mediante um espetrómetro Labram UV-HR800, Jobin Yvon, equipado com um detector CCD refrigerado com azoto líquido, acoplado a um microscópio petrográfico Olimpus BX41, associado a um monitor.

As medidas e os espetros Raman, foram obtidos à temperatura ambiente, com incidência de um laser He-Ne de 632.9nm como fonte de excitação e utilizando uma rede de difração de 1200l/mm, tendo sido feitas observações com ampliações de x10 e x50, para tempos de acumulação e exposição variáveis. Este estudo foi concluído no Centro de Geologia da Universidade de Ciências do Porto, tendo sido efetuadas novas medidas à microssonda Raman, utilizando igualmente como fonte de excitação um laser He-Ne 632.8nm, à temperatura ambiente, utilizando desta vez uma rede de difração 1800l/mm, com observações realizadas a partir de uma objetiva (x10).

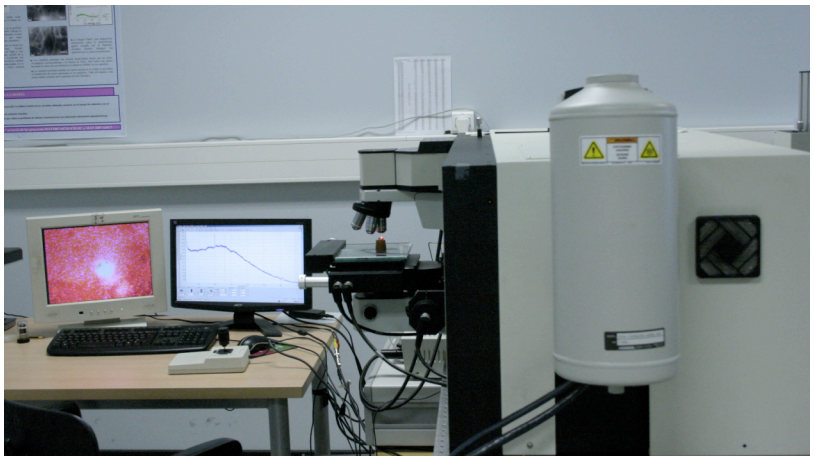


Figura 15. Espetrómetro Raman do Grupo GdS Optronlab - Parque Científico UVA

Os espetros Raman fornecem informação muito diversa sobre a composição e o grau ou estado de alteração dos diversos componentes químicos e fases mineralógicas do material que está a ser estudado. Os parâmetros Raman avaliados são:

- o número de onda ou posição das bandas e picos Raman (cm^{-1}), o que possibilita a atribuição dos modos fundamentais de vibração e a identificação com precisão do tipo de material e espécie química a ser analisado;
- a intensidade das bandas ou área integrada dos picos Raman, que permite realizar estudos quantitativos e determinar relações de concentrações entre analitos, e
- a largura a meia-altura das bandas (FWHM, cm^{-1}) que fornece informação relativa à aromaticidade das bandas, presença de tensões distensivas ou compressivas que afetam as distâncias das ligações iónicas e moleculares inerentes à dinâmica vibracional e ao grau de cristalinidade do material. (Prieto e Rull-Pérez, 2005).

A utilização conjunta da Microscopia Ótica, da Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM+EDS) e da Micro-espetroscopia Raman, constituiu uma ferramenta analítica para uma caracterização exaustiva dos resíduos dos recipientes cerâmicos, selados por pequenos blocos calcários, exumados em túmulos do cemitério de Las Ruedas.

De acordo com a literatura e publicações do Centro de Estudos Vacceos (Minguez et al., 2009) o regime alimentar da civilização Vaccea baseava-se nos seguintes produtos de uso quotidiano:

Cereais: trigo, cevada, aveia, espelta
Frutos carnosos: amoras silvestres e similares, uvas, azeitonas
Fruta
Frutos secos: nozes, pinhões, amêndoas, bolotas
Produtos lácteos
Ovos

Em ocasiões especiais, de cerimónias ou celebração de rituais, eram utilizados produtos mais nobres, como:

Gorduras animais: de aves, bovina, coelho, canídea, caprina, suína
Bebidas alcoólicas: vinho, cerveja, hidromel
Azeites vegetais: óleos
Mel e cera
Plantas aromáticas: alecrim, salgueiro, ulmeiro.

5.Resultados e Discussão

As amostras estudadas constituem resíduos extraídos de cinco recipientes cerâmicos distintos, pertencentes a ofertórios funerários associados a quatro túmulos específicos da Necrópole de *Las Ruedas*, pelo que os resultados serão apresentados atendendo ao local da colheita de amostragem, ou seja, fazendo referência ao túmulo exumado. Pretende-se uma exposição representativa do material observado, tendo-se efectuado análises por Microscopia Ótica, Microscopia Eletrónica de Varrimento com microanálise por raios-X e Micro-espectroscopia Raman.

O estudo preliminar, para todas as amostras, através da observação à lupa binocular, permitiu diferenciar claramente a presença de duas fases, lítica e não lítica, com diferentes conteúdos inorgânicos e orgânicos.

Desta primeira observação, foi feita uma abordagem, de um modo muito geral, ao aspecto morfológico das partículas pertencentes ao conteúdo inorgânico, tendo sido feita uma apreciação dos grãos minerais, tendo como referência uma tabela de classes de esfericidade e arredondamento (Tab.2).

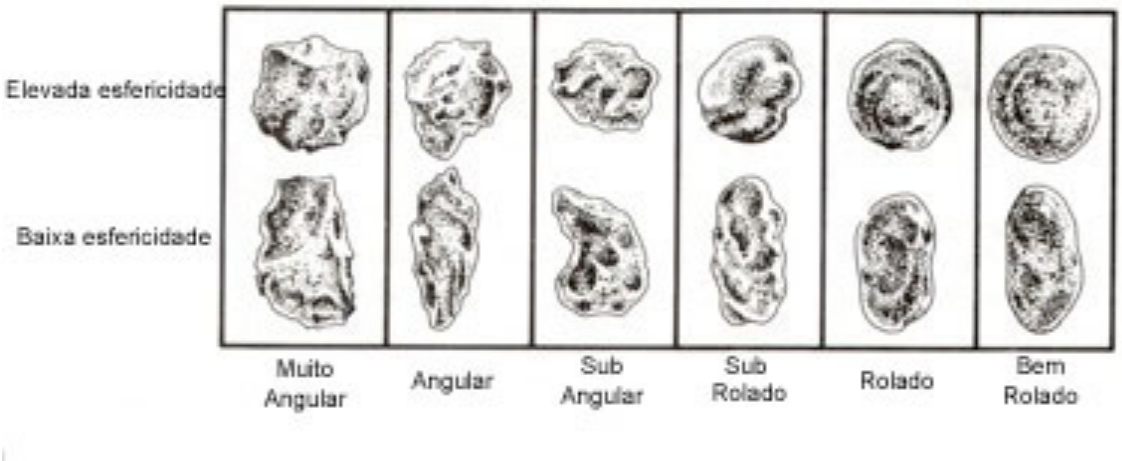


Tabela 2. Classes de esfericidade e de arredondamento dos grãos (adaptado de Powers, 1953)

Seguem-se os resultados obtidos, tendo como suporte fotografias, imagens e espectros do material amostrado, acompanhados pelos respectivos comentários.

É de salvaguardar a percepção, por vezes débil, das imagens apresentadas; ao trabalhar com amostras de grão é frequente, em particular para a microscopia ótica, a sobreposição de vários planos dentro de um mesmo campo de observação, dificultando a captura fotográfica daquilo que se pretende ilustrar.

5.1. Túmulo 172
Vasilha cerâmica L.
Amostras $674a_1$, $674a_2$, $674b_1$ e $674b_2$

Observações realizadas à lupa binocular permitiram avaliar aspectos relacionados com a forma, dimensão, abundância e distribuição dos resíduos amostrados. As subamostras $674a_1$ e $674a_2$, são constituídas essencialmente por partículas minerais e alguma matéria orgânica (Figs. 16 e 17). Do ponto de vista morfológico, verificam-se com maior representatividade, grãos muito angulares, de baixa a elevada esfericidade e em menor quantidade, grãos subangulares, de baixa a elevada esfericidade. Nas subamostras $674b_1$ e $674b_2$, predomina uma matriz de textura fina, pobre em matéria orgânica, (Figs. 18 e 19) com alguns grãos muito angulares de elevada esfericidade, e grãos rolados de baixa esfericidade (Tab.2).

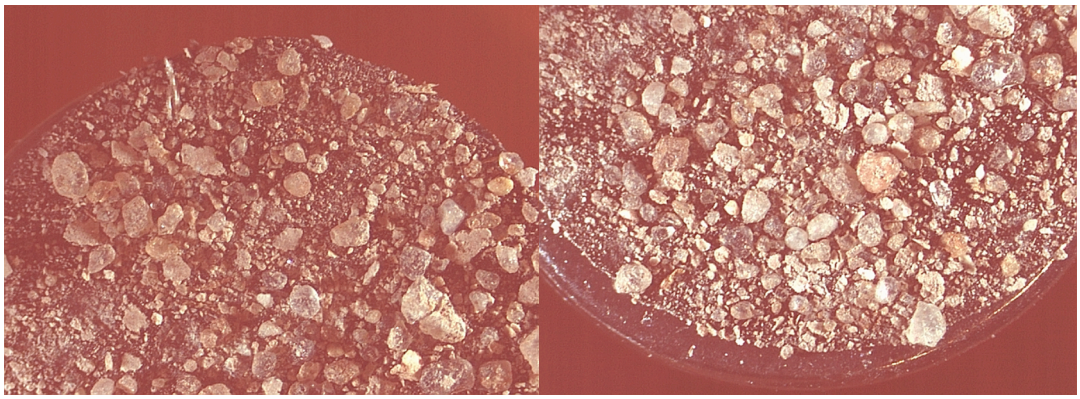


Figura 16. Aspeto geral da Amostra $674a_1$.

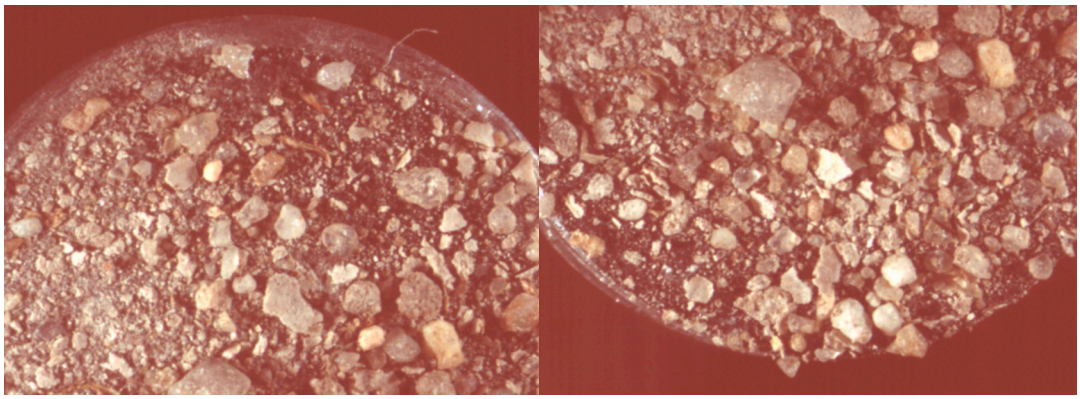


Figura 17. Aspeto geral da Amostra $674a_2$.

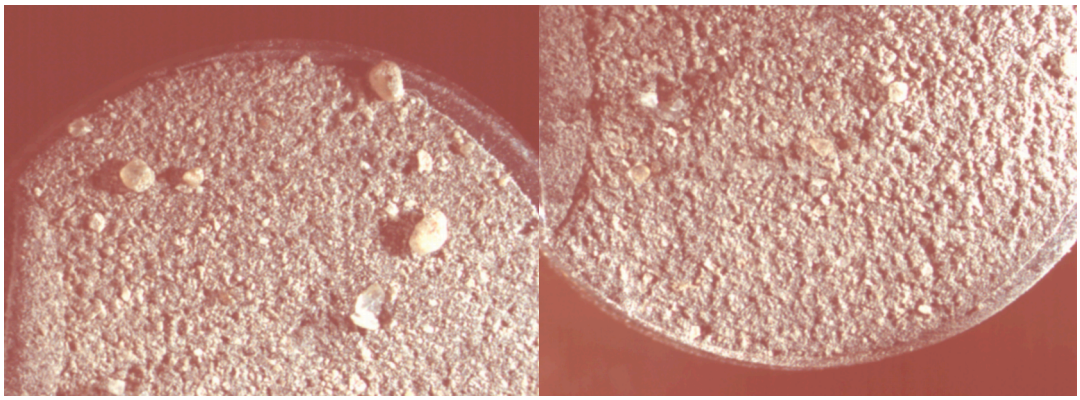


Figura 18. Aspeto geral da Amostra $674b_1$.

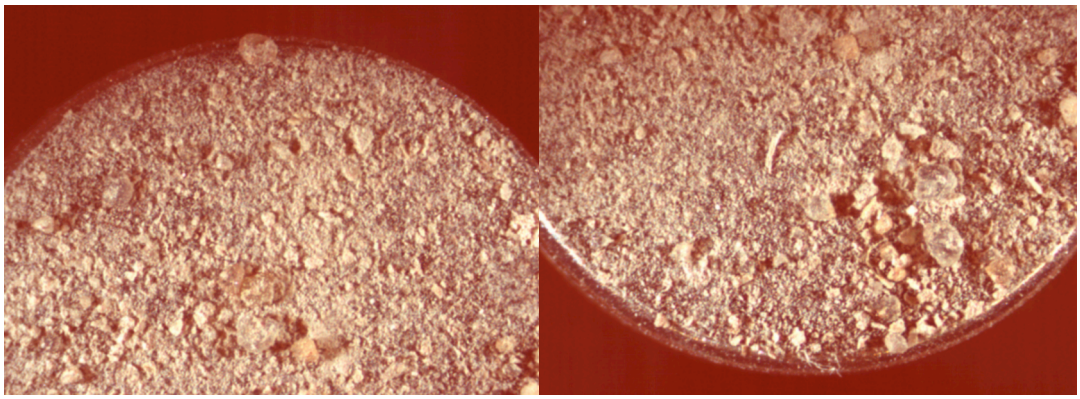


Figura 19. Aspeto geral da Amostra $674b_2$.

A observação ao Microscópio Ótico, complementada por técnicas avançadas de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Micro-espetroscopia Raman, permitiu a caracterização do conteúdo inorgânico e orgânico do material amostrado.

A partir das Figuras 20 e 21, é possível identificar as partículas com mais expressividade nestas amostras.

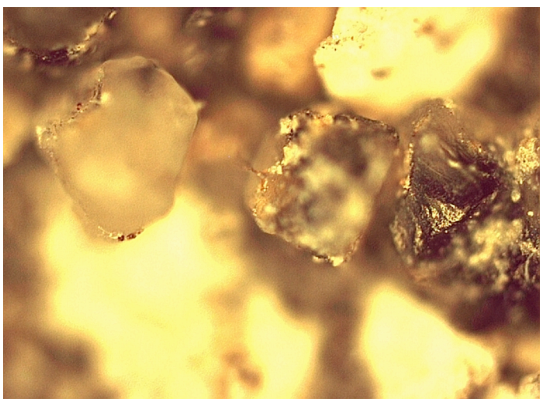


Figura 20. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra $674a_1$ (obj. (x10) – luz refletida).

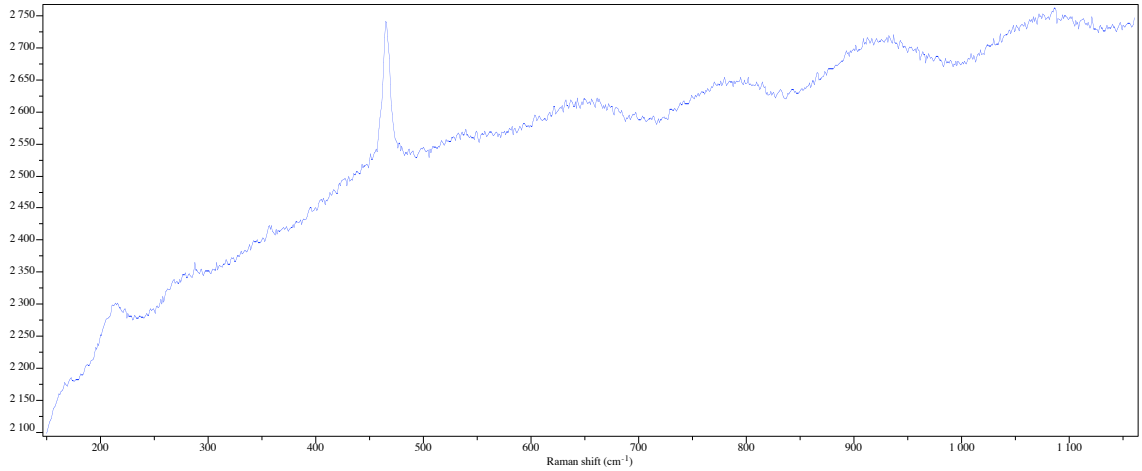


Figura 21. Espetro Raman obtido para a figura 20.

A Figura 20 representa grãos de quartzo, como podemos comprovar no espetro da Figura 21, pela leitura de um pico Raman que corresponde aos modos vibracionais Si-O, centrado nos 464cm^{-1} de número de onda.

A Figura 22 corresponde à generalidade dos resíduos identificados nas vasilhas pintianas em estudo. A partir dos resultados da composição elementar obtidos pelo espectro da Figura 22.1, reconhecemos uma composição química associada à presença de resíduos aluminossilicatados, concretamente trata-se de um grão de argila, registando-se teores elevados em silício, oxigénio e alumínio e com menor expressividade os elementos cálcio e potássio.

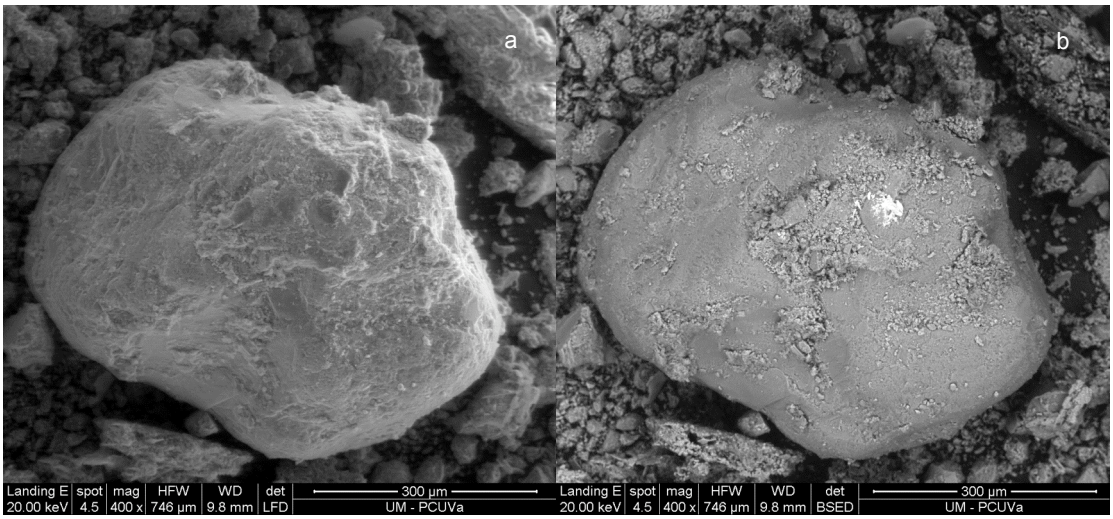


Figura 22. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x400) - eletrões secundários (b) Ampliação (x400) eletrões retrodifundidos.

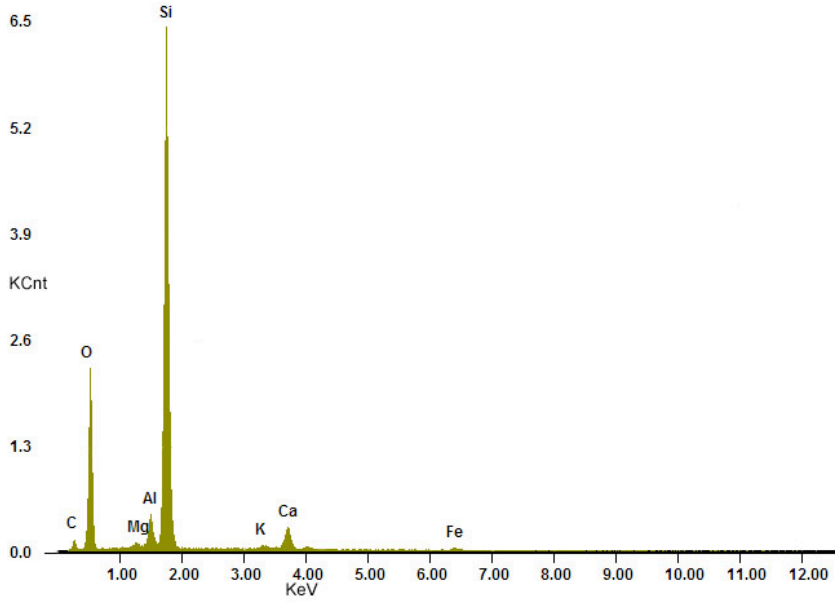


Figura 22.1. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 22.

Analisando com mais atenção a imagem obtida por electrões retrodifundidos da Figura 22, destaca-se uma zona de maior contraste na superfície do grão de argila identificado. Foram então efectuadas observações SEM mais detalhadas na área brilhante do grão (Fig. 22.1.2), tendo-se detectado a presença de elementos de cobre, níquel e zinco (Fig. 23). Esta liga metálica poderá ser latão, e não sendo associada a nenhum material metálico utilizado pela civilização Vaccea, poderá ser interpretada como consequência de uma possível transferência mais recente de material durante as campanhas arqueológicas desenvolvidas em Pintia. Provavelmente, ao remover os resíduos dos recipientes terá havido uma contaminação através de espátulas ou de outro utensílio metálico.

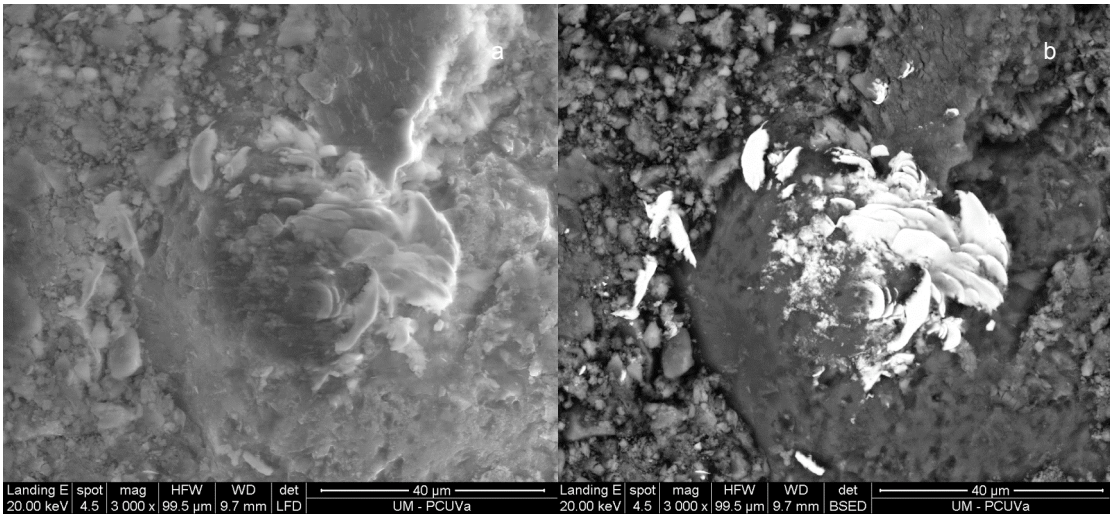


Figura 22.1.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x3000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x3000) eletrões retrodifundidos.

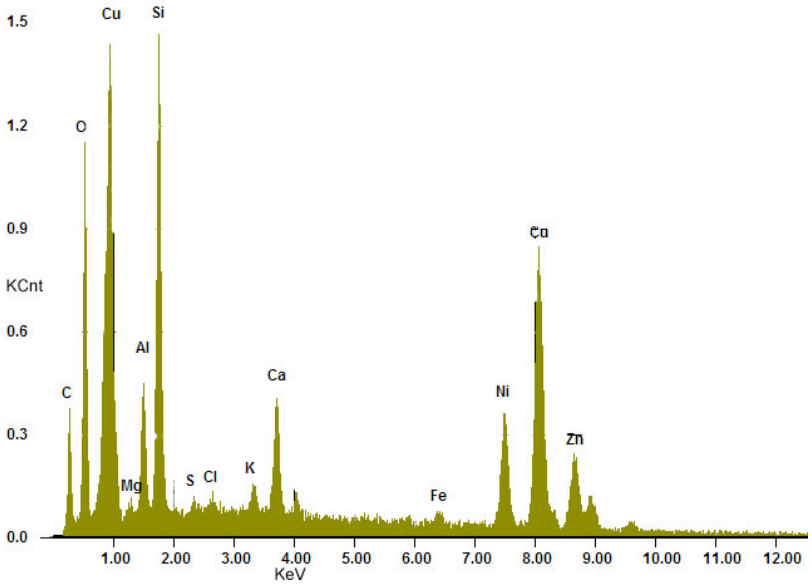


Figura 23. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 22.1.2.

Seguimos com resíduos aluminossilicatados identificados por análises SEM, detectados em duas secções de observação distintas, documentados pelas Figuras 24 e 25. Estas partículas observadas em electrões retrodifundidos, manifestam um aspecto morfológico semelhante, evidenciado pelo elevado contraste que apresentam. Os resultados da composição química elementar obtidos pelo espectro analítico da Figura 26, para estas partículas, são idênticos, verificando-se elementos como tório, e terras raras, como o cério, lantânio, neodímio e praseodímio, inclusos nos grãos de argila.

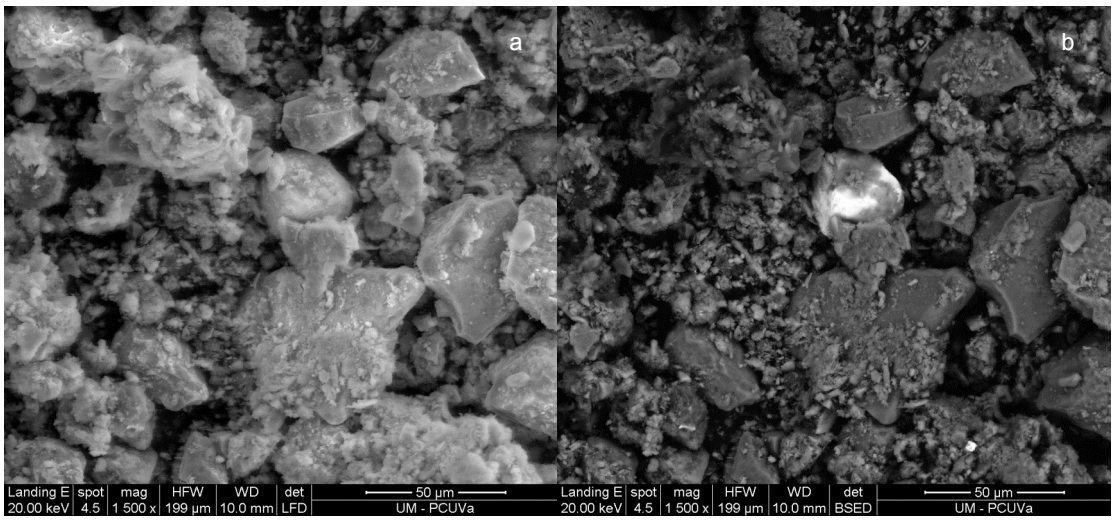


Figura 24. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

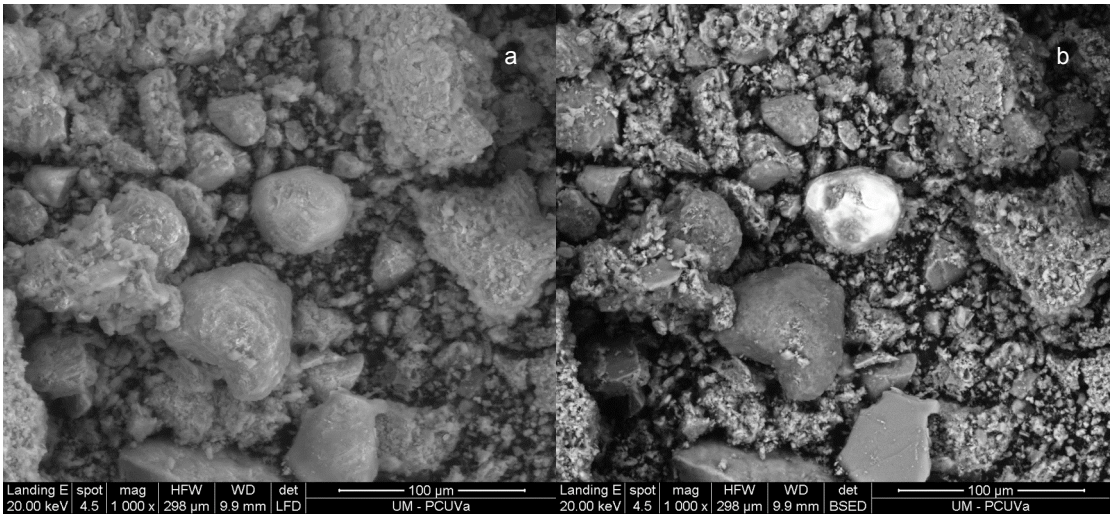


Figura 25. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

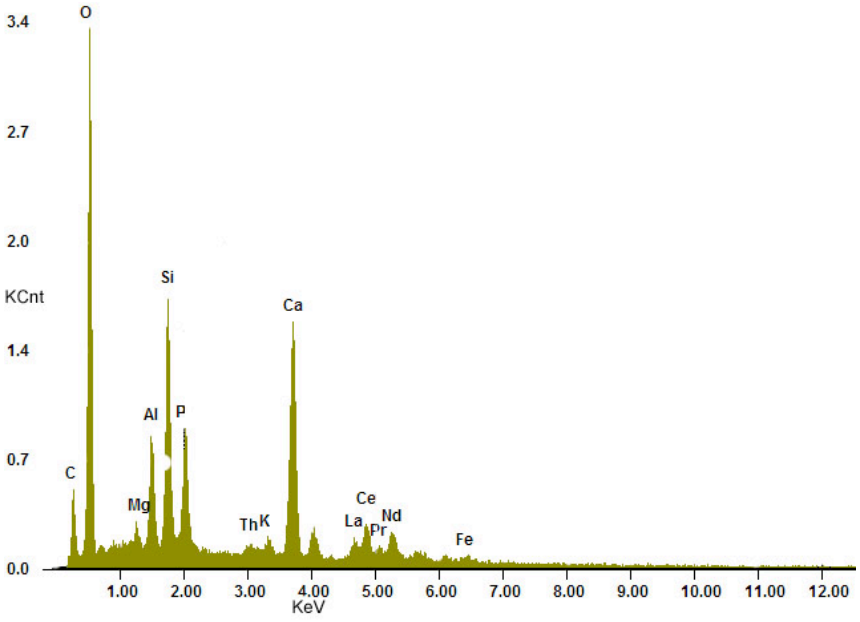


Figura 26. Espetro obtido por raios-X para as partículas das figuras 24 e 25.

A matriz envolvente da amostra constitui um *char* com evidências de um processo de carbonização (Fig. 27), que de acordo com a literatura poderá ser associado aos incêndios recorrentes em território Vacceo, como consequência da utilização do fogo em produções massivas de objectos cerâmicos (Mínguez e Carnicero, 2010). O espetro Raman da Figura 28, manifesta bandas de grafite centrada aos 1580 cm^{-1} e bandas de desordenamento centradas aos 1350 cm^{-1} de número de onda.

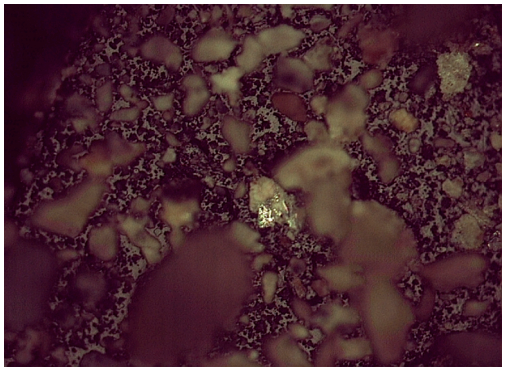


Figura 27. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674a$_1$ (obj. (x10) – luz refletida).

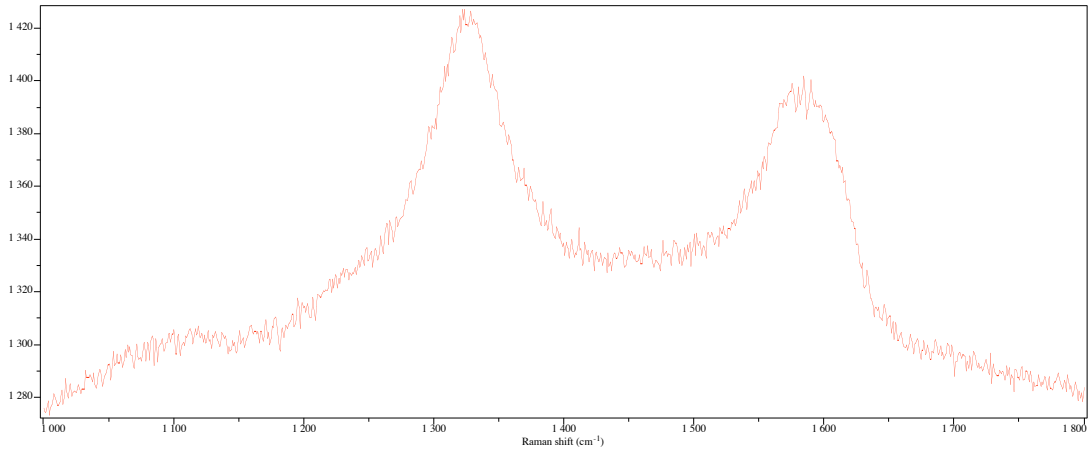


Figura 28. Espetro Raman característico de um *char* obtido no material da figura 27.

Foram identificados outros minerais, como documentam as imagens que se seguem. Dada a regularidade tetragonal da estrutura representada na Figura 29, foi reconhecido um cristal de zircão. A leitura do respectivo espetro, (Fig.30), confirma a presença deste mineral.

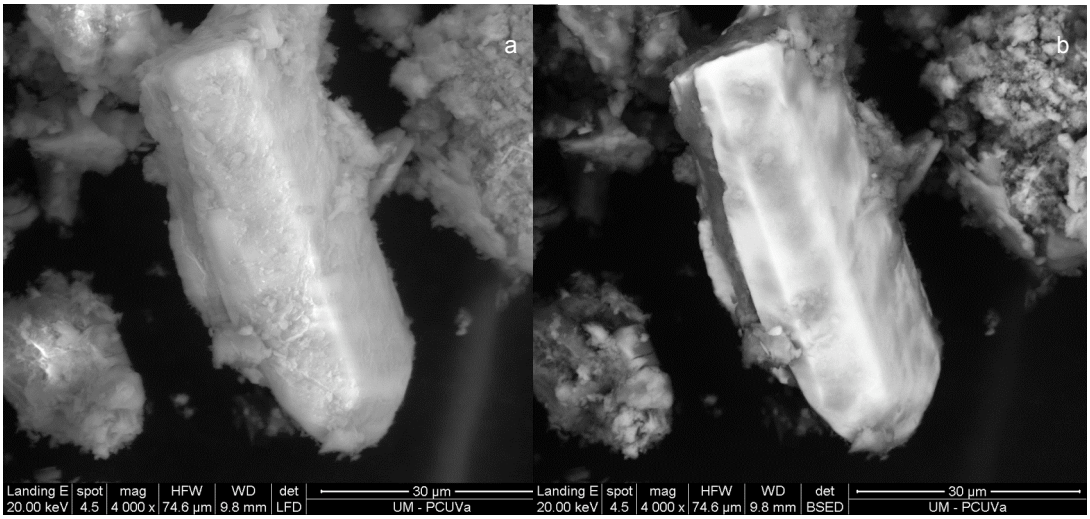


Figura 29. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x4000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x4000) eletrões retrodifundidos.

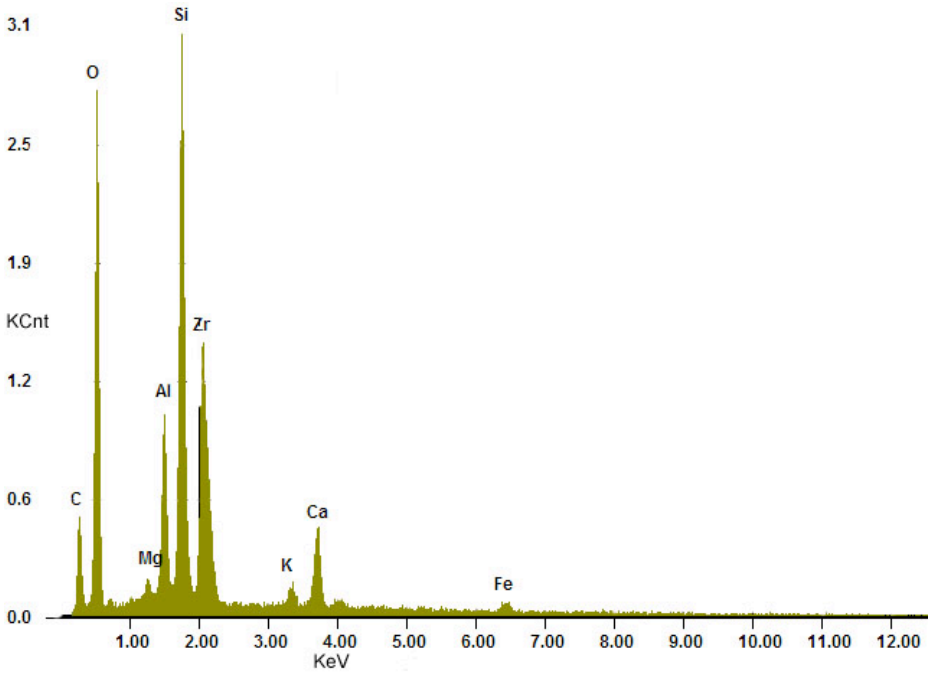


Figura 30. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 29.

Foi identificado um outro grão de argila (Fig.31), que quando observado por eletrões retrodifundidos, evidencia uma partícula mais brilhante. A composição elementar desta micropartícula, suportada pelos picos de oxigénio e de titânio observáveis pelo espetro, sugere a presença de um óxido de titânio que poderia apontar para a caracterização de uma ilmenite, mas atendendo aos índices baixos de ferro, deverá ser rútilo, (Fig.32).

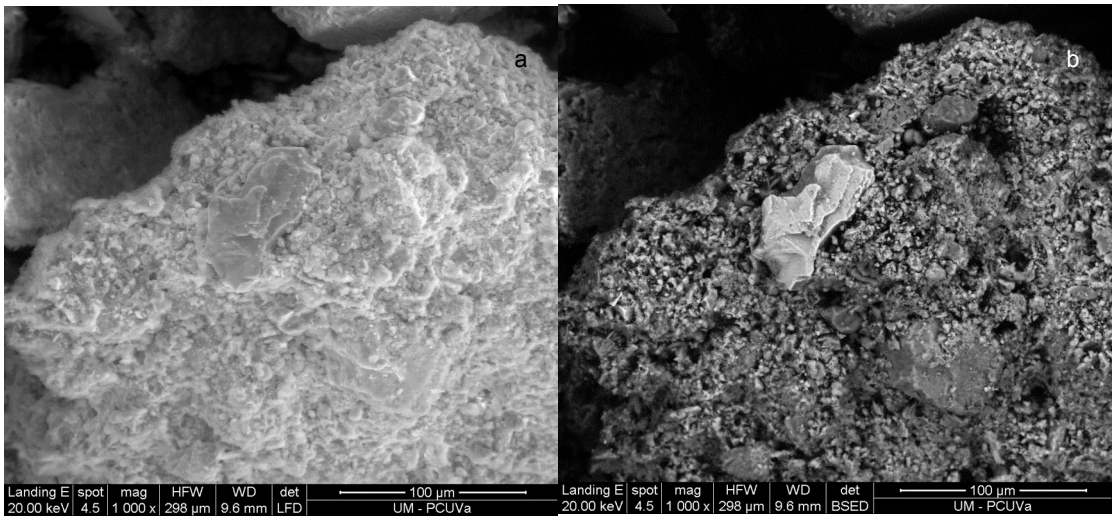


Figura 31. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

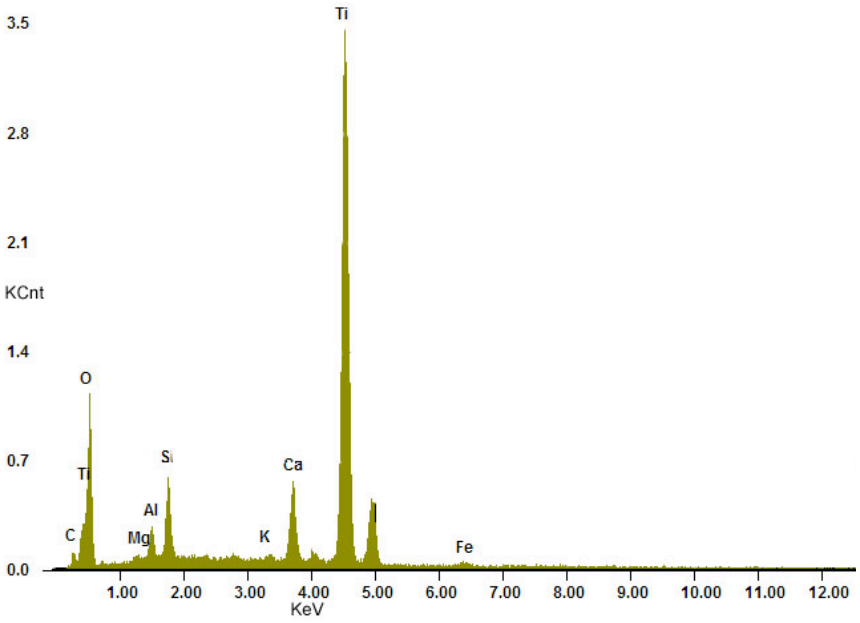


Figura 32. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 31.

Durante a apreciação dos constituintes da fração mais fina da amostra, manifestaram-se determinadas partículas com maior contraste em estudos efetuados por eletrões retrodifundidos (Fig.33). A avaliação da composição química destas partículas argilosas, apresentada no espetro da Figura 34, revela elevadas proporções em oxigénio e ferro, interpretadas como concentrações de óxidos de ferro.

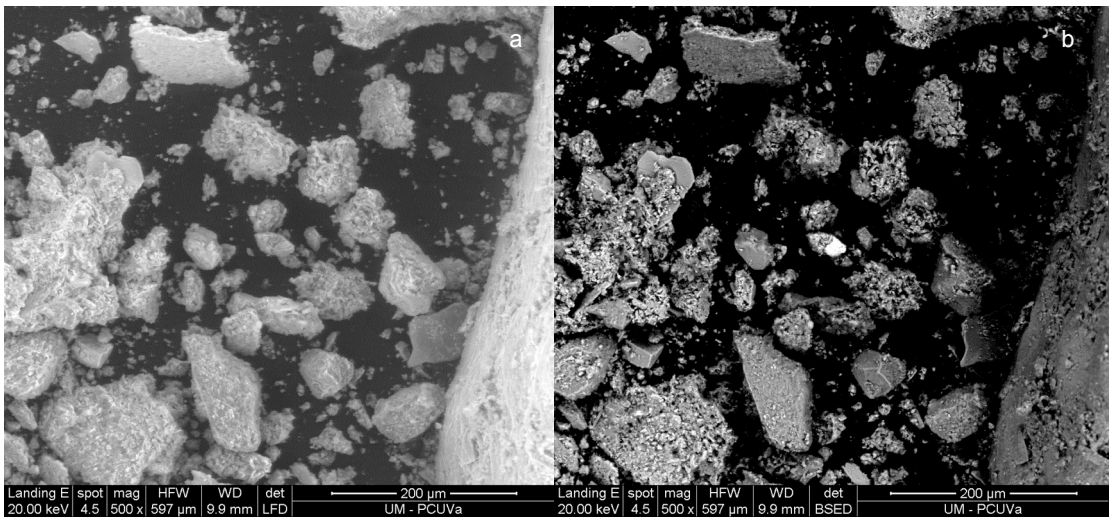


Figura 33. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

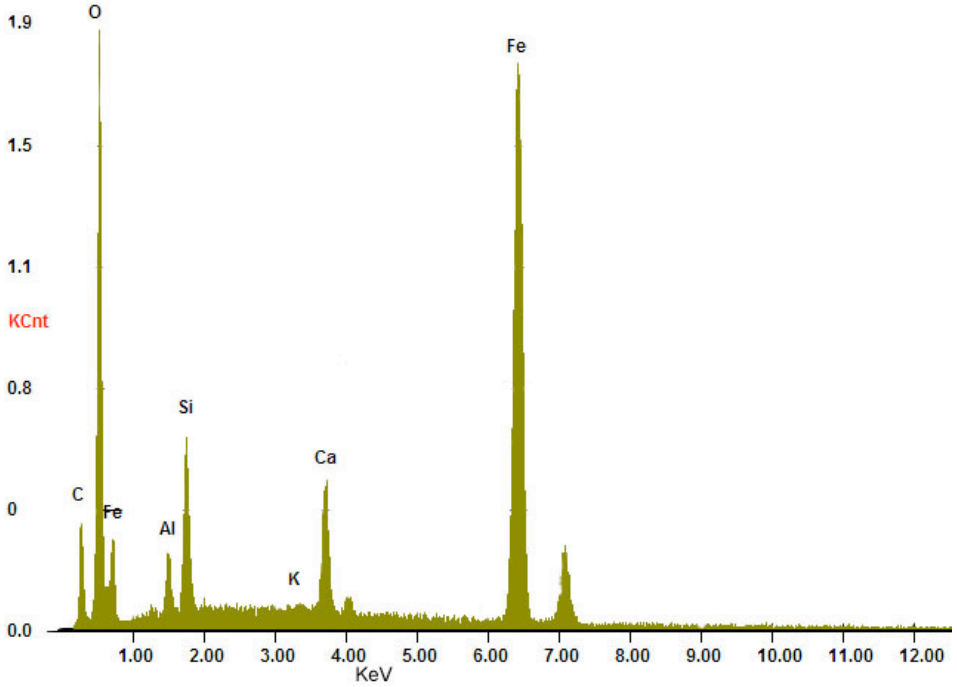


Figura 34. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 33.

Tal como no caso anterior, foram identificadas por microscopia ótica, grãos argilosos com partículas inclusas de aspecto metálico, (Fig.35).



Figura 35. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674a_1 (obj. (x10) – luz refletida).

No que respeita ao conhecimento do conteúdo orgânico presente nas amostras em estudo, foram identificadas evidências de vestígios vegetais. Veja-se a estrutura representada na Figura 36, por análises SEM apresenta uma superfície de aspecto vegetal. Porém, atendendo ao espectro obtido por microanálise de raios-X (Fig.37), verificam-se valores elevados para os elementos de oxigénio, carbono e cálcio, preferencialmente, numa proporção mais rica em oxigénio, associada à composição das argilas. Deste modo, esta estrutura poderá ser interpretada como

sendo um contramolde de um tecido vegetal, pois tendo composição mineral, exibe a estrutura de células de parênquima.

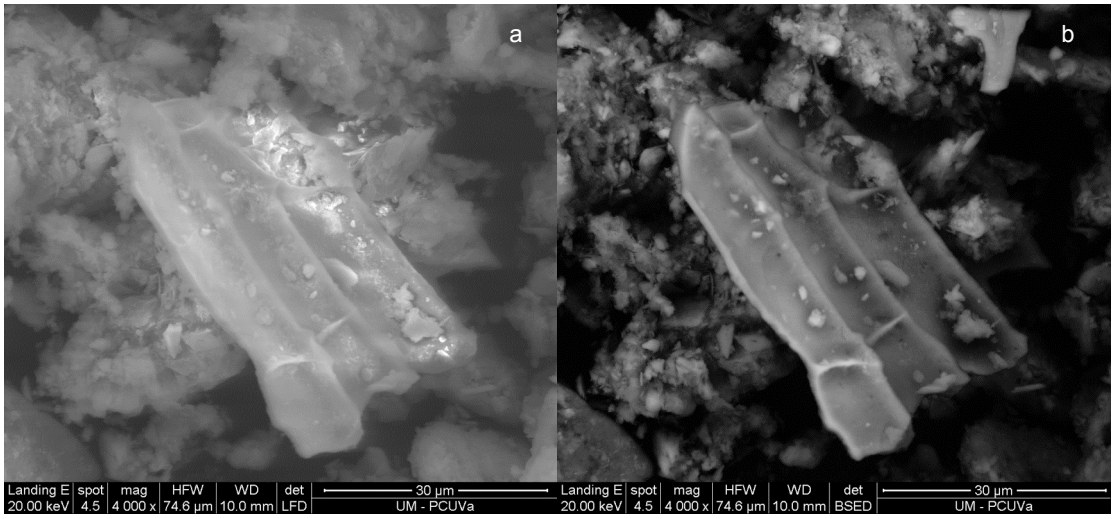


Figura 36. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x4000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x4000) eletrões retrodifundidos.

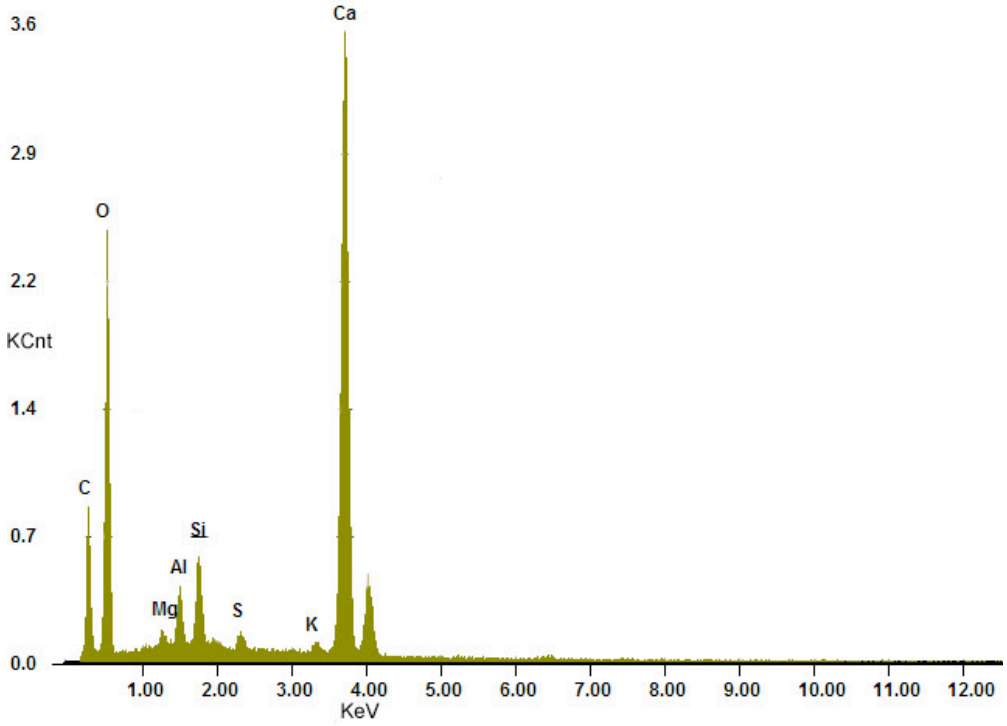


Figura 37. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 36.

Pela observação atenta da estrutura que se segue na Figura 38, observa-se uma secção de células de fibras e de elementos de vaso com perfurações, que parece constituir a impressão de tecidos vegetais em material mineral. Os resultados microanalíticos apontam valores elevados de oxigénio e de carbono, e em menor quantidade valores de silício (Fig.39). Cruzando as

informações podemos supor que a estrutura diz respeito a um vestígio de um tipo de cereal preservado em material argiloso.

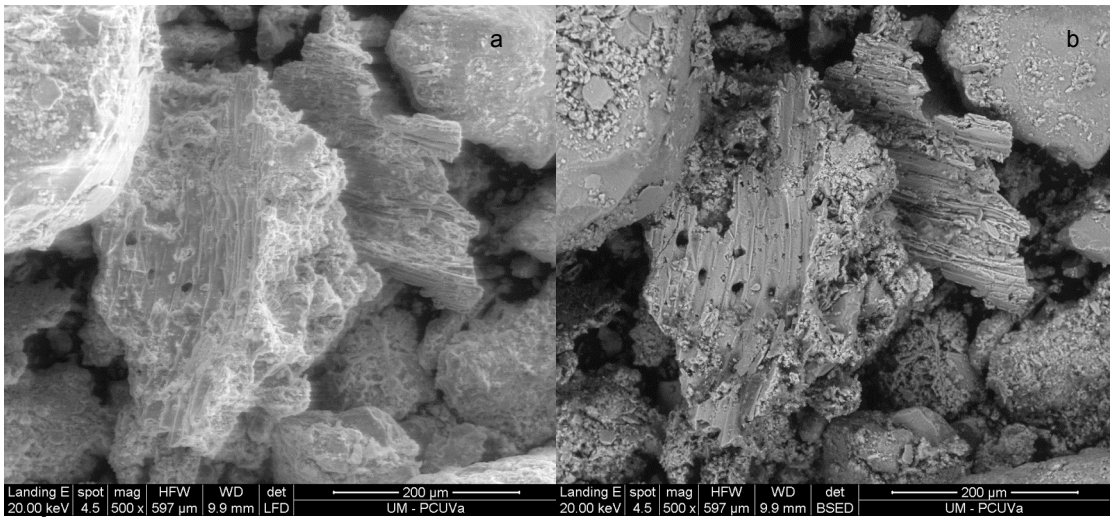


Figura 38. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

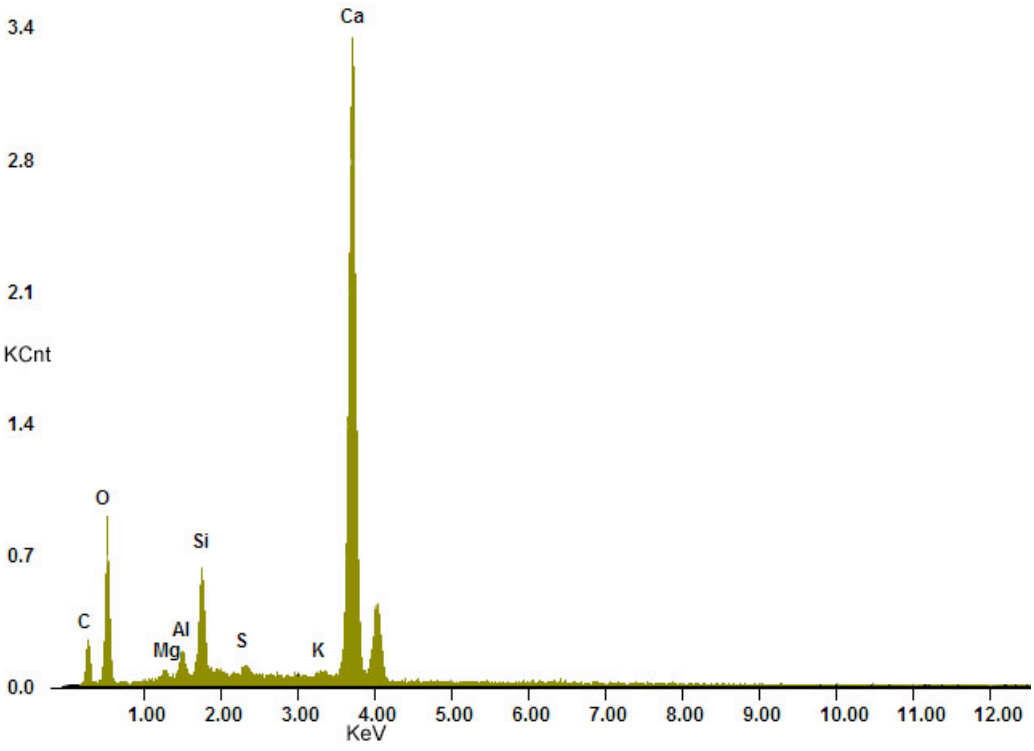


Figura 39. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 38.

Considerando a imagem abaixo ilustrada (Fig.40), a caracterização morfológica obtida por SEM, principalmente em observações obtidas por eletrões retrodifundidos, sugere uma associação de massas inorgânicas e fibras vegetais. Os dados elementares apresentados no espetro (Fig. 41), indicam valores elevados de oxigénio, cálcio e de carbono, conforme esta associação.

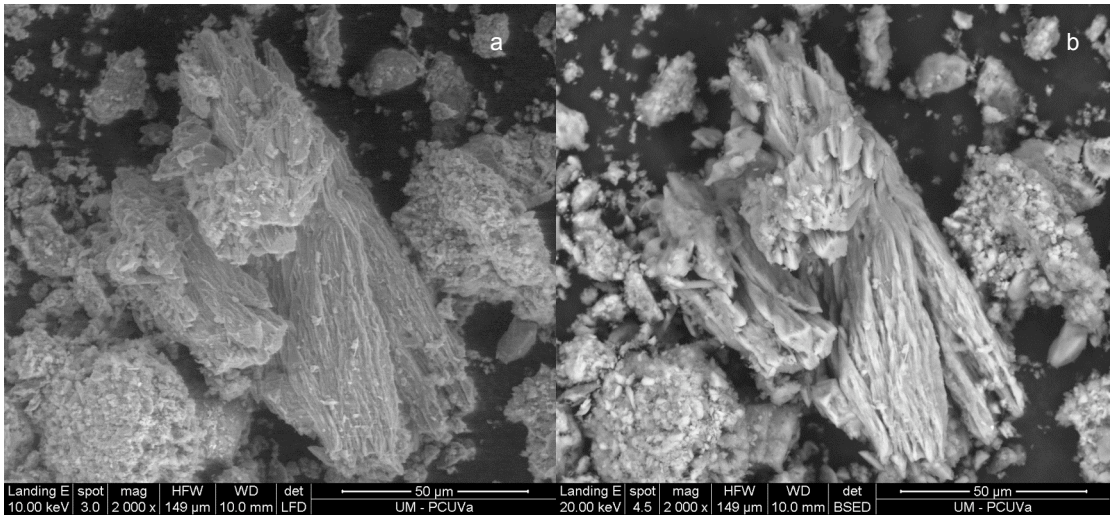


Figura 40. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x2000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

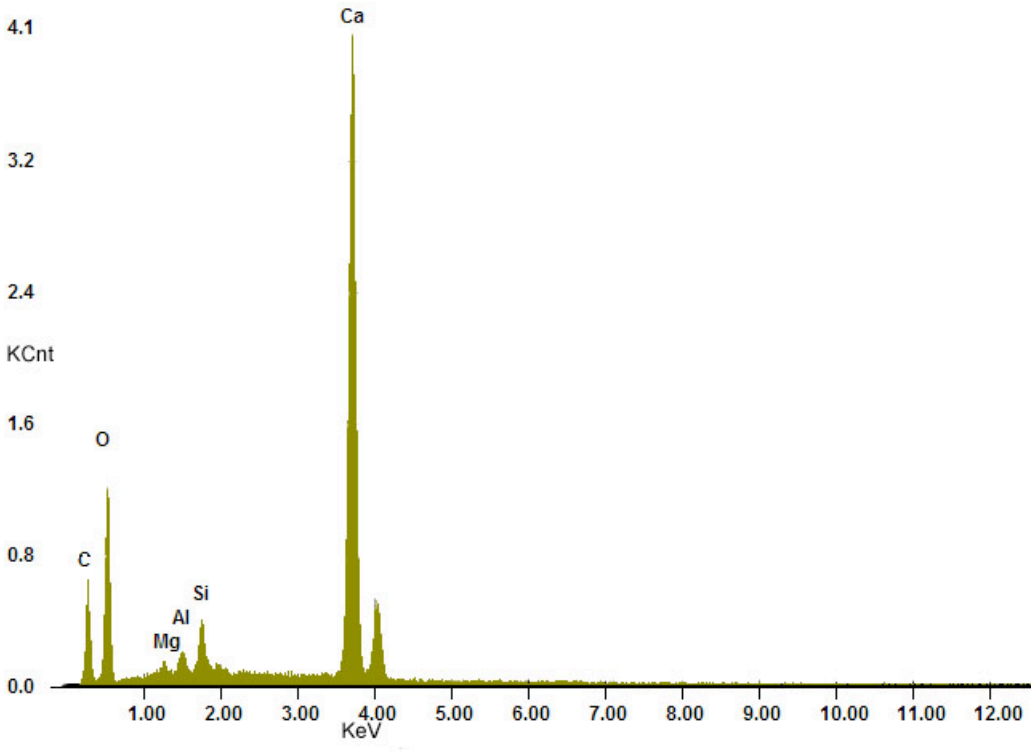


Figura 41. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 40.

A partir das análises morfológicas realizadas por microscopia eletrónica de varrimento, foram identificadas formações reticuladas, de elevado grau de resistência, pertencentes a um grão de pólen, estrutura reprodutora masculina de uma planta superior (Fig.42). Os elevados teores em carbono, em destaque no espetro da Figura 43, confirmam a presença de material orgânico.

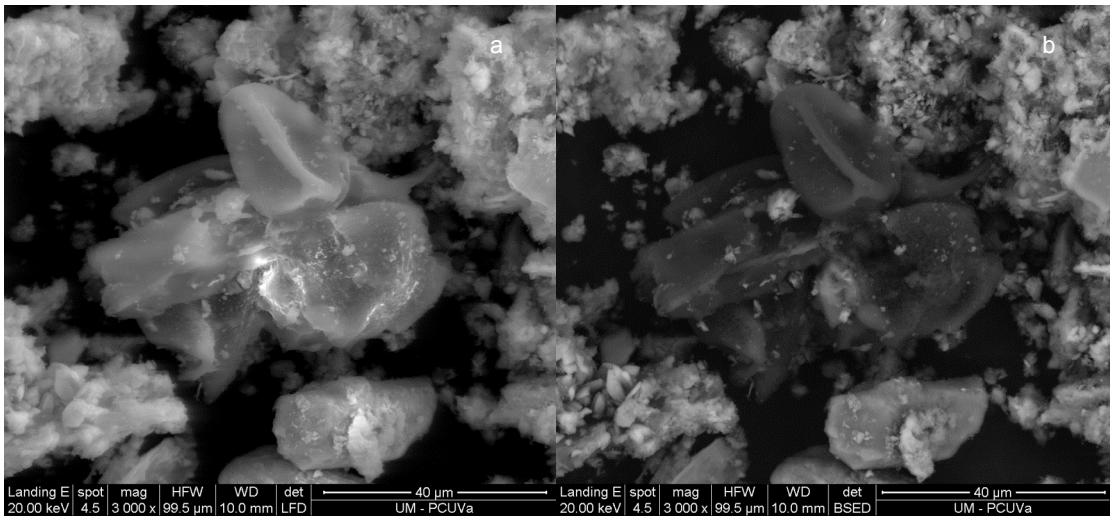


Figura 42. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 674a1 (a) Ampliação (x3000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x3000) eletrões retrodifundidos.

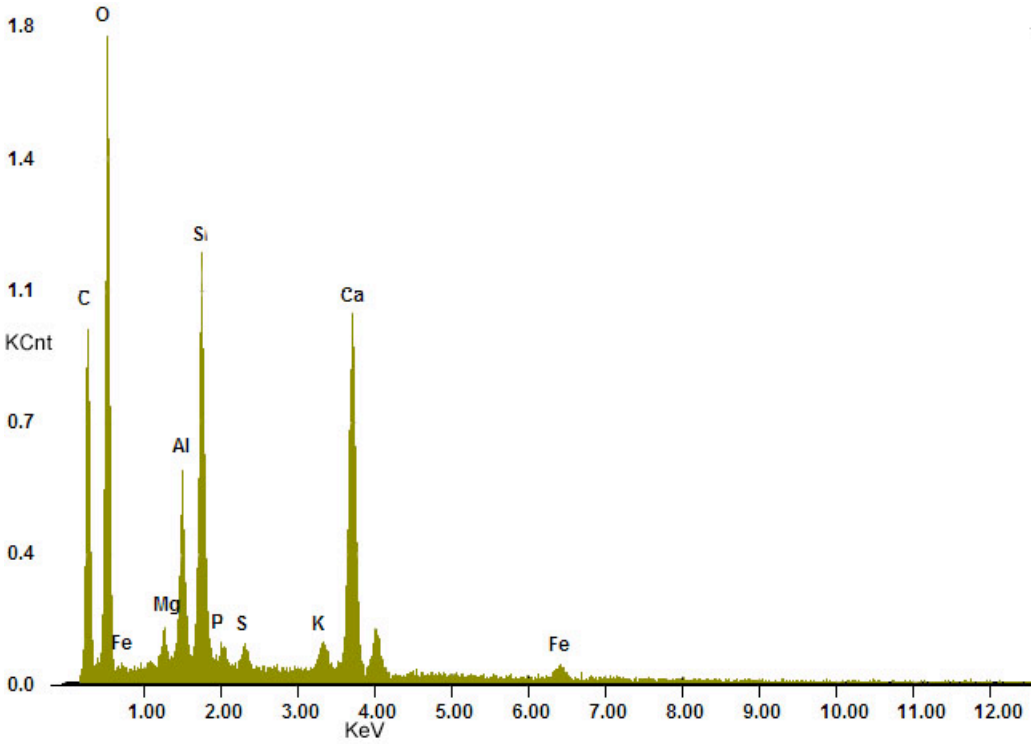


Figura 43. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 42.

Integrantes dos vestígios orgânicos observáveis ao microscópio ótico, consideram-se como as estruturas mais representativas desta amostra, os exemplos que se apresentam nas seguintes imagens. Trata-se de restos de fibras de suporte, bem como, apêndices da epiderme que resistiram à deterioração, provavelmente tricomas.

Nas Figuras 44 à 50 podem ser observadas fibras e células de parênquima. As fibras possuem paredes lenhificadas de modo que em observações microscópicas com luz ultravioleta, são autofluorescentes.

Na Figura 45 (a), observa-se a morfologia epidérmica vegetal e na Figura 45 (b e c), estruturas esféricas que possivelmente constituem sementes.

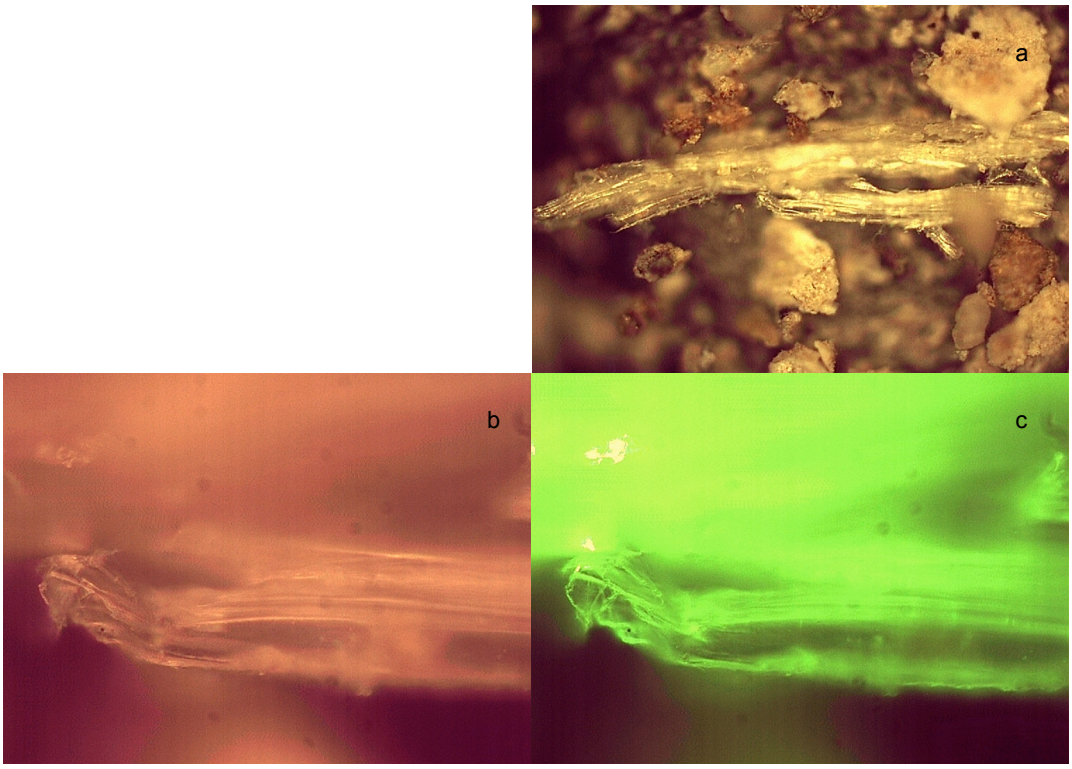


Figura 44. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674a_1 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x50) – luz refletida (c) obj. (x50) – ultravioleta.

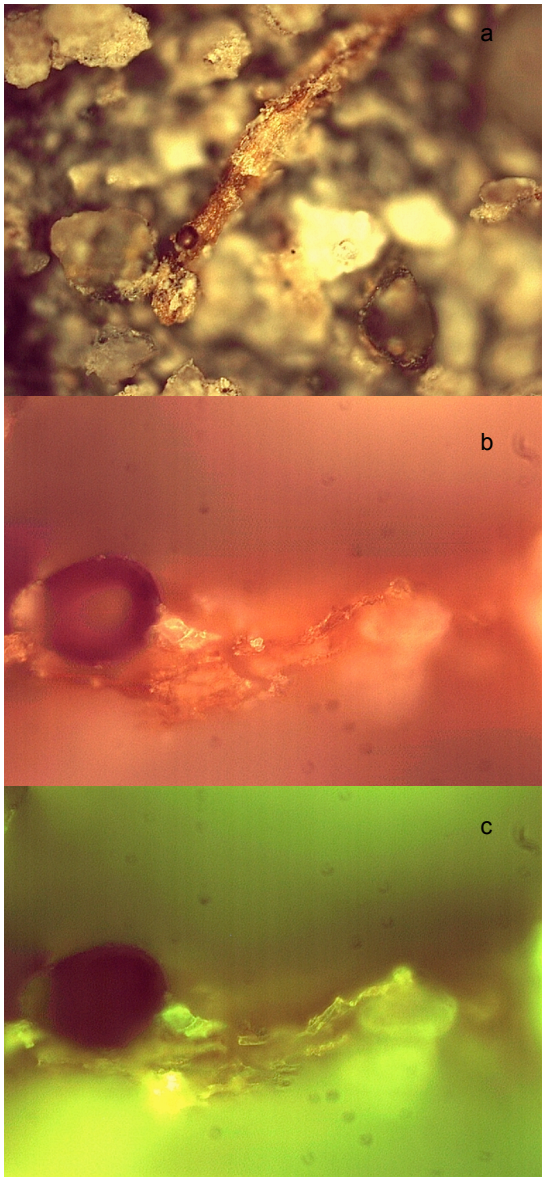


Figura 45. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674a$_1$ (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x50) – luz refletida (c) obj. (x50) – luz ultravioleta.

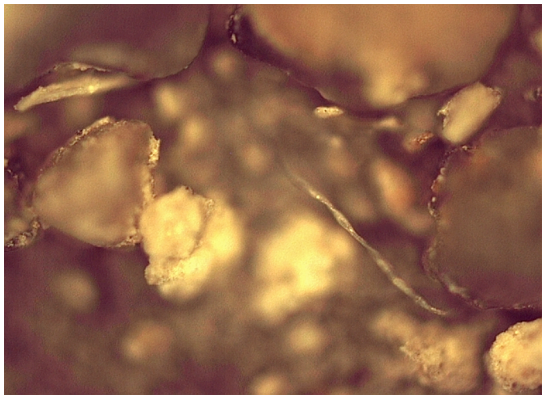


Figura 46. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674a$_1$ (obj. (x10) – luz refletida).



Figura 47. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674a$_1$ (obj. (x10) – luz refletida).



Figura 48. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674a$_1$ (obj. (x10) – luz reflectida).

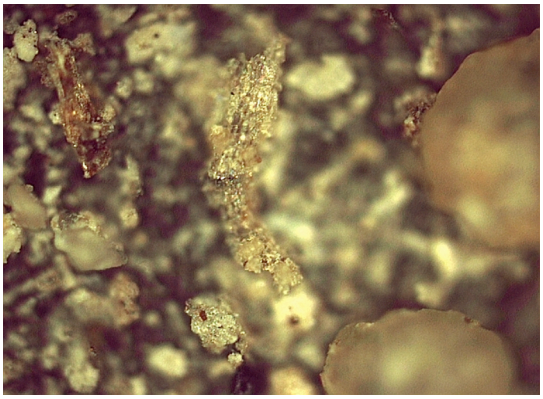


Figura 49. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra $674a_1$ (obj. (x10) – luz refletida).



Figura 50. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra $674a_1$ (obj. (x10) – luz refletida).

A subamostra $674a_2$, caracteriza-se por resíduos de composição muito semelhante aos descritos anteriomente. São visíveis alguns vestígios de matéria orgânica numa amostra de carácter predominantemente mineral. A Figura 51, apresenta abundantes grãos de quartzo e de argila. Verificou-se ainda a ocorrência de calcite através da análise por espectroscopia Raman. Note-se no perfil do espectro, com elevada fluorescência, a existência de um pico Raman de maior intensidade com correspondencia aos modos vibracionais do ião carbonato, centrado aos $\approx 1084 cm^{-1}$ (Fig. 52). Do ponto de vista orgânico, a Figura 51, pretende documentar fibras vegetais com concentrações de aglomerados de forma esférica bastante regular, que tanto surgem distribuídos de modo desordenado na superfície vegetal, como individualizados e protegidos. Veja-se na imagem obtida por observações utilizando luz ultravioleta, as paredes das fibras de esclerênquima pela autofluorescência emitida pela lenhina. A estrutura vegetal parece associada às partículas esféricas que podem constituir sementes.



Figura 51. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674a2 (a) Obj (x10) – luz refletida (b) Obj. (x10) – luz refletida (c) Obj. (x50) – luz refletida (d) Obj. (x50) – luz ultravioleta.

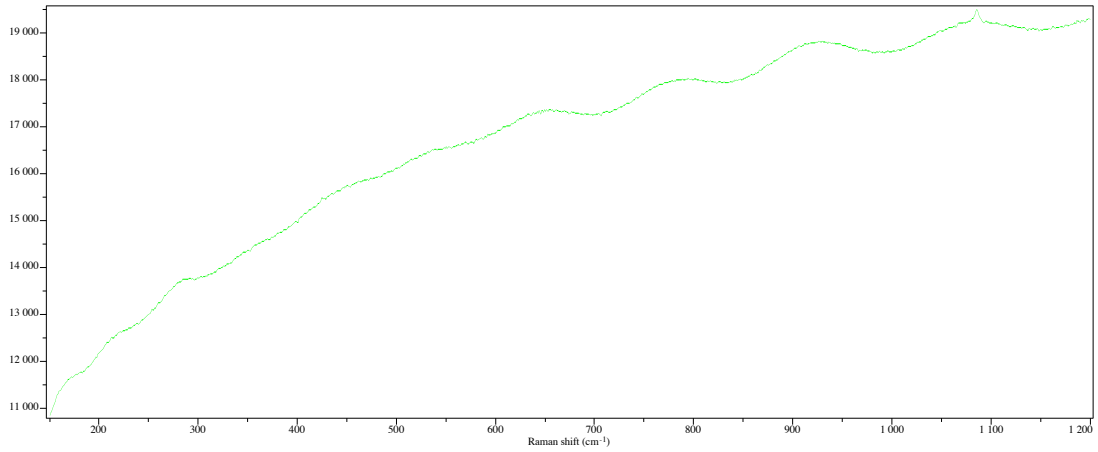


Figura 52. Espetro Raman obtido no material da figura 51.

Segue-se um outro exemplo de uma fibra vegetal observada por microscopia ótica, tendo sido efetuadas visualizações com luz ultravioleta, melhorando a perceção das suas paredes, verificando-se novamente aglomerados de forma arredondada aderentes à sua superfície (Fig. 53).

a

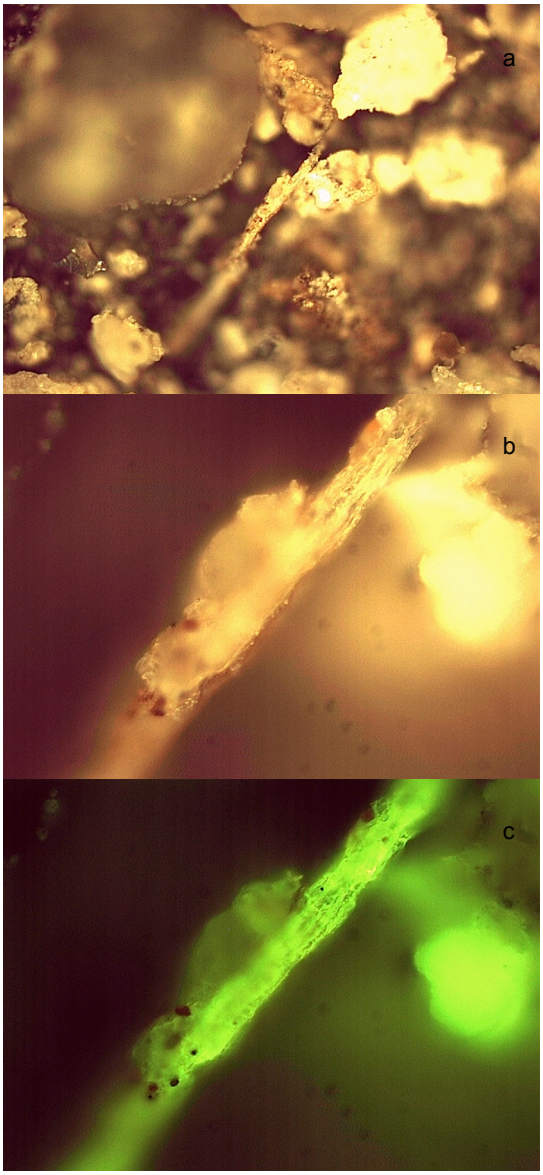


Figura 53. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra $674a_2$
(a) Ampliação (x10) – luz refletida
(b) Ampliação (x50) – luz refletida
(c) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

O estudo SEM potencia o conhecimento das estruturas e como podemos constatar pelas imagens obtidas, quer por eletrões secundários, quer por eletrões retrodifundidos, para além de se distinguirem muito bem diferentes texturas entre os grãos minerais, também se consegue uma melhor caracterização estrutural das fibras vegetais (Fig. 54). Repare-se na imagem da Figura (54.1.1), onde temos uma série de unidades morfológicas esféricas com tendência a bicôncavas, que oferecem um baixo contraste em eletrões retrodifundidos, atribuído à sua natureza orgânica, envolvidas por filamentos vegetais que terão resistido à degradação, cobertos parcialmente por resíduos de argila moldados àquela que poderia ter sido a forma original desta estrutura.

Numa outra zona da secção de observação da Figura 54, foi identificado um fragmento vegetal, que a partir de uma visão mais pormenorizada evidencia células que parecem ser células de parênquima (Fig. 54.2.1).

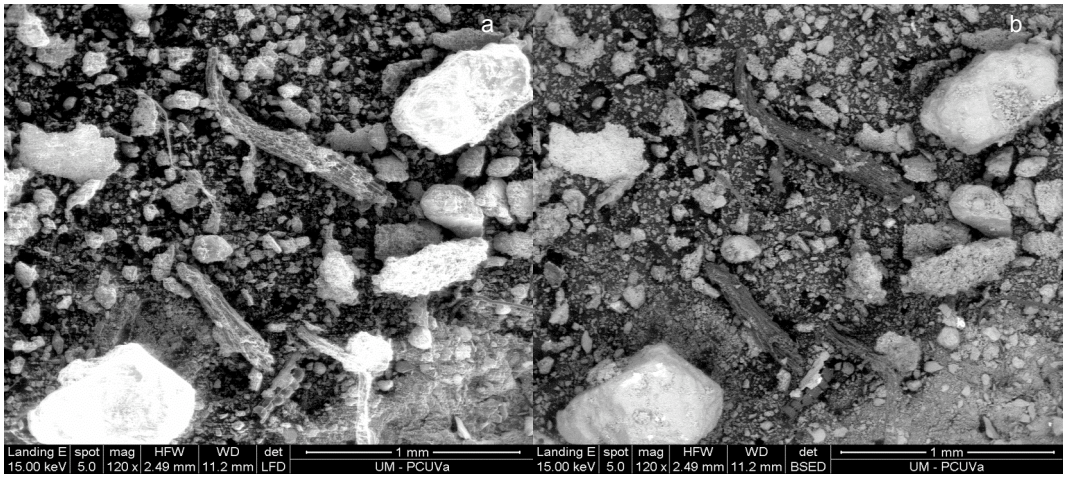


Figura 54. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_2$ (a) Ampliação (x120) eletrões secundários (b) Ampliação (x120) eletrões retrodifundidos.

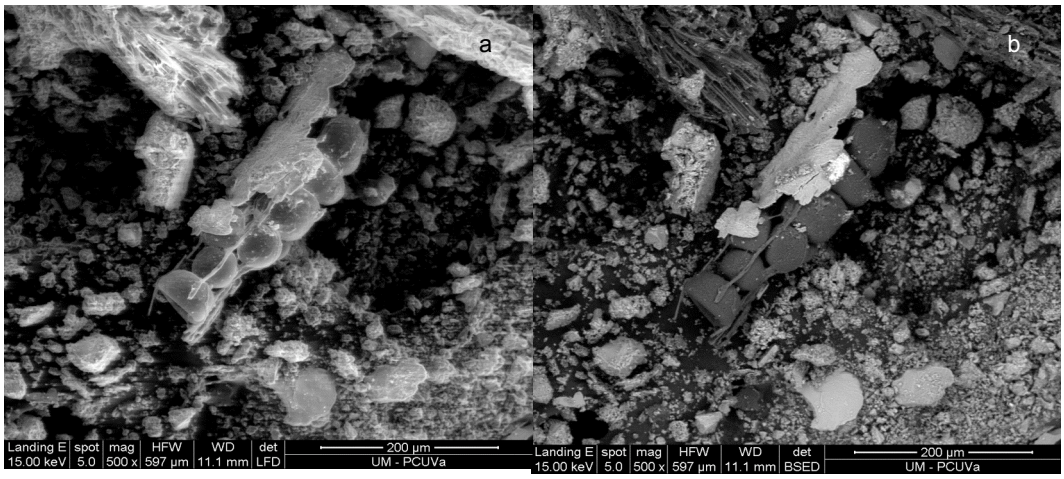


Figura 54.1 Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_2$ (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

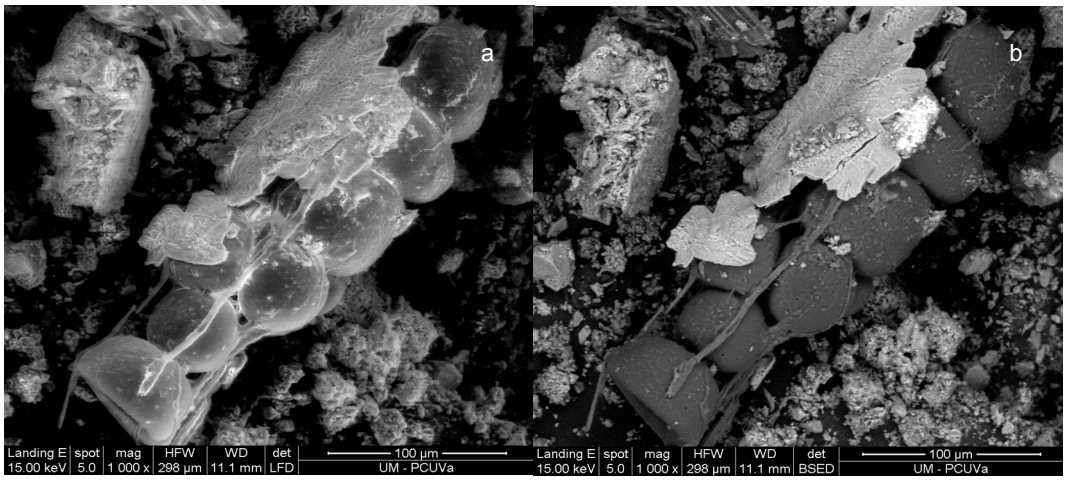


Figura 54.1.1 Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_2$ (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

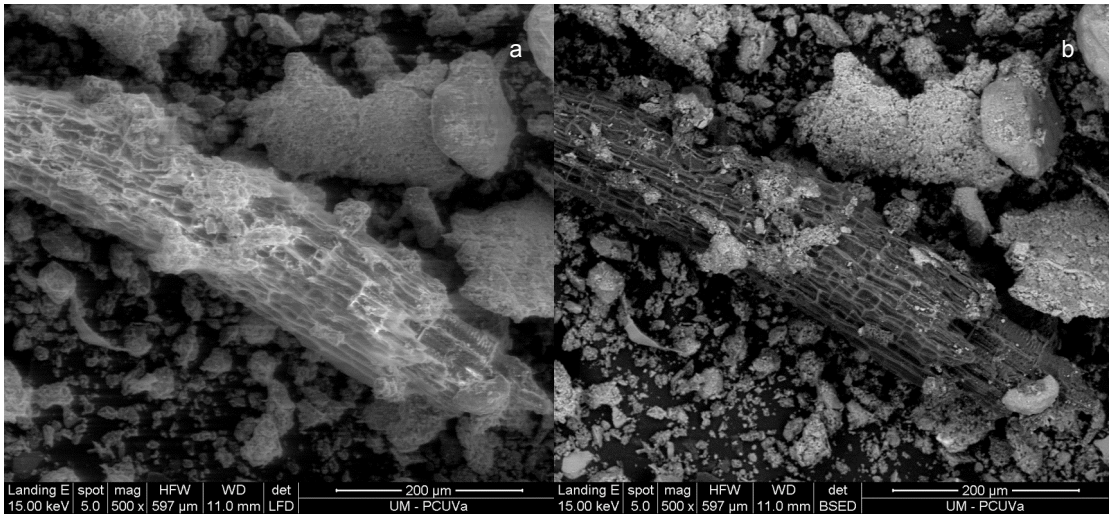


Figura 54.2 Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_2$ (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

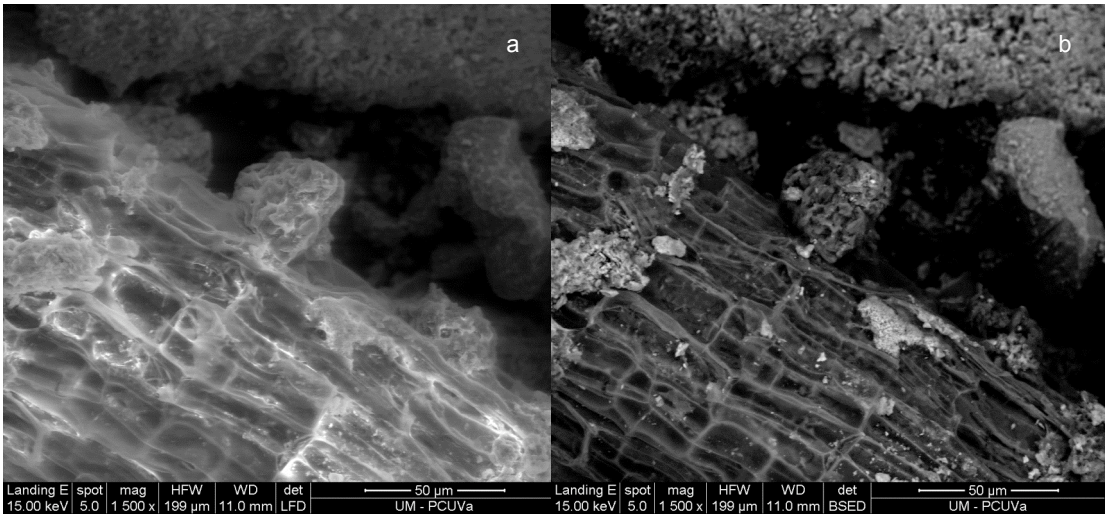


Figura 54.2.1 Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra $674a_2$ (a) Ampliação (x1500) eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Foram observadas estruturas muito particulares, como podemos apreciar pelas imagens das Figuras 55 e 57. Assim, na Figura 55 são visíveis zonas que exibem estruturas vegetais bem definidas, com uma sequência de células bem organizada. O espetro correspondente na Figura 56, apresenta índices de aluminossilicatos, porém os teores mais elevados indicam a presença de carbono, oxigénio e cálcio. Estes resultados referem-se a carbonatos de cálcio. Considerando aspetos estruturais e composicionais, podemos afirmar que provavelmente ocorreu uma substituição dos componentes minerais por processo de fossilização.

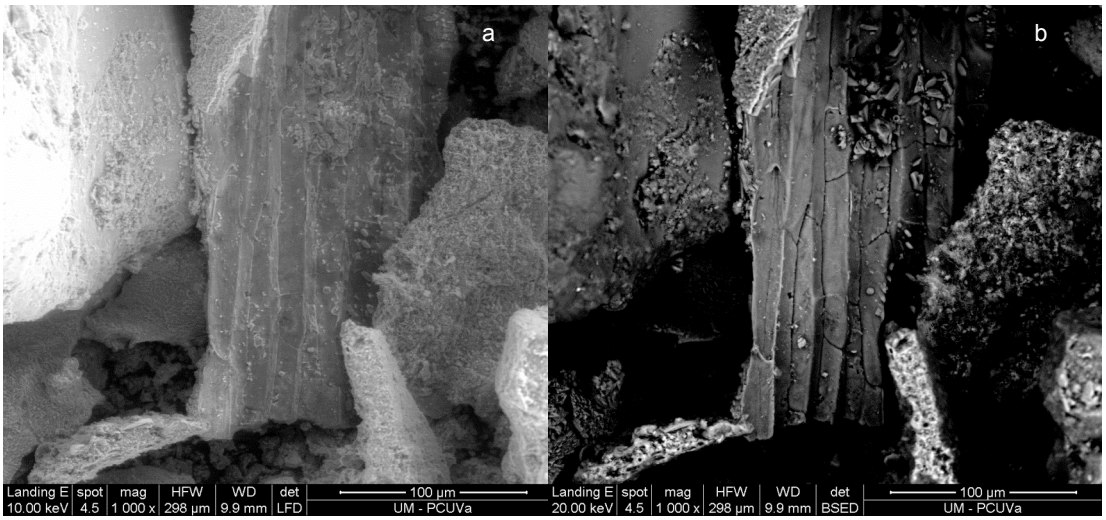


Figura 55. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_2 (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

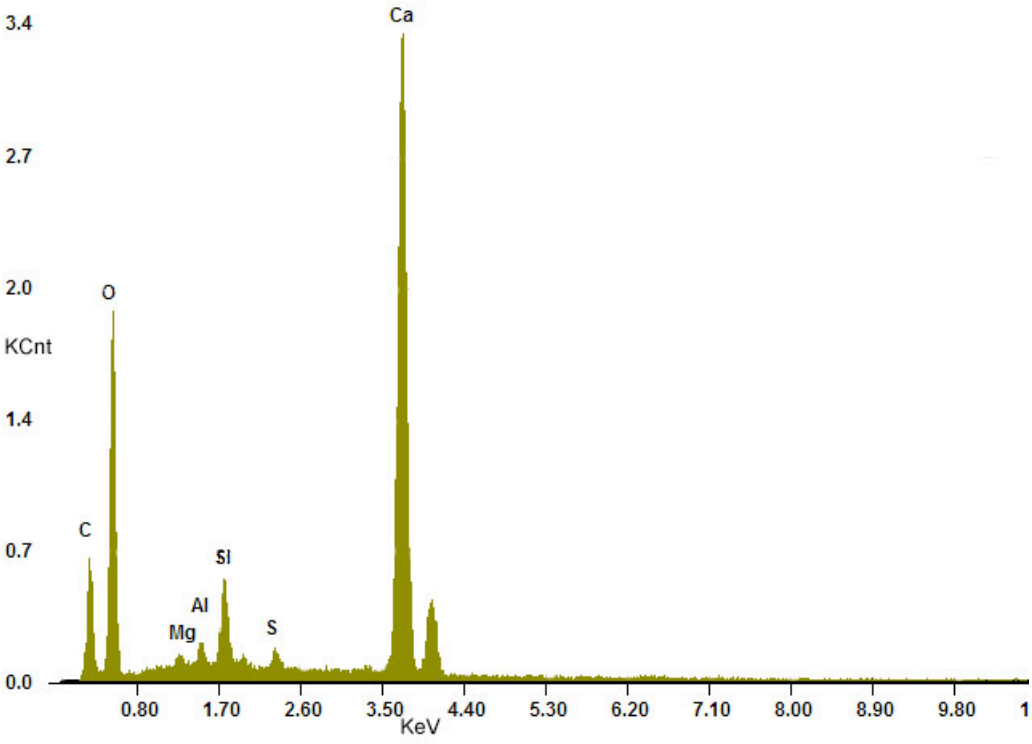


Figura 56. Espectro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 55.

Na Figura 57, de entre o material mineral amostrado, destaca-se uma estrutura que poderá pertencer a um tecido vegetal, nomeadamente xilema, observando-se as perfurações dos elementos de vaso.

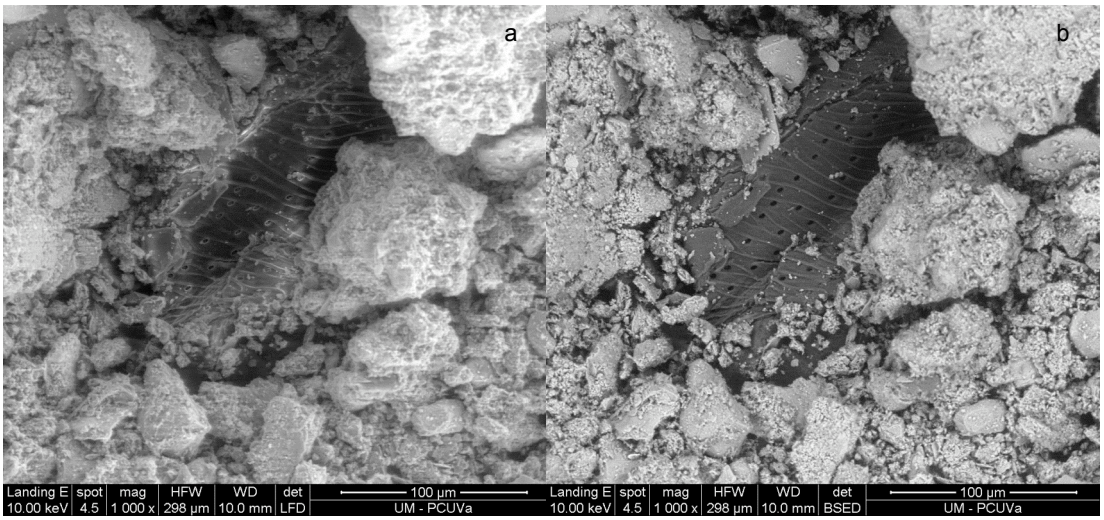


Figura 57. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 674a_2 (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

As subamostras 674b_1 e 674b_2, são constituídas essencialmente por uma massa cinzenta de textura fina que revela escassez de grãos minerais e de restos vegetais. No entanto, a análise da matriz permitiu reconhecer evidências de processos de carbonização de matéria orgânica, evidenciados pela presença de *char*, e alguns grãos de quartzo dispersos na amostra (Figs. 58 e 59).



Figura 58. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674b_2 (obj. (x10) – luz refletida).

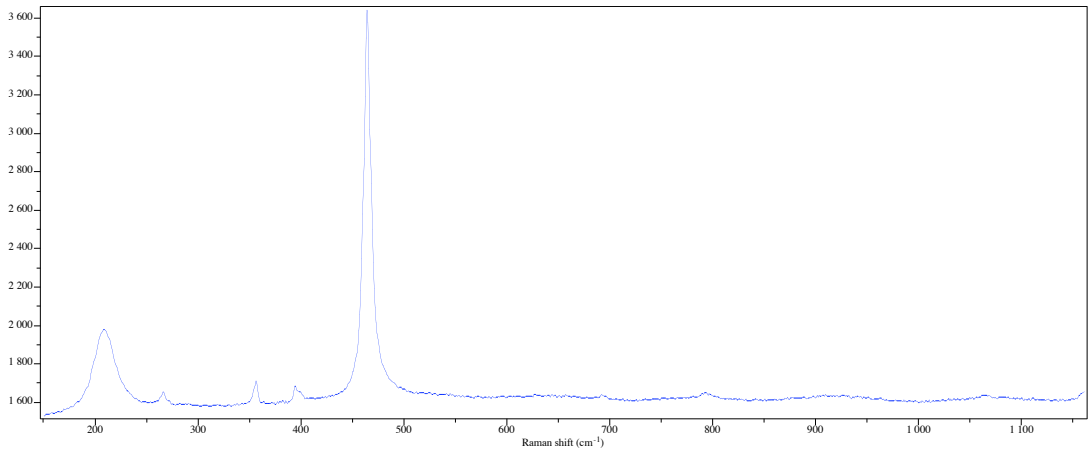


Figura 59. Espetro Raman, correspondente a quartzo, obtido no material da figura 58.

Os resultados obtidos por Micro-espectroscopia Raman permitiram, tal como em amostras anteriores, a identificação de calcite (Figs. 60 e 61).

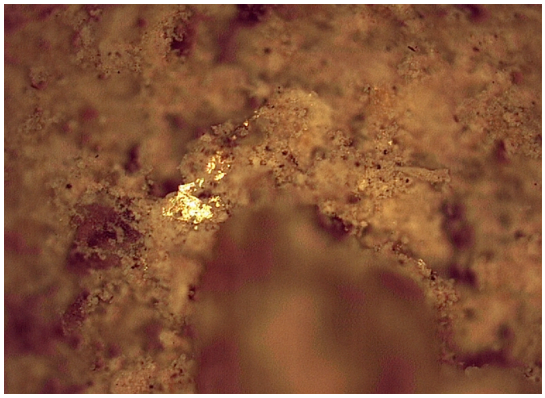


Figura 60.Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674b$_2$ (Obj (x10) – luz refletida).

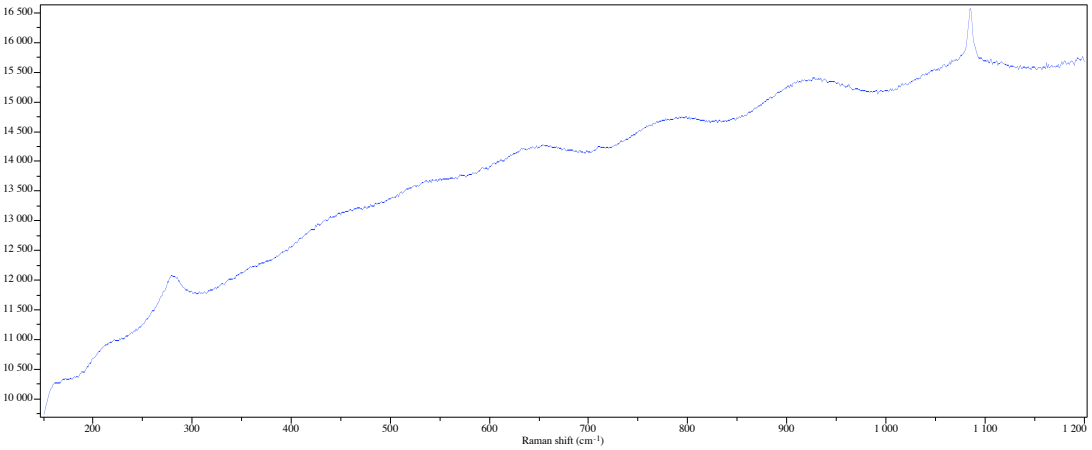


Figura 61. Espectro Raman, correspondente a calcite, obtido no material da figura 60.

No que respeita ao conteúdo orgânico, foram observadas estruturas, que podem corresponder a restos de células de suporte, como fibras, como podemos ver nas ilustrações abaixo apresentadas (Figs. 62 a 65).



Figura 62. Imagens de Microscopia Ótica obtidas na amostra $674b_2$ (Obj (x10) – luz refletida).

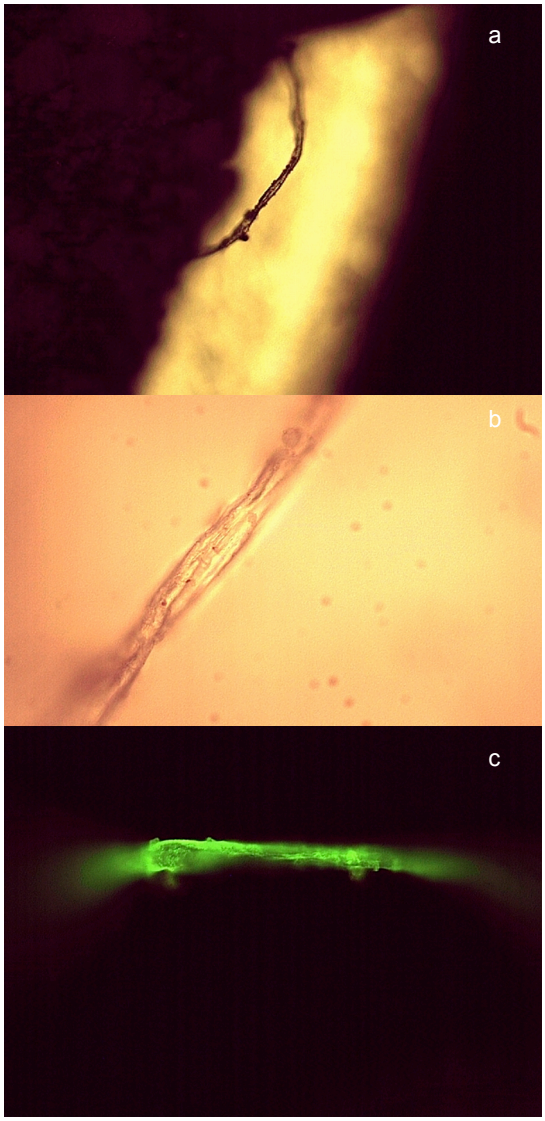


Figura 63. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra $674b_1$ (a) Obj (x10) – luz refletida (b) Obj. (x50) – luz refletida (c) Obj. (x50) – luz ultravioleta.

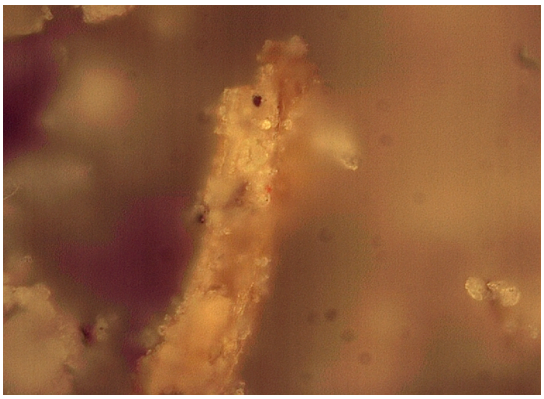


Figura 64. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 674b_1 (Obj (x10) – luz refletida).



Figura 65. Imagens de Microscopia Ótica obtidas na amostra 674b_2 (Obj (x10) – luz refletida).

5.2 Túmulo 174
Vasilha cerâmica G - Amostra 690
Vasilha cerâmica H - Amostra 691

Numa primeira observação, à lupa binocular, as amostras 690 e 691, apresentam diferenças relativamente à sua granulometria. Enquanto na amostra 690, predomina uma matriz de textura mais fina que contem grãos de maiores dimensões, a amostra 691, é constituída essencialmente por materiais grosseiros. No que respeita à morfologia dos grãos, de acordo com a tabela classificativa de Powers, (1953) (Tab.2), estes resíduos exibem as morfologias semelhantes, sendo constituídos, na sua maioria, por grãos subrolados com baixa esfericidade, e em menor percentagem, por grãos rolados a muito angulares, com elevada esfericidade (Figs. 66 e 67).

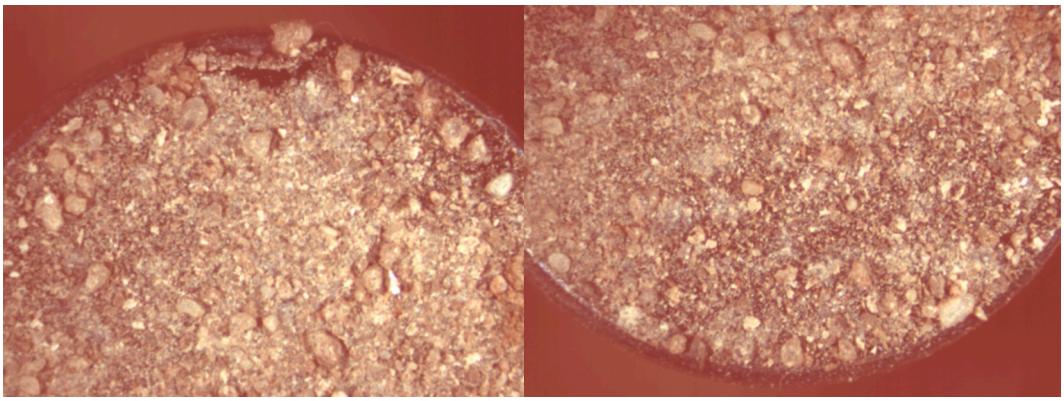


Figura 66. Aspeto geral da Amostra 690.

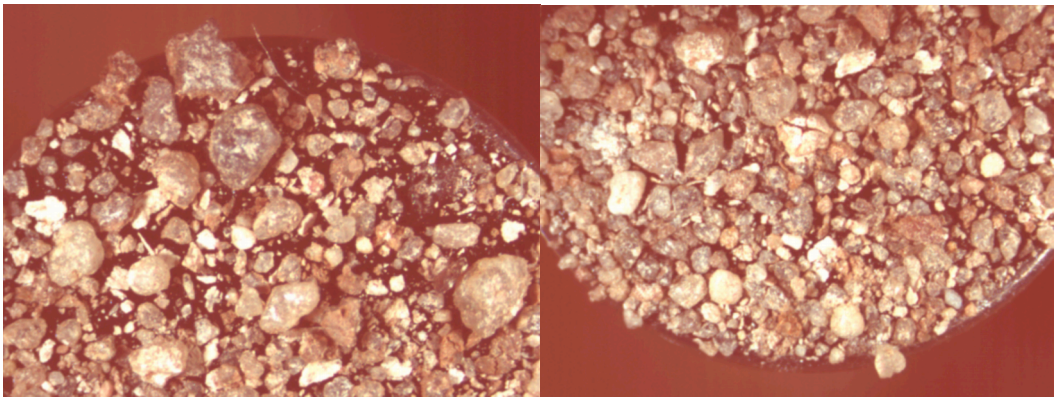


Figura 67. Aspeto geral da Amostra 691.

As técnicas analíticas utilizadas permitiram a identificação de um grão de argila, que como se pode ver pelas imagens das Figuras 68 e 69, apresenta uma zona fraturada. A aplicação da microscopia eletrónica de varrimento, com recurso a análises por raios-X, evidencia que junto àquela zona, existem vestígios de uma liga metálica, formada por cobre, zinco e níquel, provavelmente latão, o que leva a considerar a possibilidade da fratura ter uma origem antropogénica, (Figs.69.1 e 70).

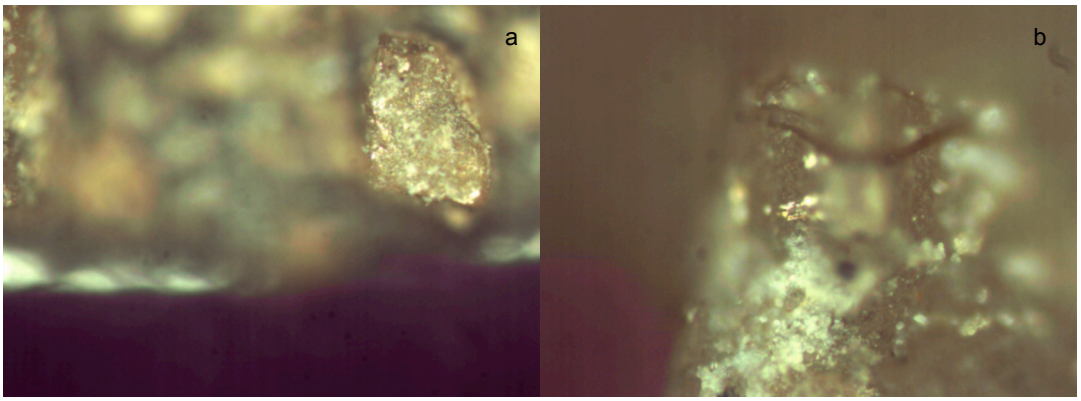


Figura 68. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 690 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x50) – luz refletida.

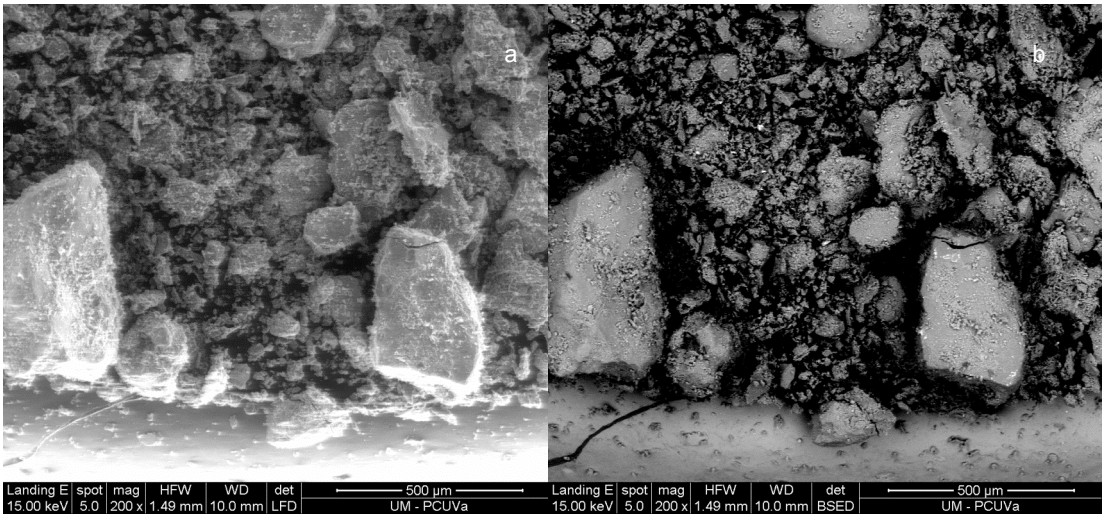


Figura 69. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

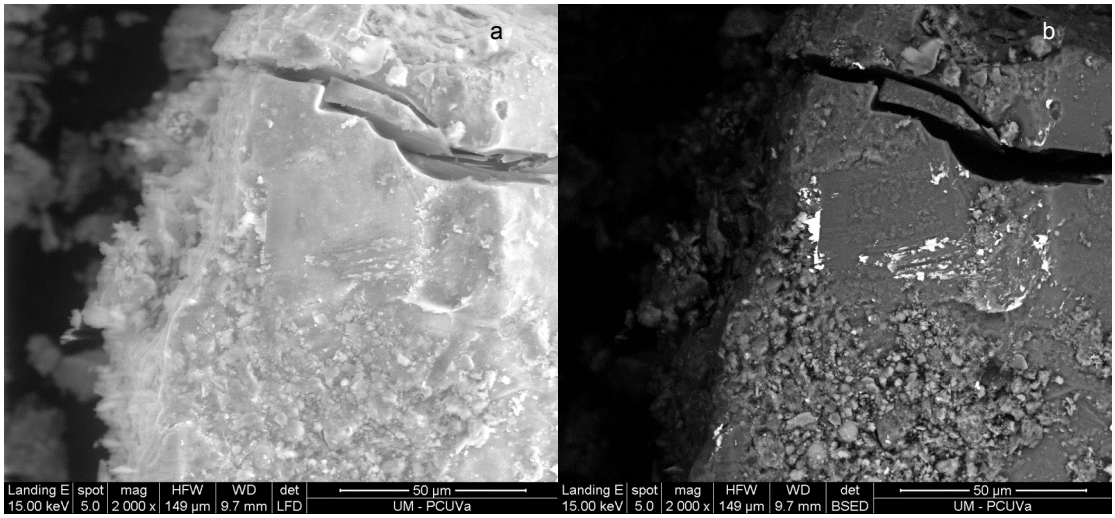


Figura 69.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x2000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

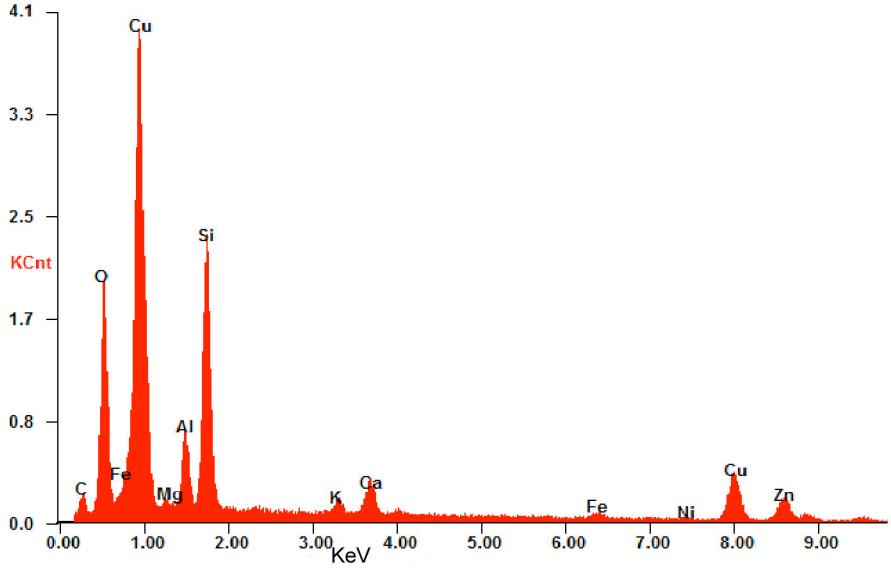


Figura 70. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 69.1.

De entre o material amostrado na Figura 71, destaca-se uma estrutura heterogénea, do ponto de vista composicional, veja-se em pormenor nas Figuras (71.1 e 71.2), verificando-se uma predominância da fase mineral constituída essencialmente por carbonato de cálcio (Fig. 72).

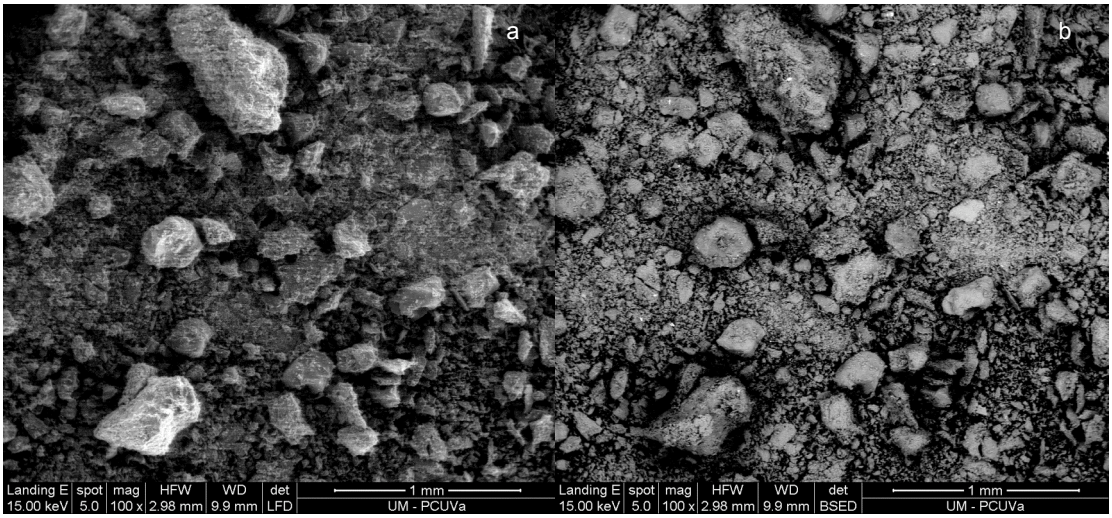


Figura 71. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x100) - eletrões secundários (b) Ampliação (x100) eletrões retrodifundidos.

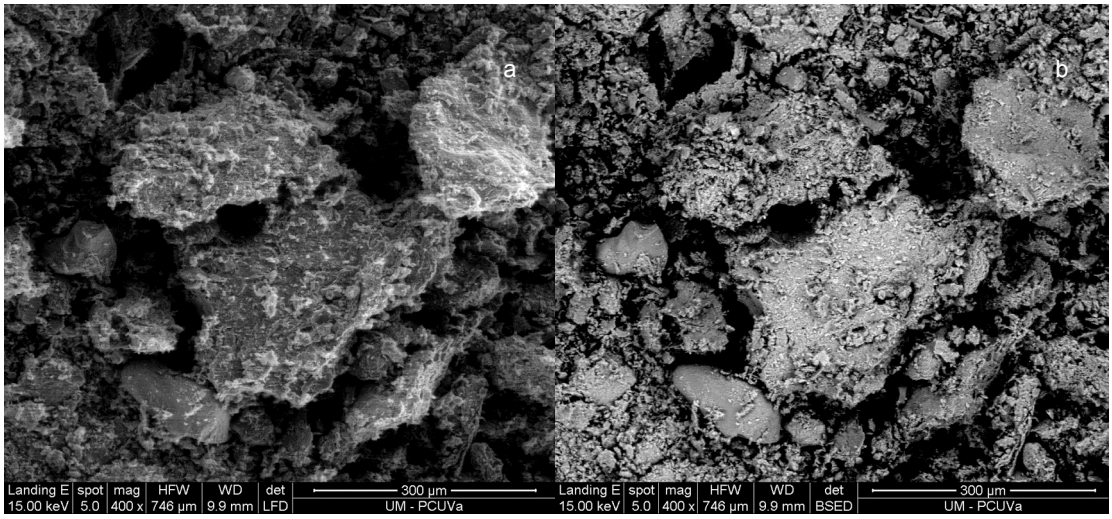


Figura 71.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x400) - eletrões secundários (b) Ampliação (x400) eletrões retrodifundidos.

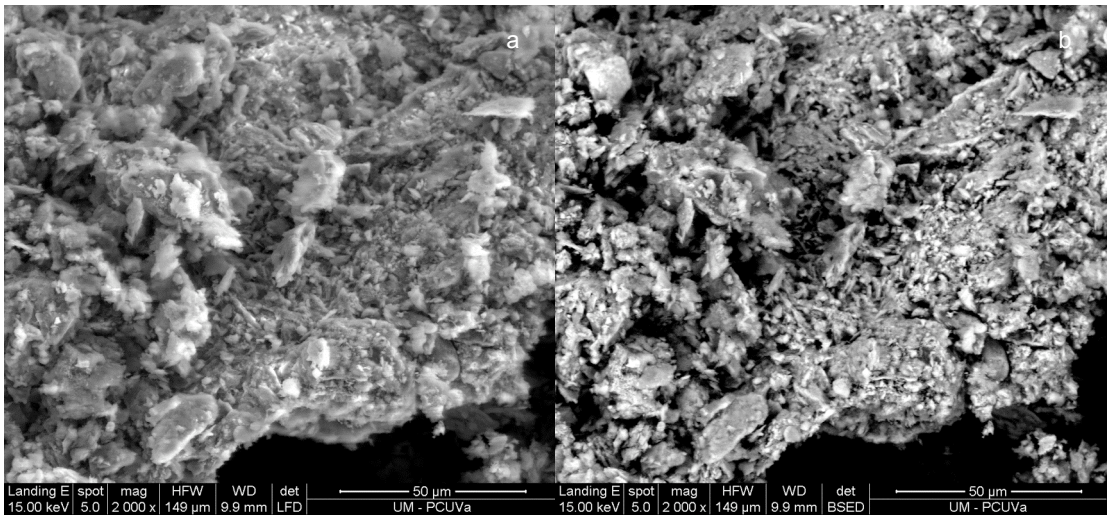


Figura 71.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x 2000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

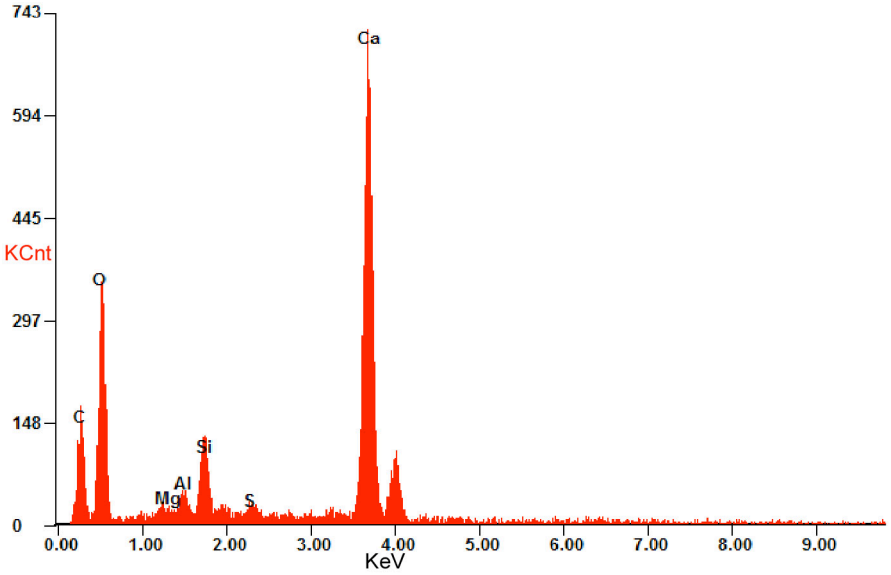


Figura 72. Espectro obtido por raios-X para a partícula da figura 71.2.

Em secções de observação distintas, (Figs. 73 e 74), ao estudar a superfície exposta de fragmentos aluminossilicatados, identificaram-se estruturas de aspeto fibroso que manifestam um elevado contraste em imagens obtidas por eletrões retrodifundidos (Figs. 73.1). A avaliação química por microanálise de raios-X, destas estruturas, revelam valores elevados para os elementos de oxigénio, carbono e cálcio, distribuídos numa proporção que comparativamente com um espetro padrão, sugerem a identificação de uma mistura de material argiloso com um outro material que poderá ser interpretado como oxalato de cálcio (Fig. 75).

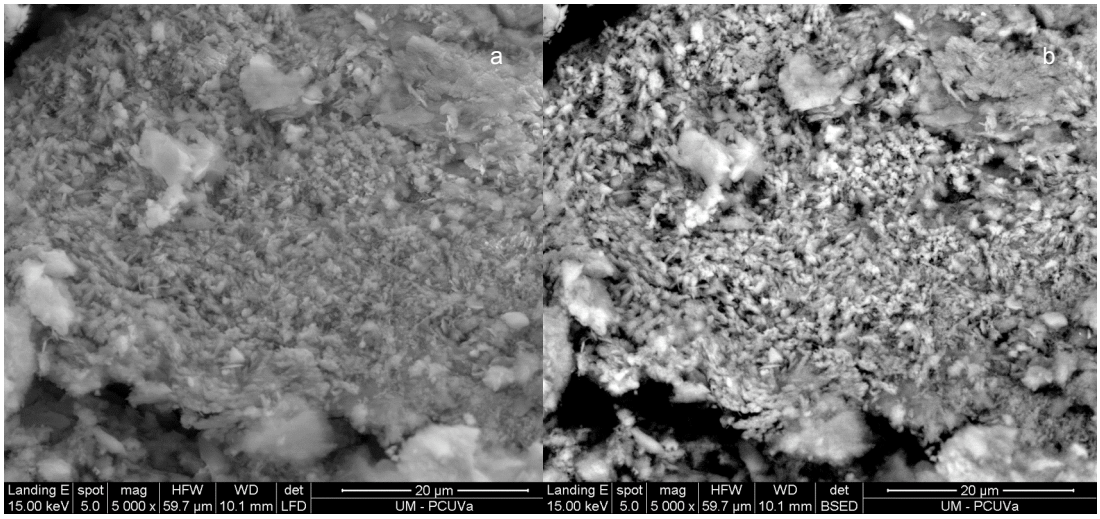


Figura 73. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x5000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x5000) eletrões retrodifundidos.

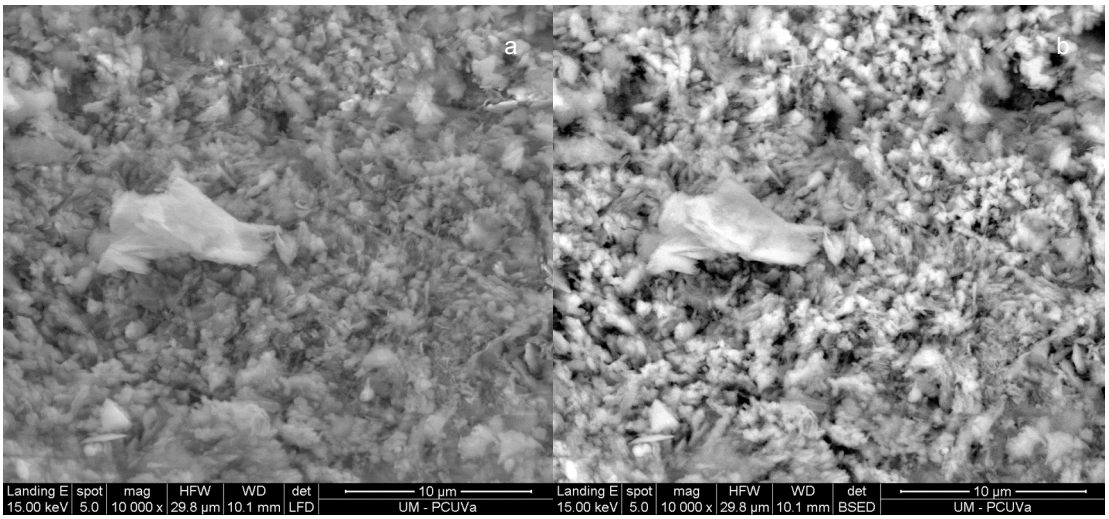


Figura 73.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x10000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x10000) eletrões retrodifundidos.

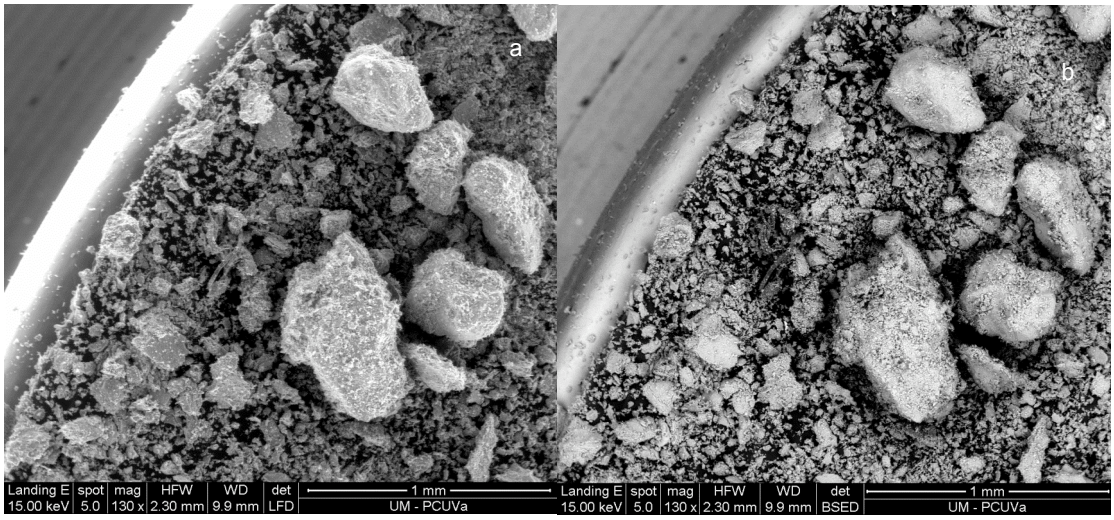


Figura 74. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x130) - eletrões secundários (b) Ampliação (x130) eletrões retrodifundidos.

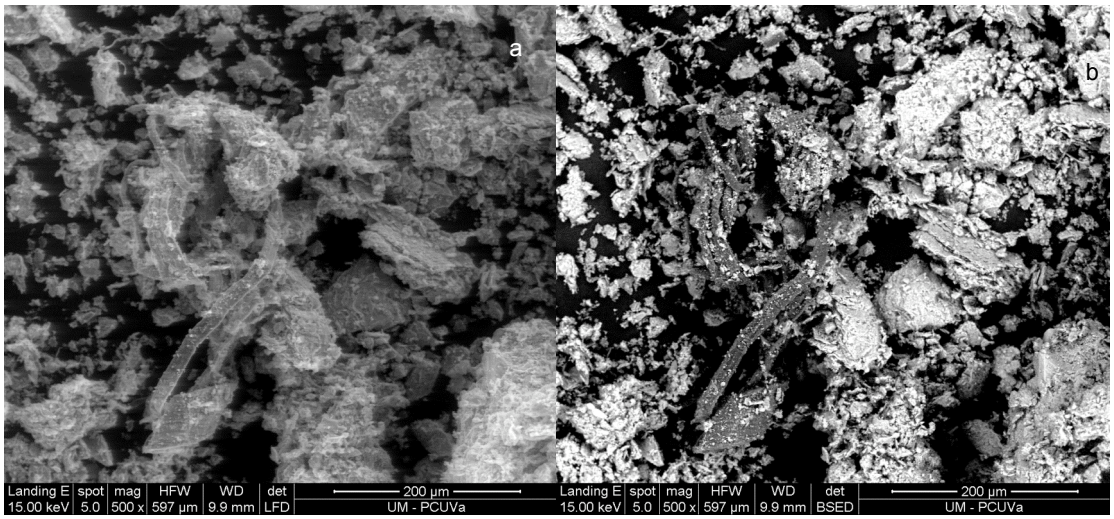


Figura 74.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x130) - eletrões secundários (b) Ampliação (x130) eletrões retrodifundidos.

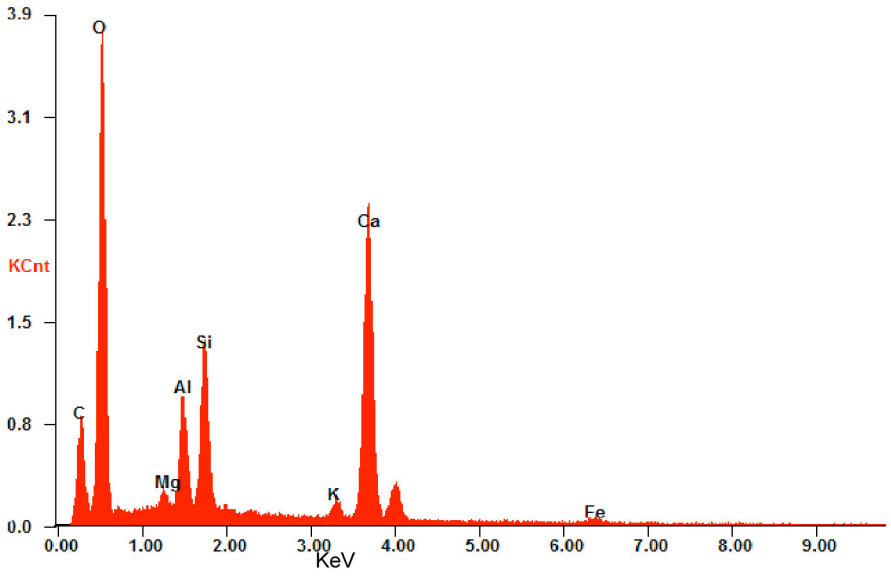


Figura 75. Espectro obtido por raios-X para a partícula da figura 74.1.

Considerando o conteúdo orgânico presente na amostra, foram documentadas estruturas, que parecem corresponder a extensões de células da epiderme (tricomas).

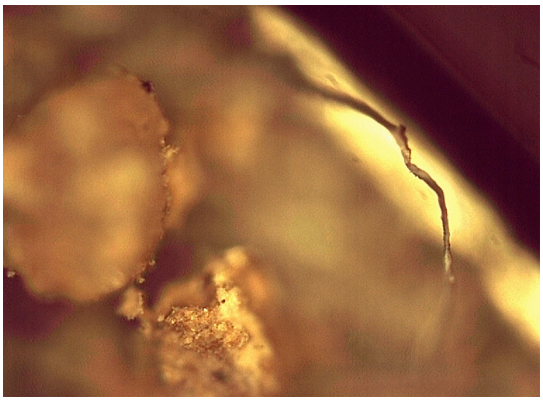


Figura 76. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 690 (obj. (x10) – luz refletida).

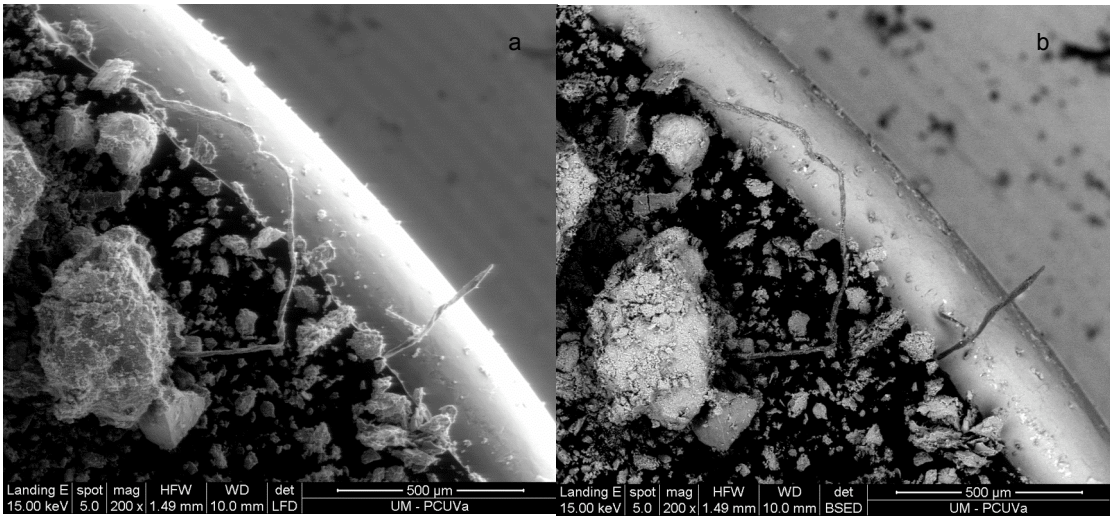


Figura 77. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

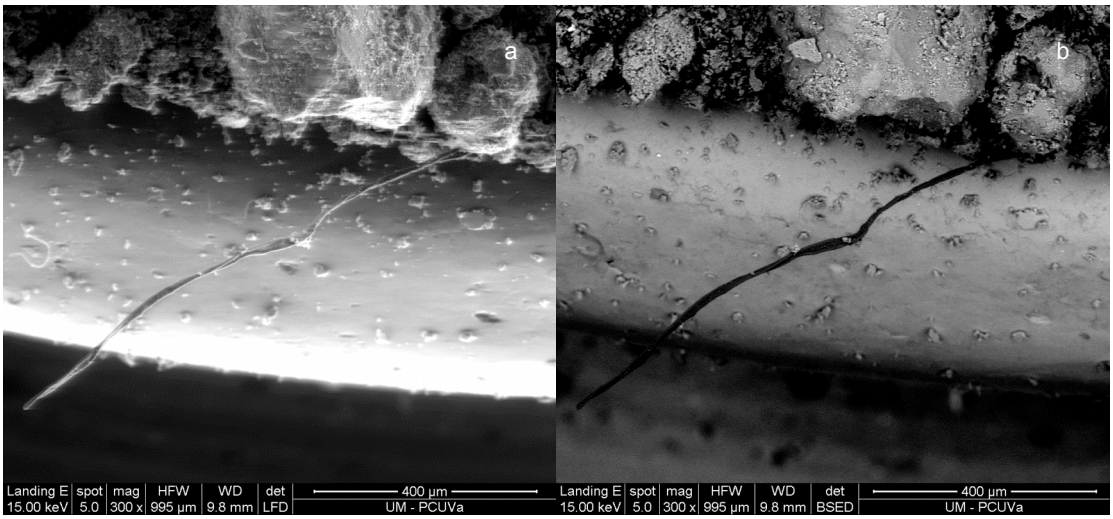


Figura 78. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 690 (a) Ampliação (x300) - eletrões secundários (b) Ampliação (x300) eletrões retrodifundidos.

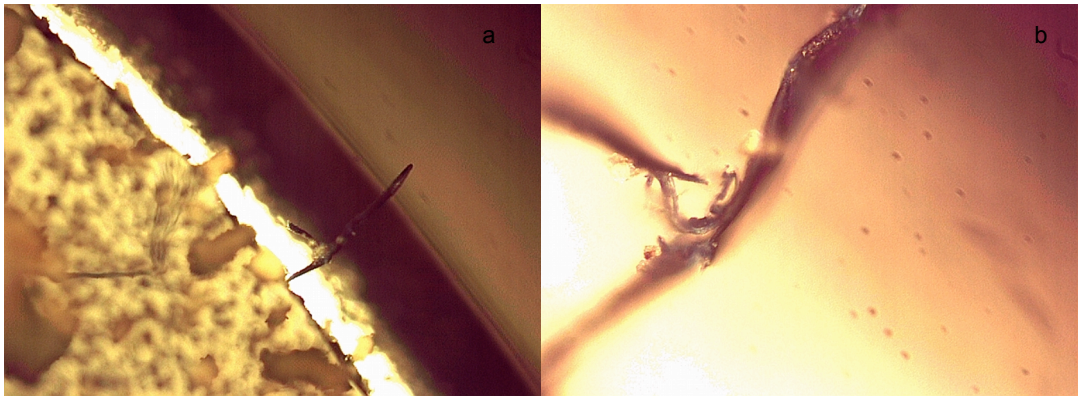


Figura 79. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 690 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x50) – luz refletida.

Vasilha H
Amostra 691

Na sua generalidade, os restos vegetais detetados na amostra, consistem em apêndices das células da epiderme, de caule ou de raíz, que se manifestam numa ampla variedade morfológica, de estados de crescimento e de alteração, como podemos comprovar pelas imagens das Figuras (80 a 92). Estas estruturas oferecem um baixo contraste em observações efectuadas por eletrões retrodifundidos, atribuído à sua natureza orgânica, e normalmente estão cobertas por resíduos de composição aluminossilicatada.

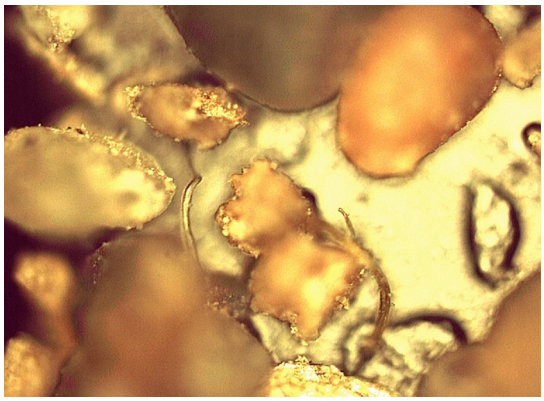


Figura 80. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (obj. (x10) – luz refletida).

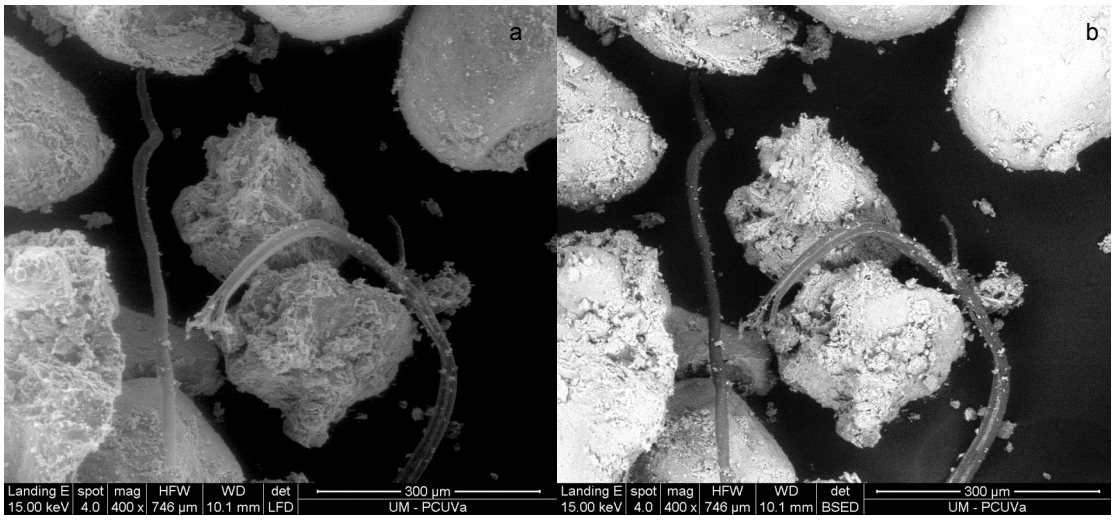


Figura 81. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x400) - eletrões secundários (b) Ampliação (x400) eletrões retrodifundidos.

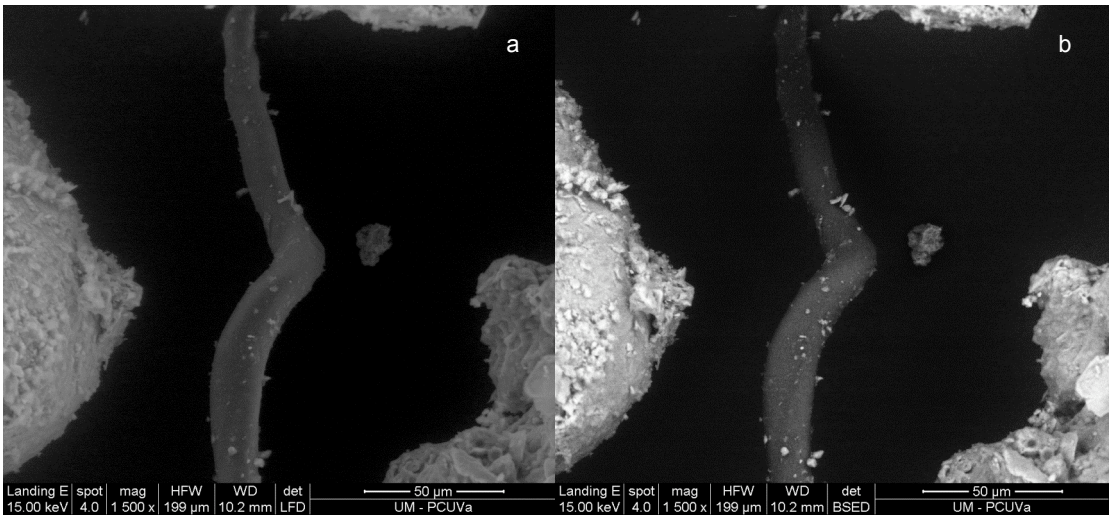


Figura 81.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

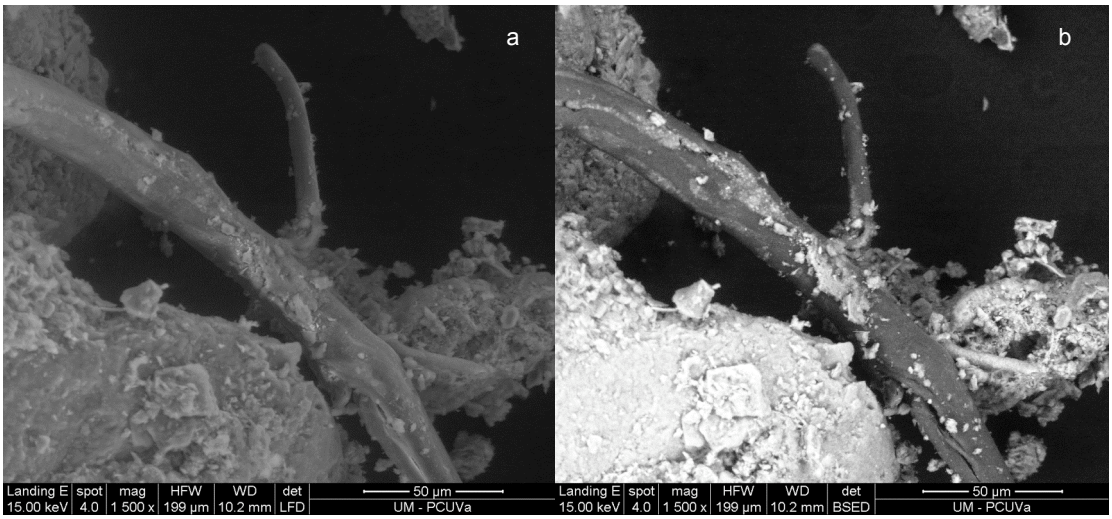


Figura 81.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

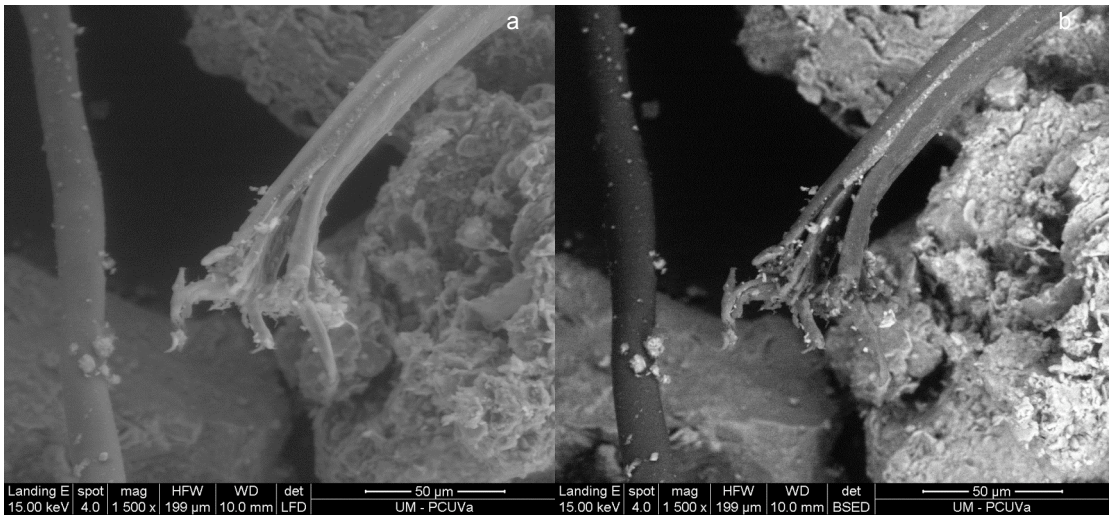


Figura 81.3. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.



Figura 82. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (obj. (x10) – luz refletida).

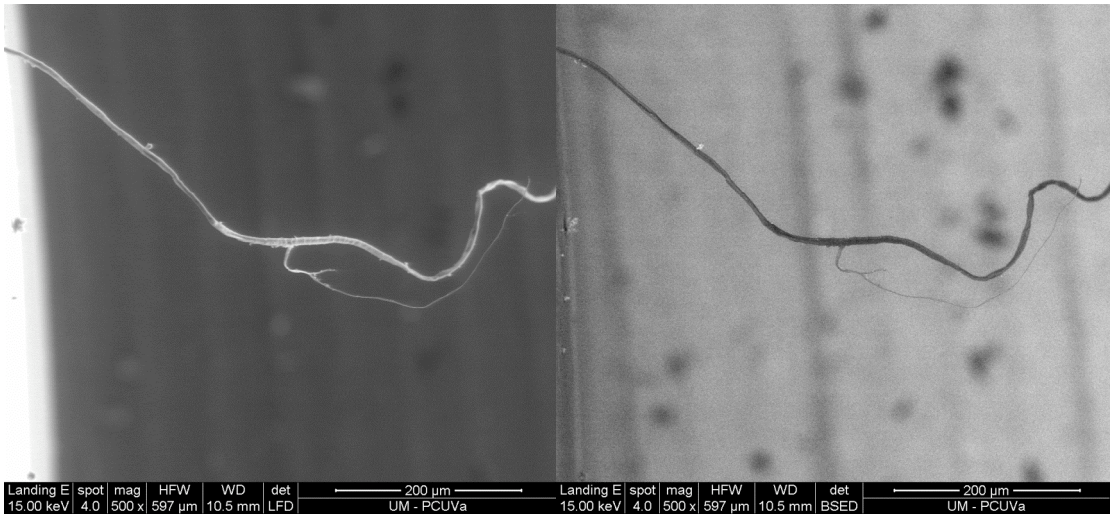


Figura 83. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

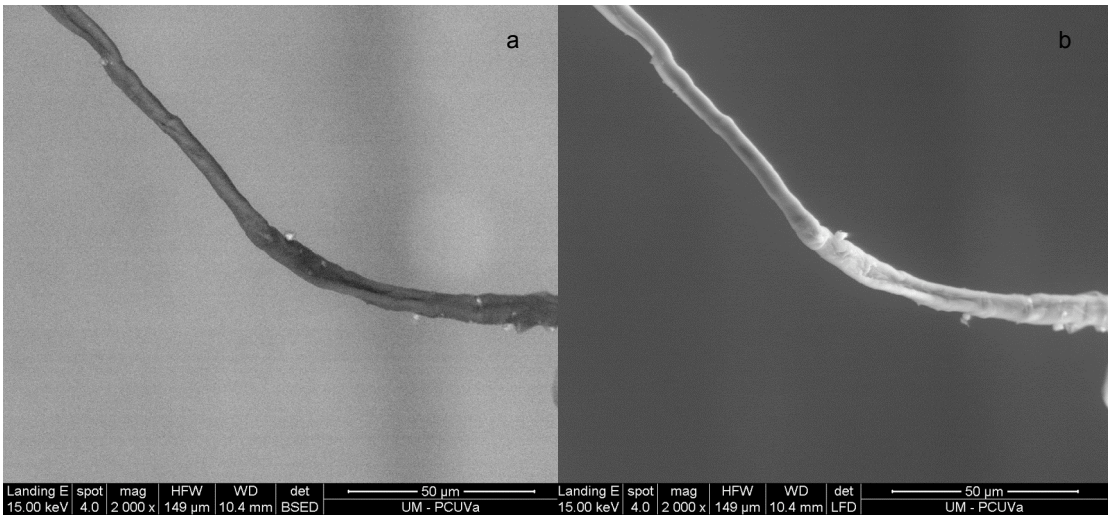


Figura 83.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x2000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

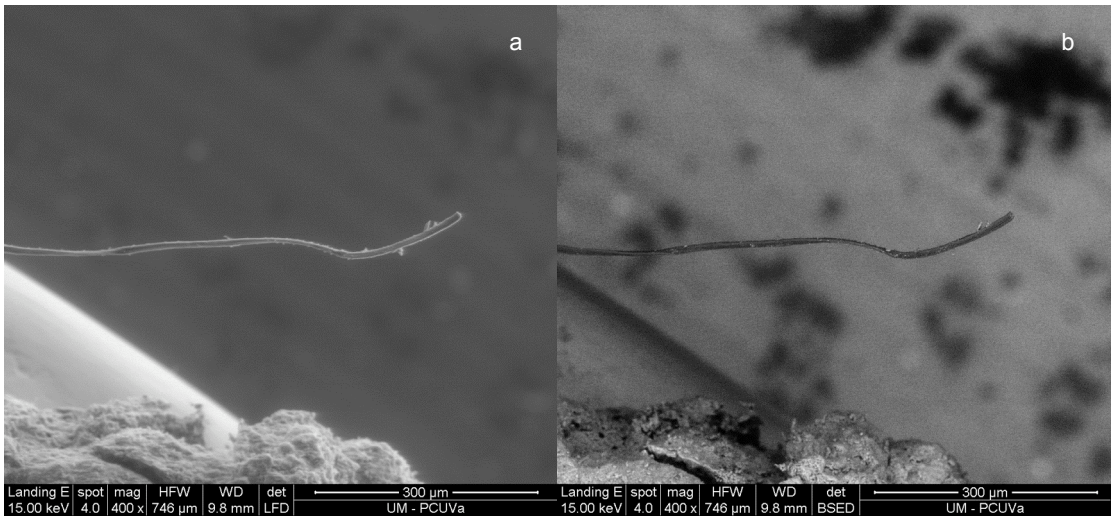


Figura 83.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x5000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x5000) eletrões retrodifundidos.

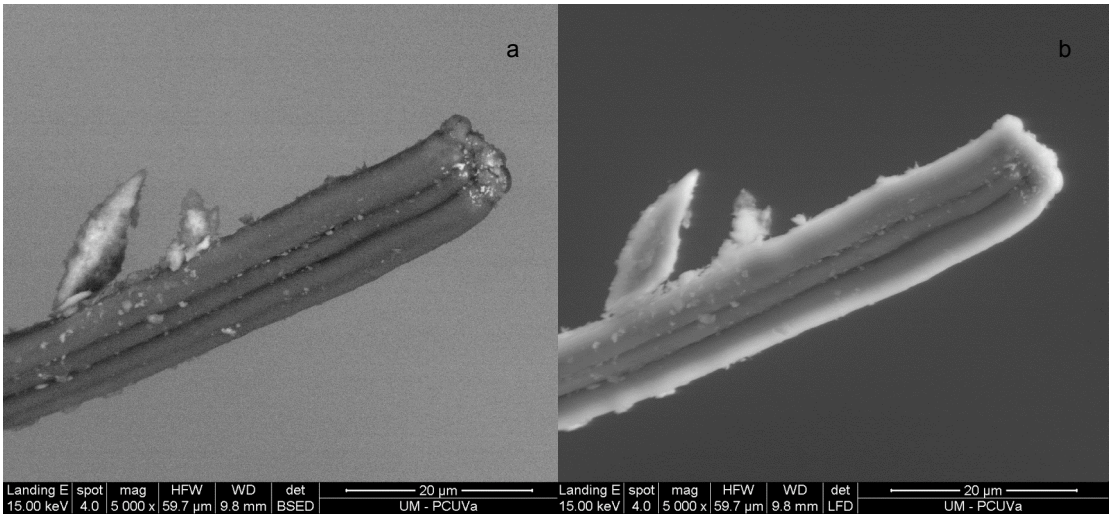


Figura 83.2.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x5000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x5000) eletrões retrodifundidos.

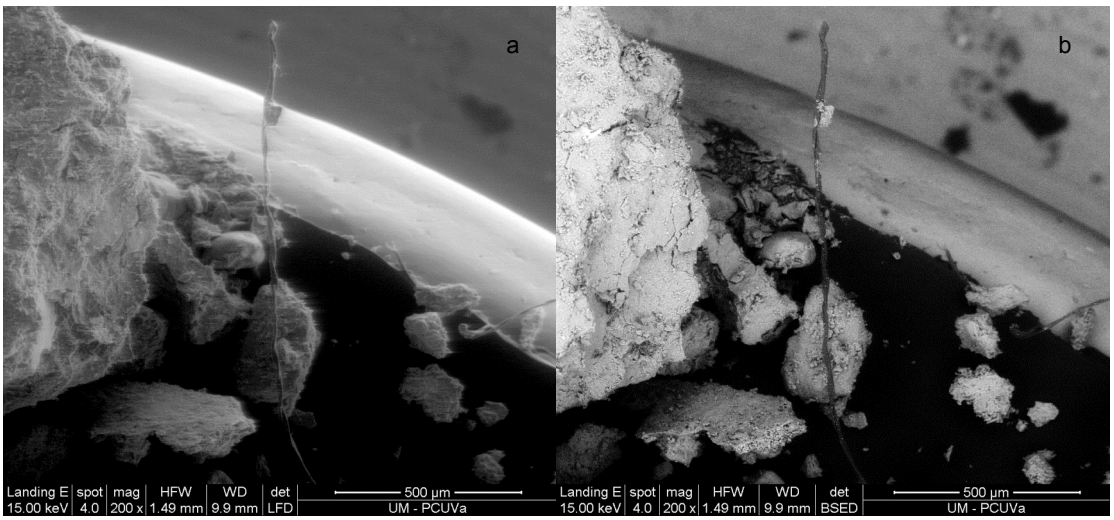


Figura 84. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

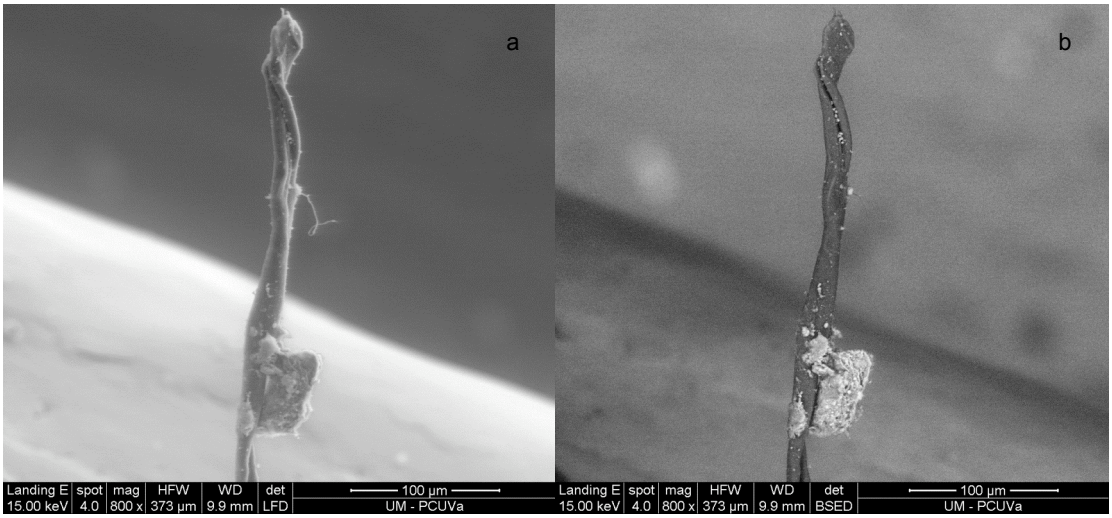


Figura 84.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x800) - eletrões secundários (b) Ampliação (x800) eletrões retrodifundidos.

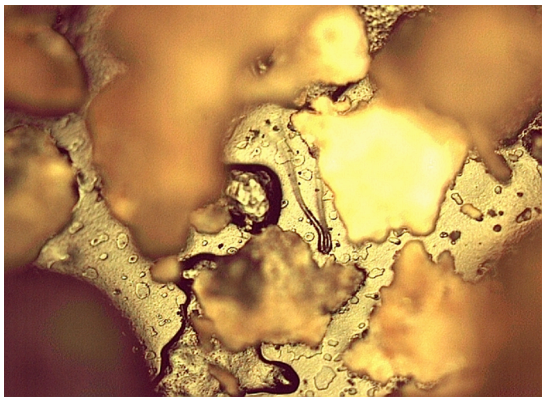


Figura 85. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (obj. (x10) – luz refletida).

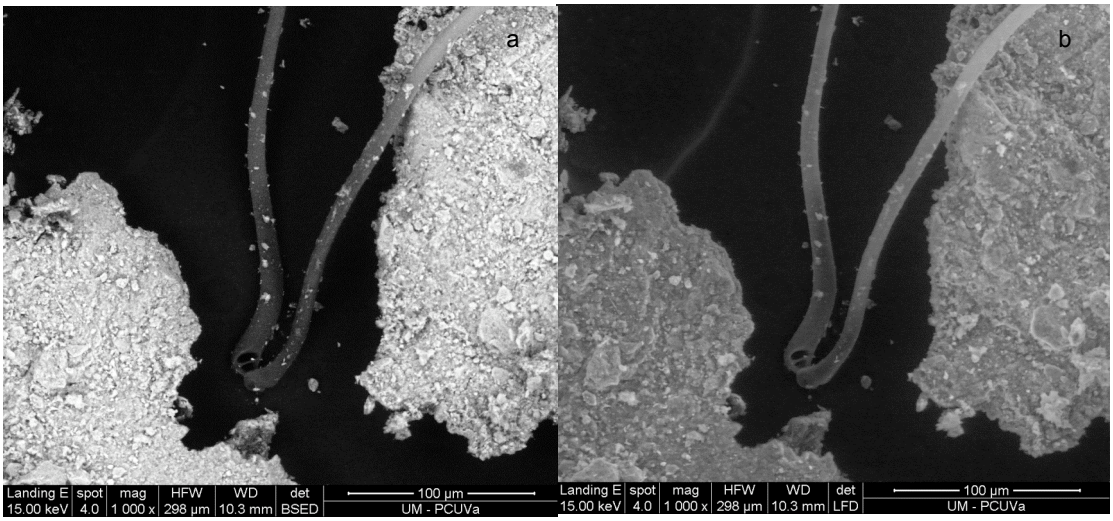


Figura 86. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Em particular, a estrutura ilustrada na imagem da Figura 87, evidencia restos de um tecido vegetal, que parecem ser de tricomas uniseriados pluricelulares, como podemos avaliar pela Figura 88. Em observações de maior ampliação, observaram-se vesículas membranosas, que foram submetidas a uma análise elementar, de onde resultaram índices correspondentes a uma composição aluminossilicatada (Fig. 89). A expressão do elemento alumínio sobressai mais do que seria de esperar, uma vez que a estrutura analisada se encontra no bordo da amostra, e portanto também está representada a composição do suporte da amostra.



Figura 87. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (obj. (x10) – luz refletida).

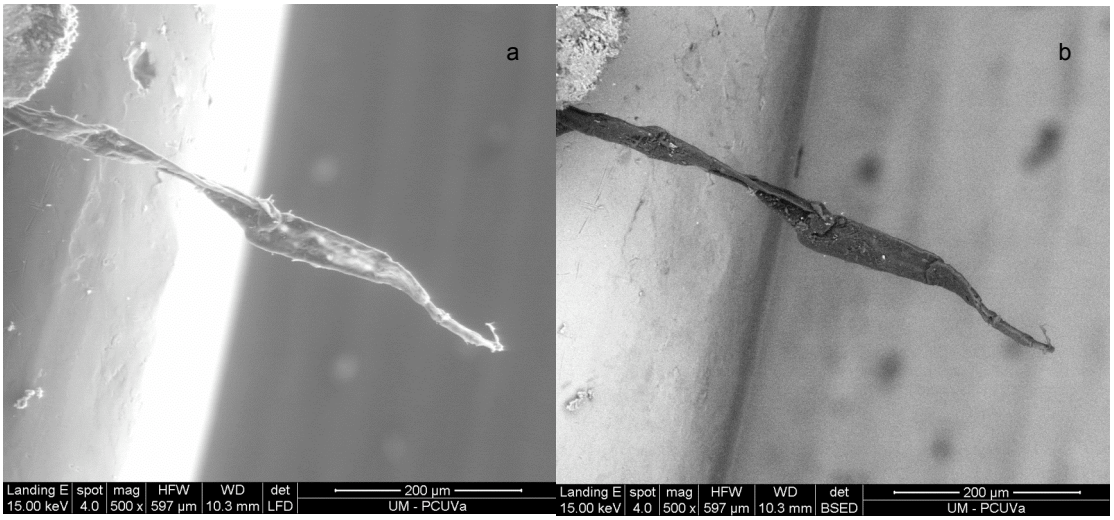


Figura 88. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

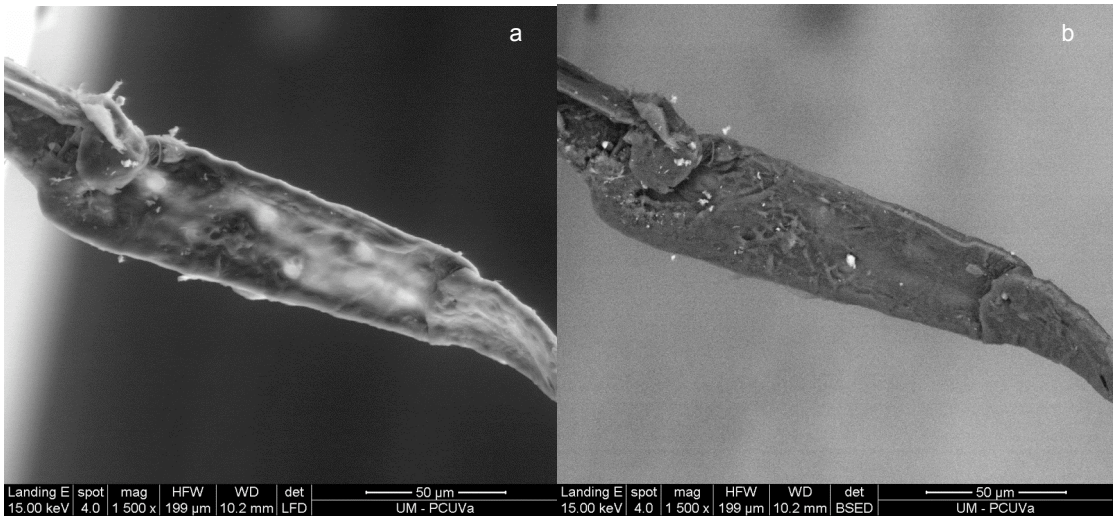


Figura 88.1.Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

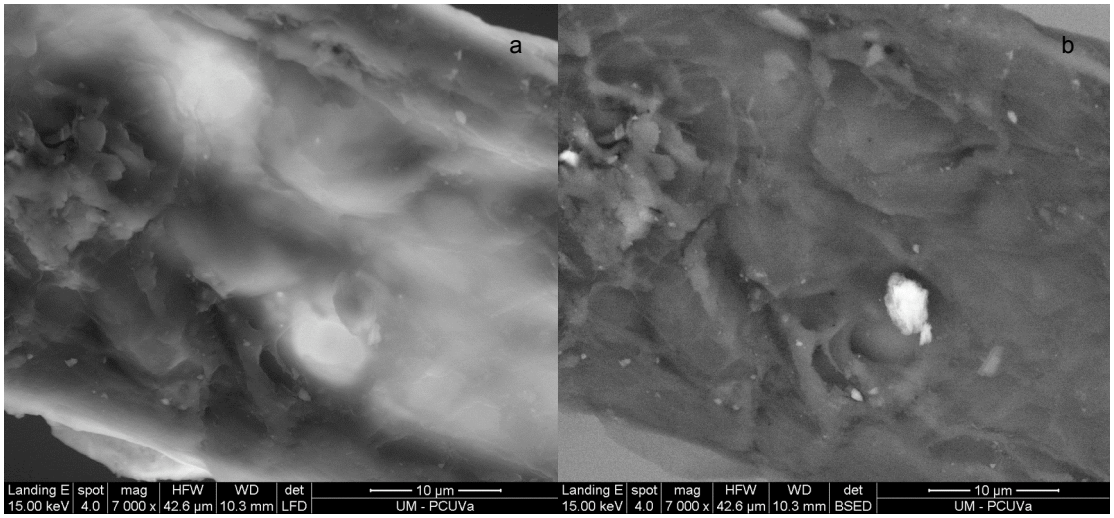


Figura 88.1.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x7000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x7000) eletrões retrodifundidos.

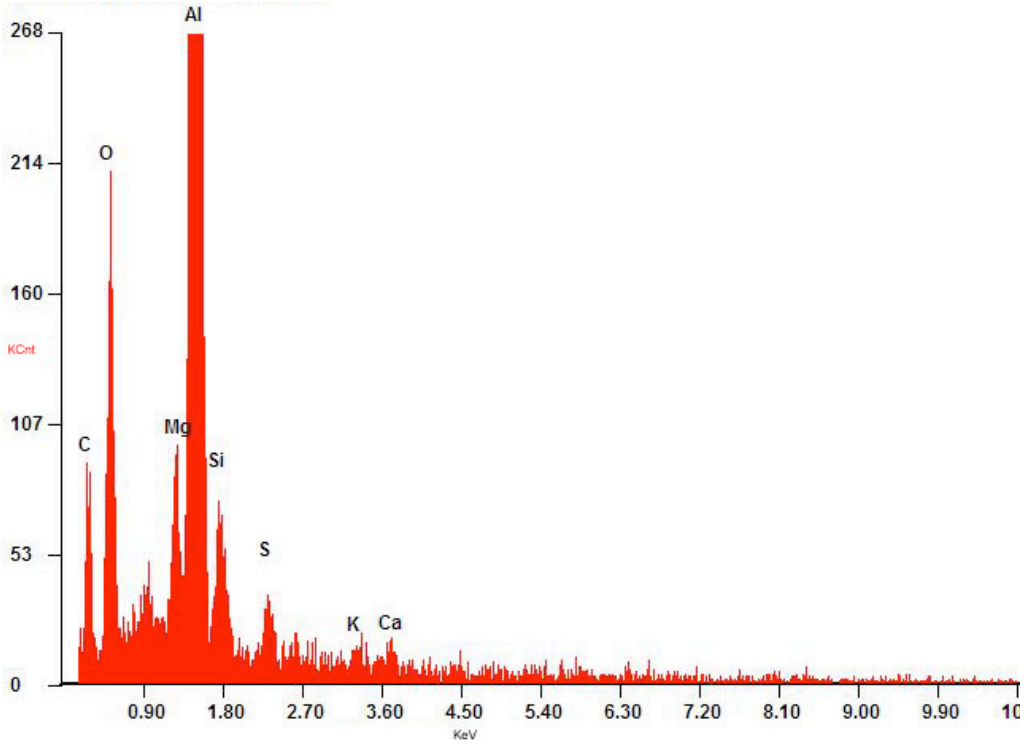


Figura 89. Espectro obtido por raios-X para a partícula da figura 88.1.2.

Tal como foi mencionado para amostras anteriores, observou-se um grão de argila com vestígios de uma ligação de cobre, níquel e zinco, (Figs. 90 a 92).

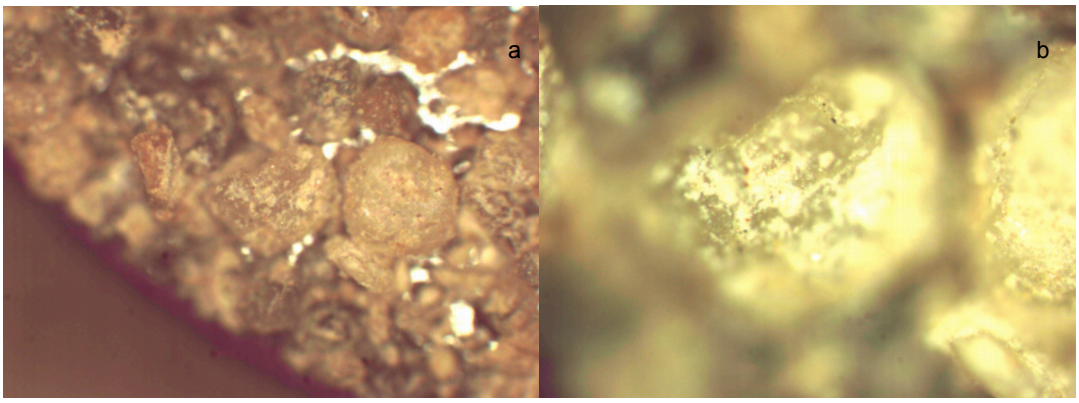


Figura 90. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (a) obj. (x4) – luz refletida (b) obj. (x10) – luz refletida.

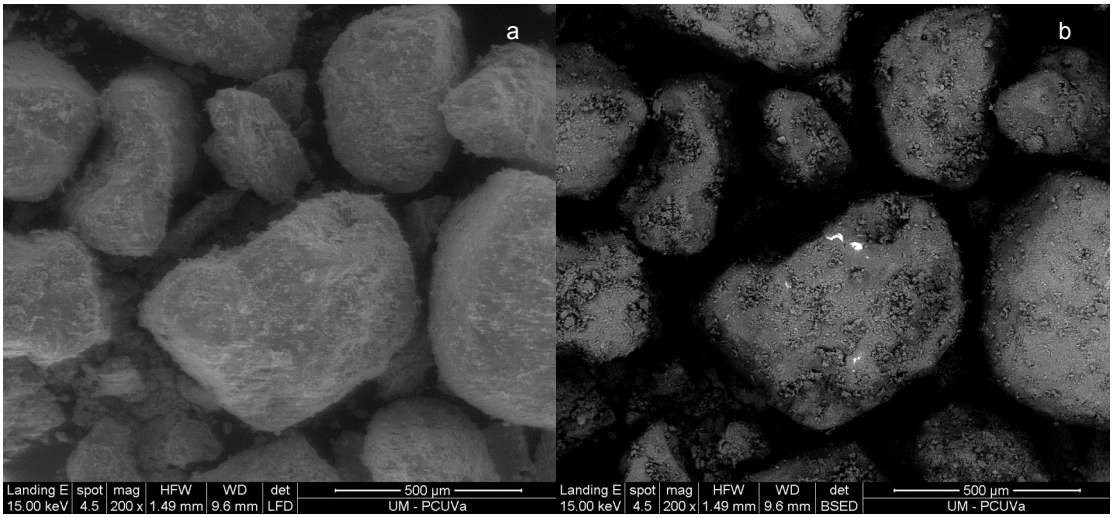


Figura 91. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

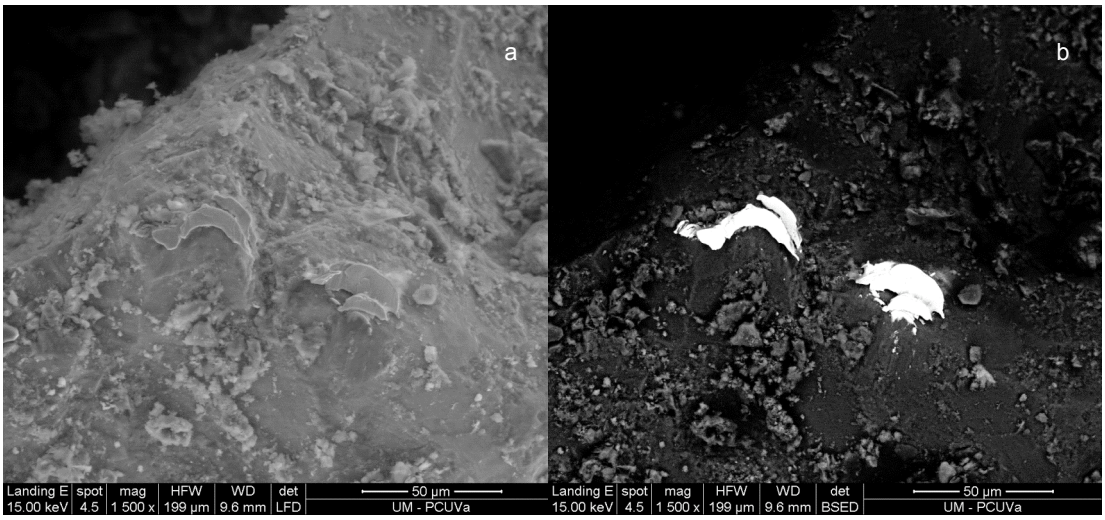


Figura 91.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 691 (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

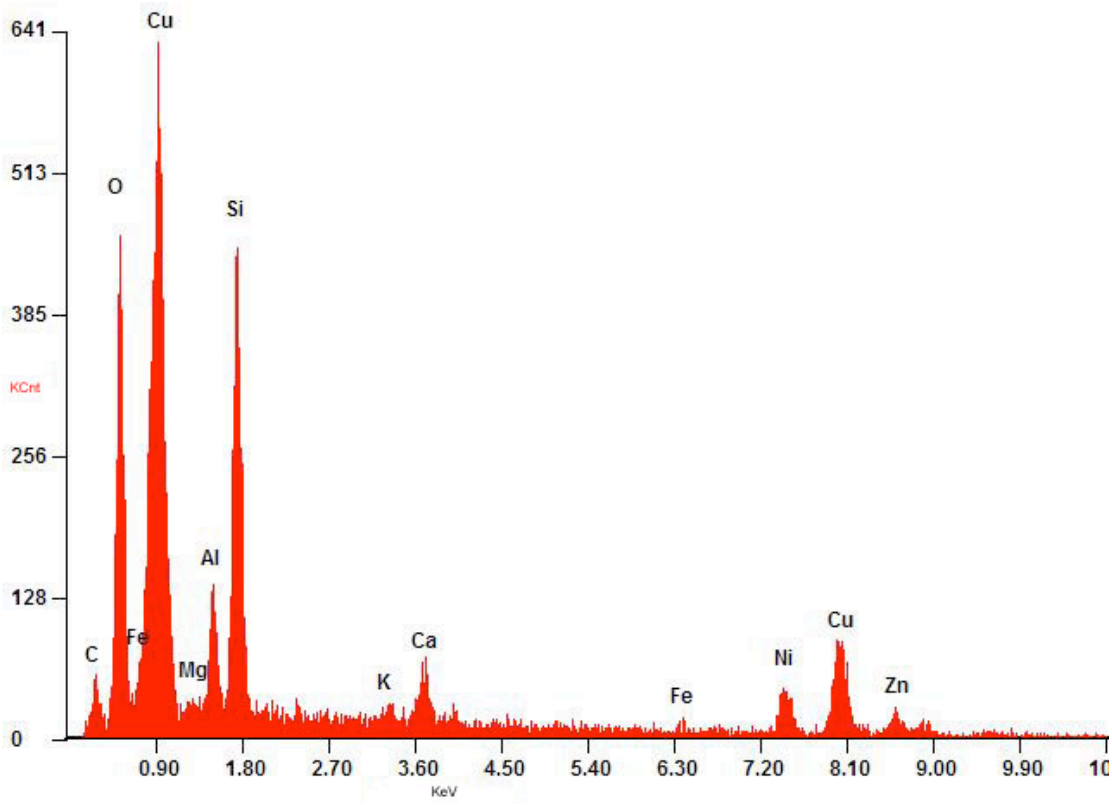


Figura 92. Espectro obtido por raios-X para a partícula da figura 91.1.

As observações ao microscopio ótico, utilizando luz ultravioleta, conduziram à observação de material orgânico. Se atendermos ao aspecto superficial da estrutura, e comparativamente com outras estruturas similares já analisadas, podemos dizer que se trata de um tipo de molde de uma fibra vegetal (Fig. 93).

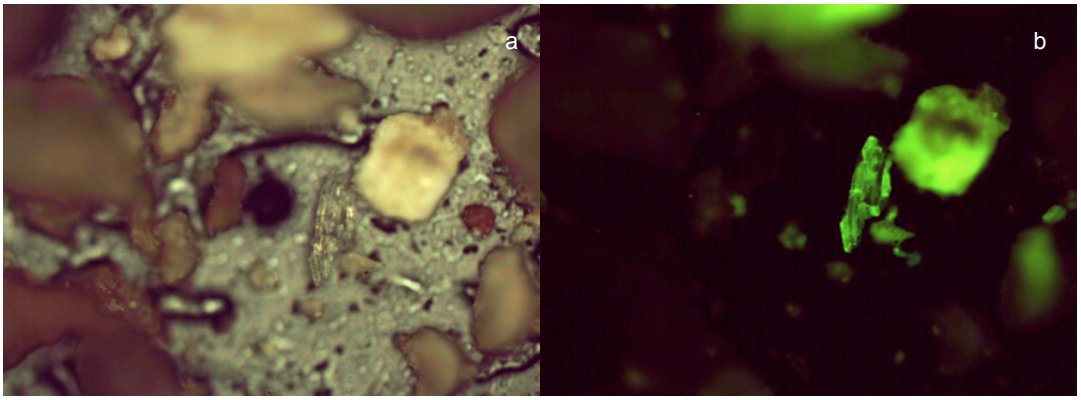


Figura 93. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 691 (a) obj. (x10) – luz refletida (b) obj. (x10) – luz ultravioleta.

5.3 Túmulo 153
Vasilha cerâmica BG.
Amostras 555a e 555b

Observações realizadas à lupa binocular revelaram que as amostras 555a e 555b, são constituídas por partículas minerais de forma e dimensão variáveis, embora se apresentem com um aspecto mineralógico semelhante juntamente com alguma matéria orgânica (Figs. 94 e 95). Na amostra 555a (Fig.98), surgem, com maior representatividade, grãos sub-angulares de baixa esfericidade, entre grãos muito angulares de elevada esfericidade e grãos rolados de baixa esfericidade. Já na amostra 555b, predominam os grãos sub-rolados de elevada esfericidade, verificando-se igualmente distribuidos, grãos sub-angulares de baixa esfericidade e grãos rolados de baixa esfericidade (Fig.99).

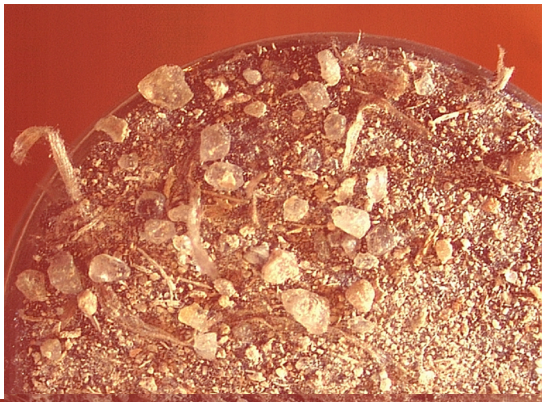


Figura 94. Aspeto geral da Amostra 555a.



Figura 95. Aspeto geral da Amostra 555b.

A observação ao microscópio ótico, complementada com estudos ao microscópio eletrónico de varrimento (SEM), permitiu a caracterização do conteúdo orgânico presente nas amostras 555a e 555b, de que é exemplo a seguinte estrutura (Fig. 96).

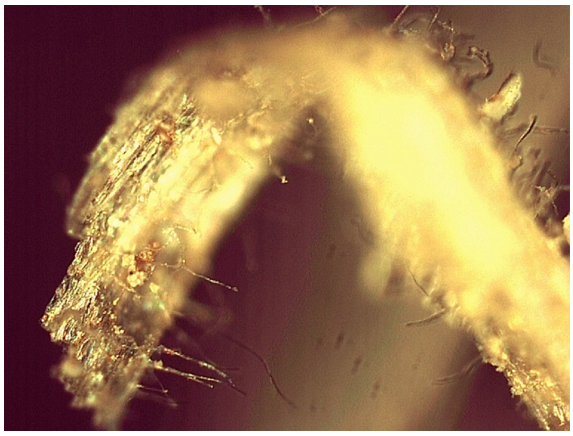


Figura 96. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 555a (obj.(x10) - luz refletida).

A partir da Figura 96, é possível identificar uma estrutura vegetal, que apesar de não ser possível a sua associação a um órgão específico da planta, poderá ser um conjunto de células de suporte (fibras) ou um tricoma pluricelular e pluriestratificado que resistiu à deterioração.

A observação com mais pormenor do ponto de vista morfológico e composicional, através da microscopia electrónica, e recurso à análise por raios-X, confirma a presença de uma fibra vegetal (Fig. 97). Pelos resultados da composição elementar obtidos pelo espectro da Figura 98, verificam-se teores elevados em carbono, atribuídos à origem orgânica da estrutura analisada. Ainda neste espetro, surgem também picos de oxigénio, alumínio e silício, relacionados com a cobertura argilosa que cobre toda a amostra e que naturalmente se vão manifestar frequentemente.

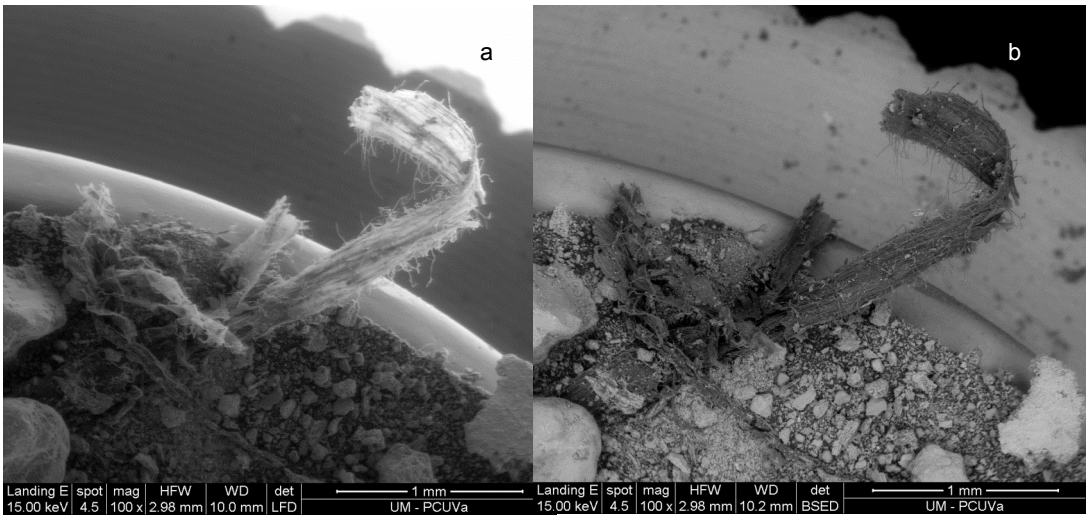


Figura 97. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x100) - eletrões secundários (b) Ampliação (x100) eletrões retrodifundidos.

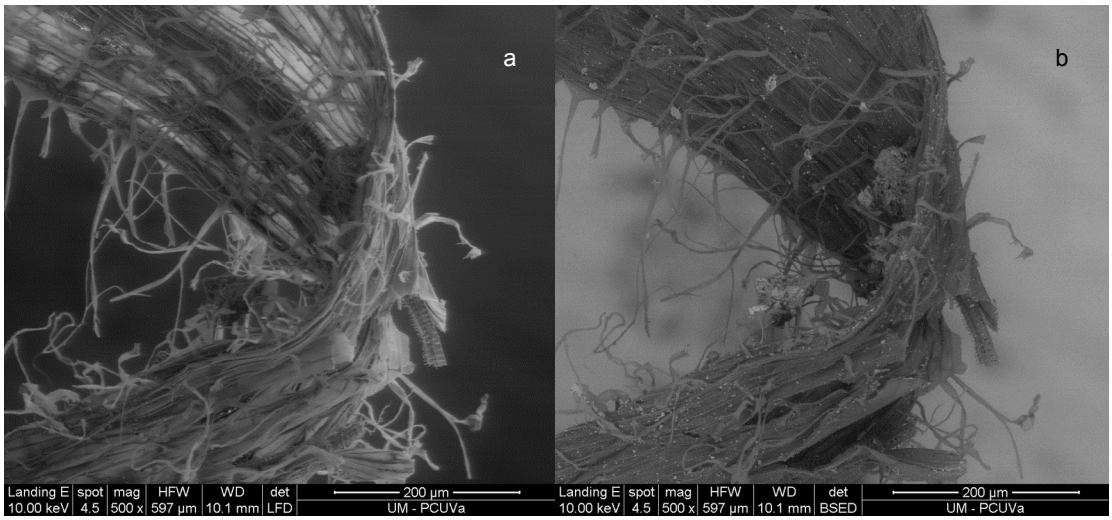


Figura 97.1 Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

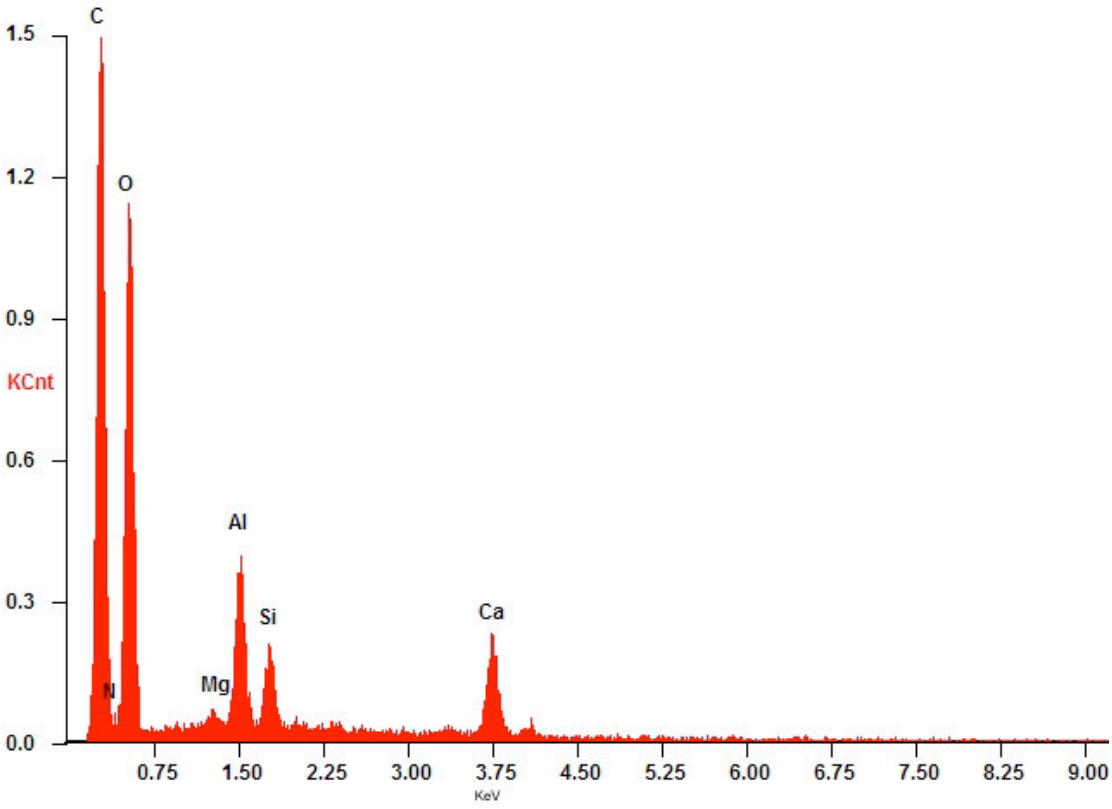


Figura 98. Espetro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 97.1.

Tal como no primeiro exemplo enunciado, foram identificados nesta mesma amostra, vários vestígios de tricomas, embora de outros tipos como uniestratificados, pluricelulares, que exibem formas distintas, como podemos verificar pelas imagens que se seguem (Figs. 99 a 110).

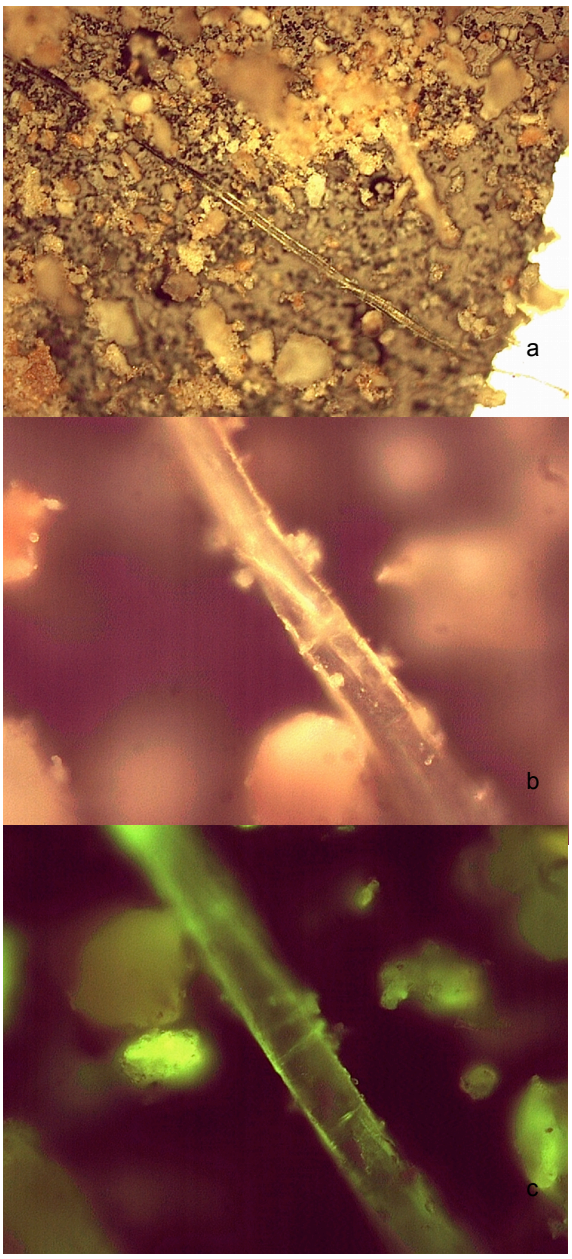


Figura 99. Imagem de Microscopía Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

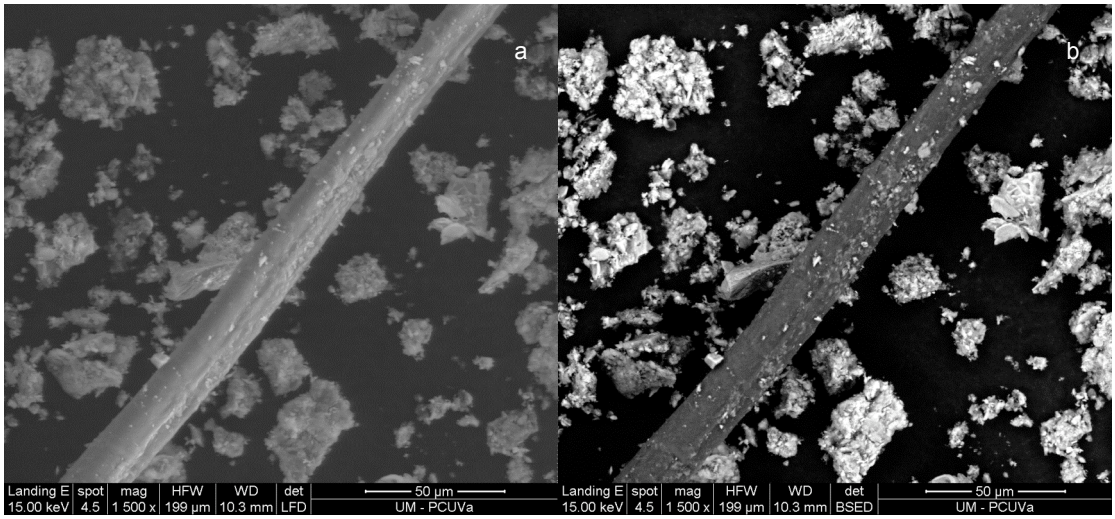


Figura 100. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 555a (a) Ampliação (x1500) eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

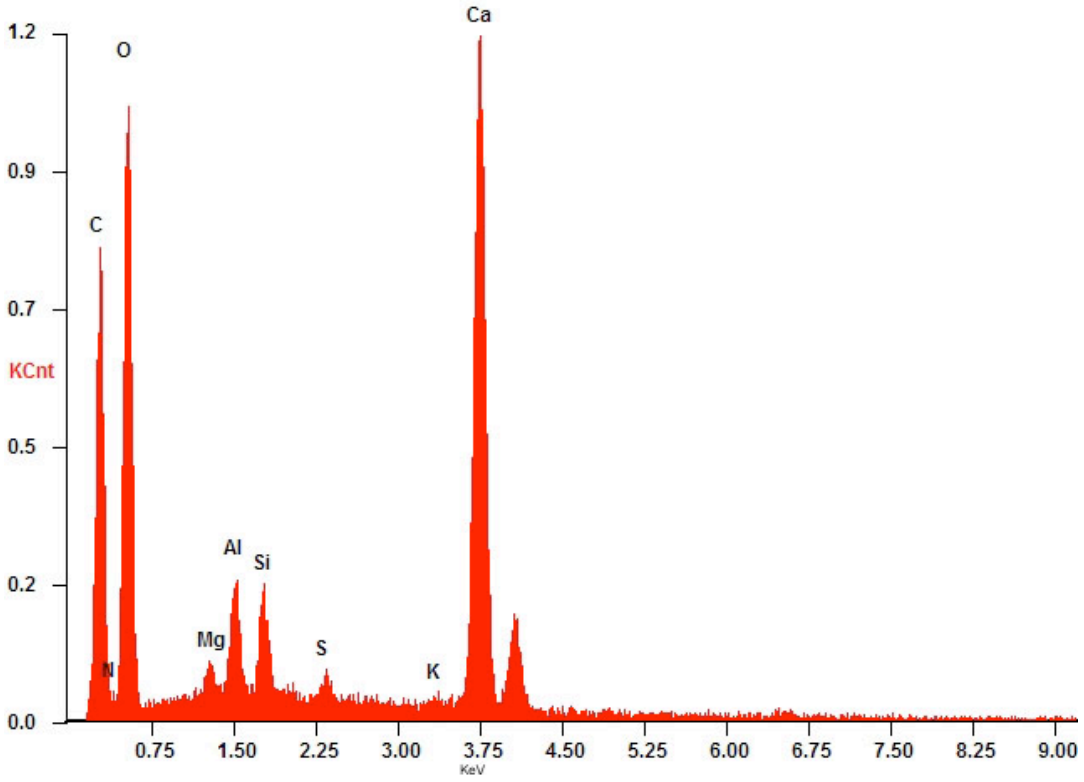


Figura 101. Espetro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 100.

A interpretação conjunta das técnicas supra mencionadas, considerando a Figura 100, detectada por SEM e a leitura microanalítica do espetro da Figura 101, permite a identificação de mais fibra de suporte vegetal, coberta por resíduos aluminossilicatados.

As fotografias e as imagens, a seguir apresentadas (Figs. 102 a 110), documentam mais exemplos de fibras vegetais semelhantes às identificadas na amostra 555a, nas quais é possível reconhecer a diversidade de aspectos morfológicos e estruturais com que podem ocorrer e como podem persistir ao longo do tempo.

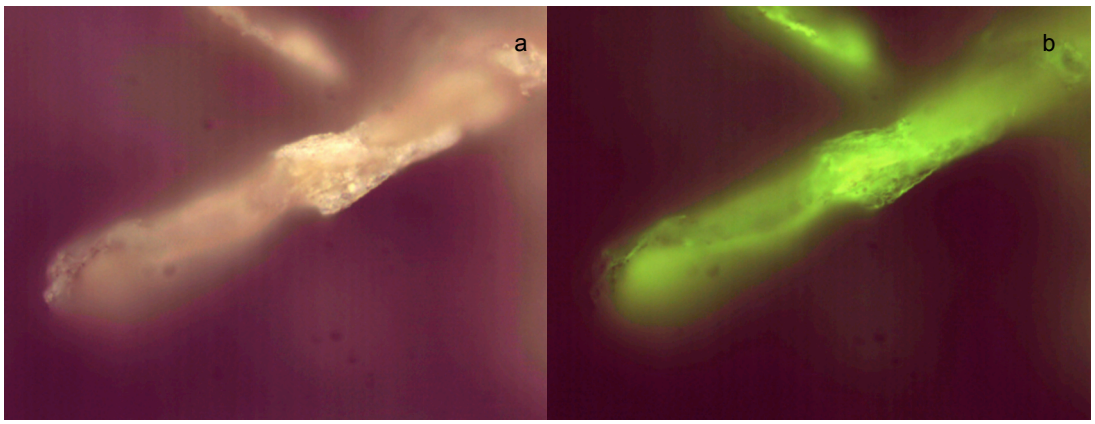


Figura 102. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x50) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

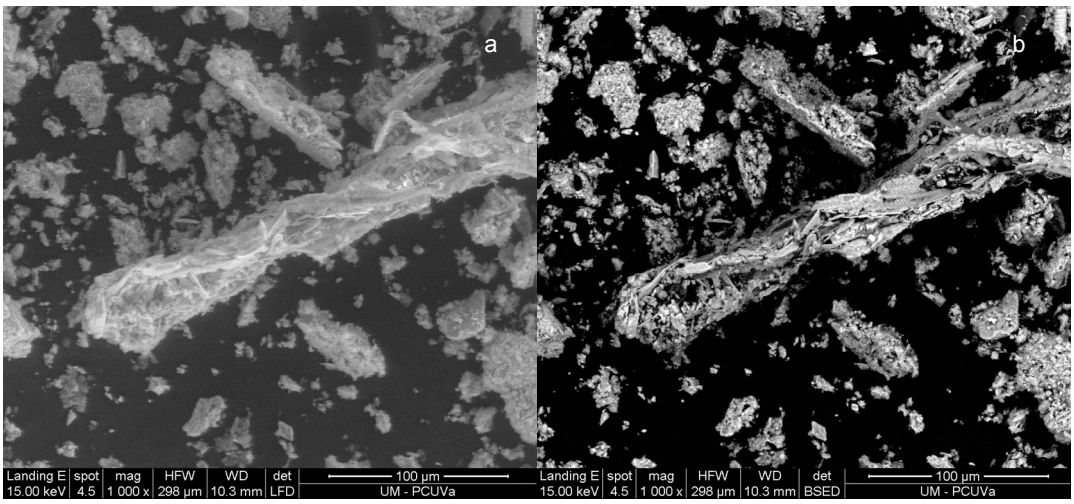


Figura 103. Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtidas na amostra 555a (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.



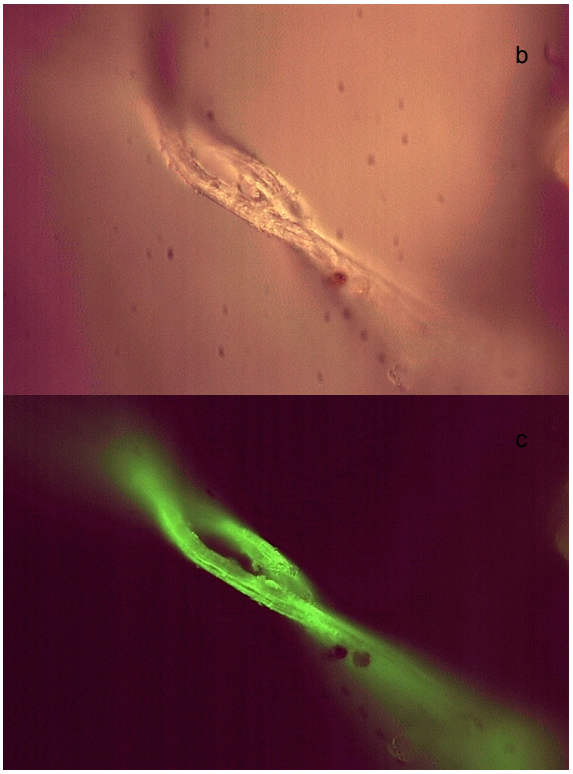


Figura 104. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

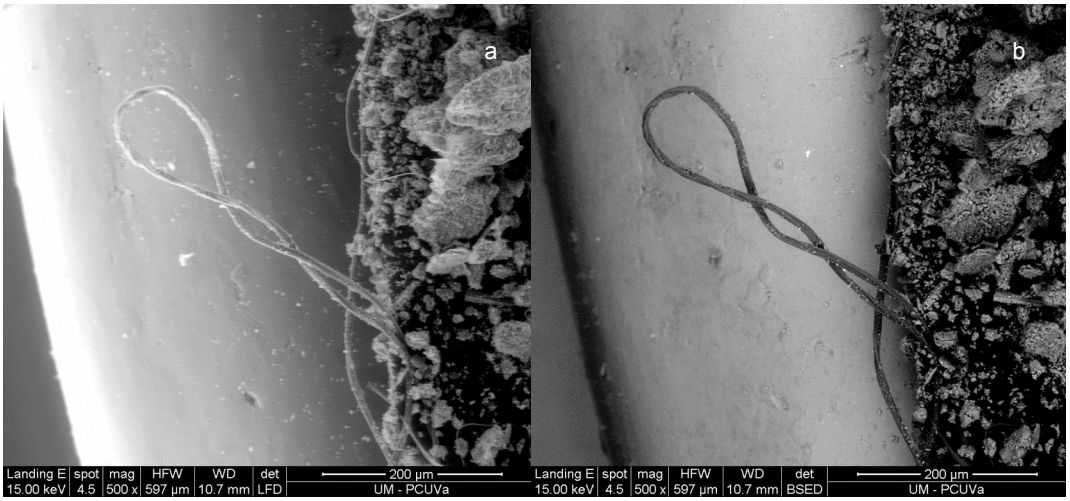


Figura 105. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

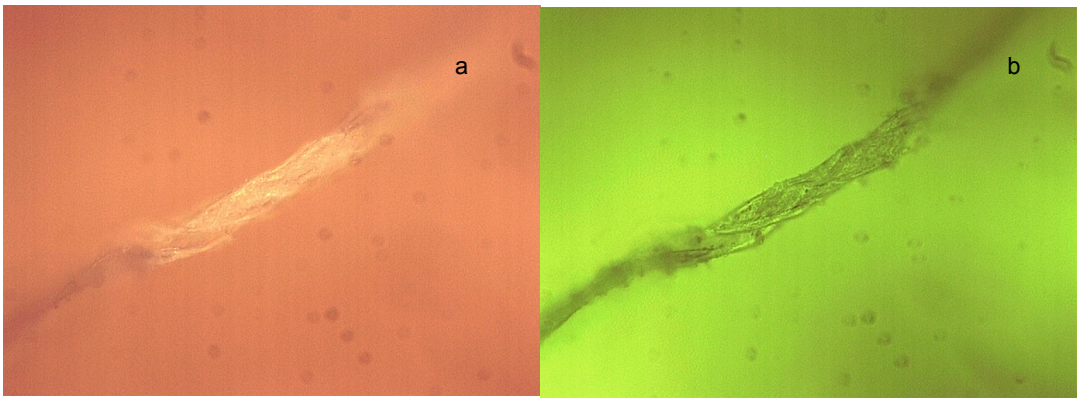


Figura 106. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x50) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

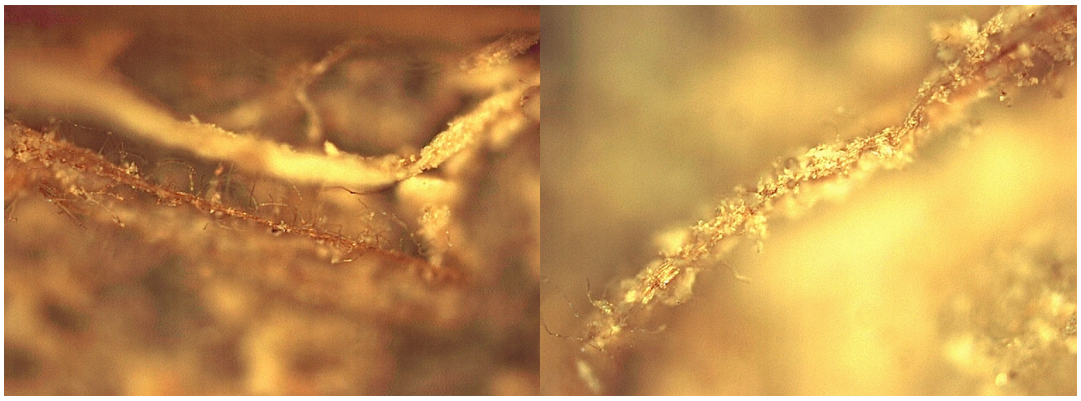


Figura 107. Imagens de Microscopia Ótica obtidas na amostra 555a (ampliação (x10) – luz refletida).

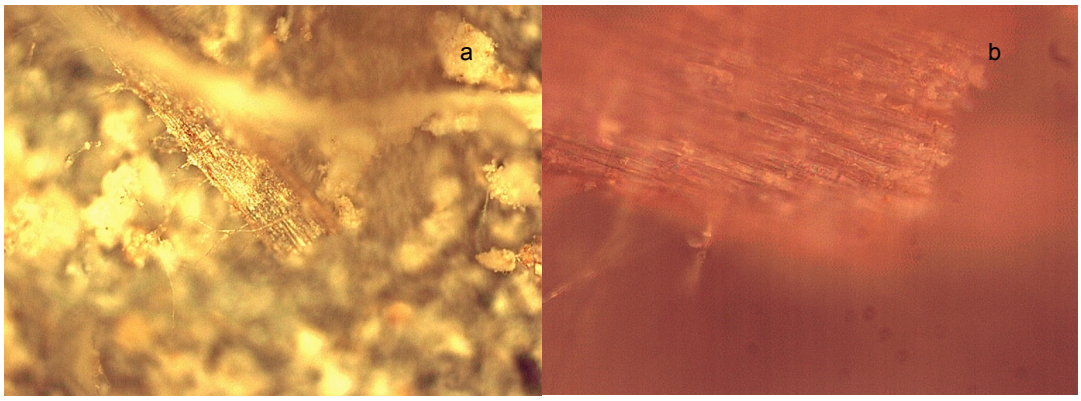


Figura 108. Imagens de Microscopia Ótica obtidas na amostra 555a (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida.

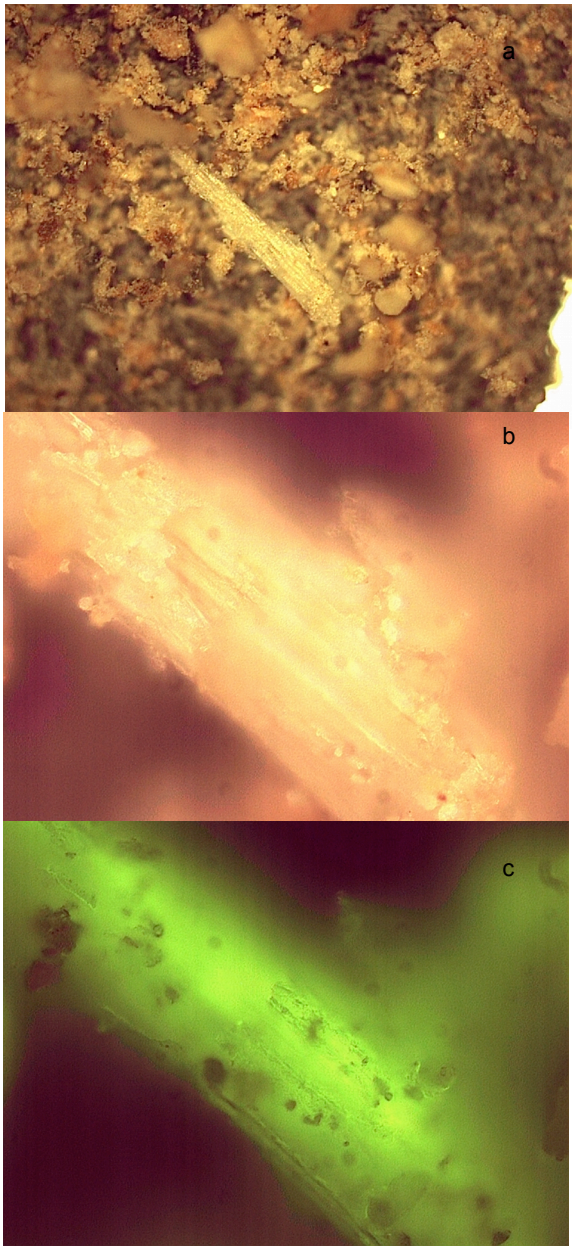


Figura 109. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Será importante referir que os únicos tecidos possíveis de reconhecer são de facto as paredes epidérmicas quando lenhificadas, e as fibras que se mantiveram conservadas. A lenhina por ser autofluorescente, em observações por microscopía ótica com utilização de luz ultravioleta, conduz a uma maior percepção da sua morfologia, como podemos verificar pelos resultados obtidos no caso das figuras (106 a 109). Também se tornam evidentes outras particularidades, como a existência de perfurações nos elementos de vaso. Estas células de tecido condutor possuem também as suas paredes lenhificadas.

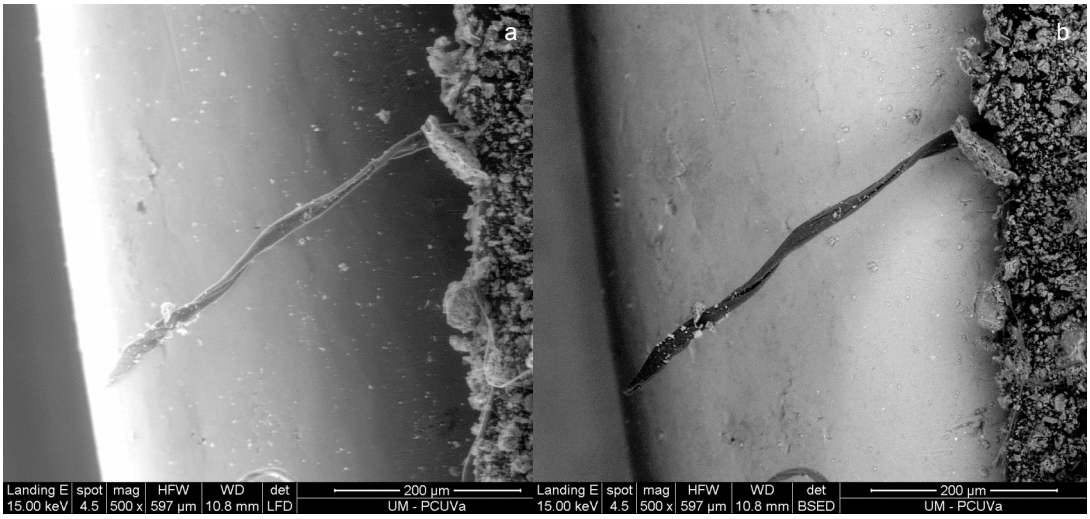
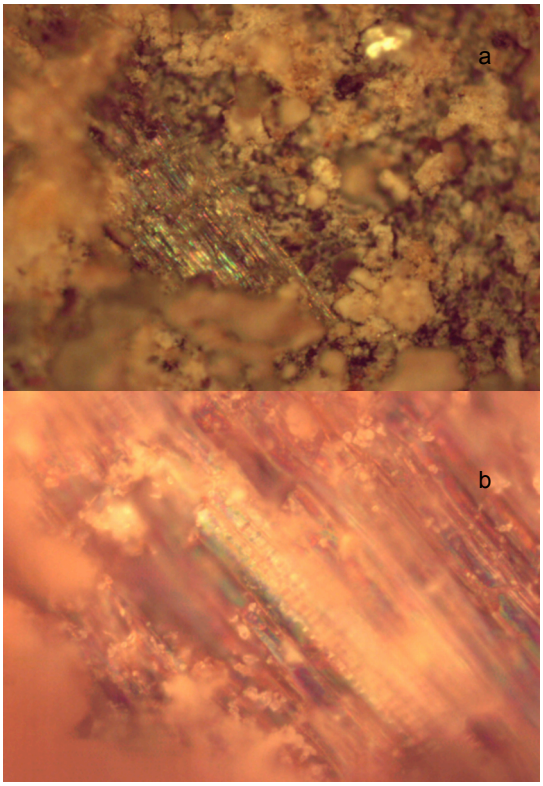


Figura 110. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Atendendo ao exemplo que se segue, de acordo com a Figura 111, dentro da mesma secção de observação, há duas considerações a mencionar, matriz envolvente da amostra constitui um *char* com evidências de um processo de carbonização, que de acordo com a literatura (Mínguez e Carnicero, 2010), poderá ser associado aos incêndios recorrentes em território Vacceo, como consequência da utilização do fogo em produções massivas de objectos cerâmicos.



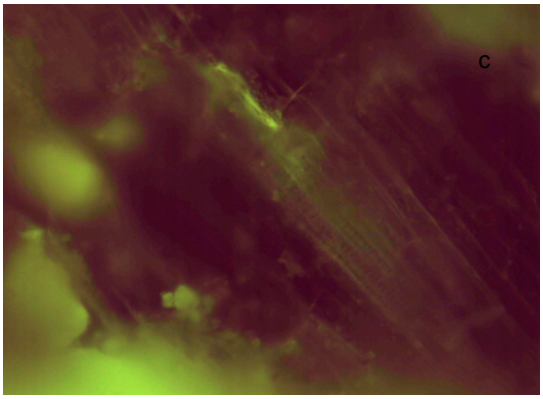


Figura 111. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Por outro lado, é possível ainda identificar, com mais pormenor na Figura 111 (b e c), elementos de vaso pertencentes a plantas superiores – Angiospérmicas. A estrutura representada trata-se de uma célula condutora de xilema, embora não seja possível qualquer certeza relativamente ao órgão onde se integra, tanto pode se uma célula do caule, como da raiz.

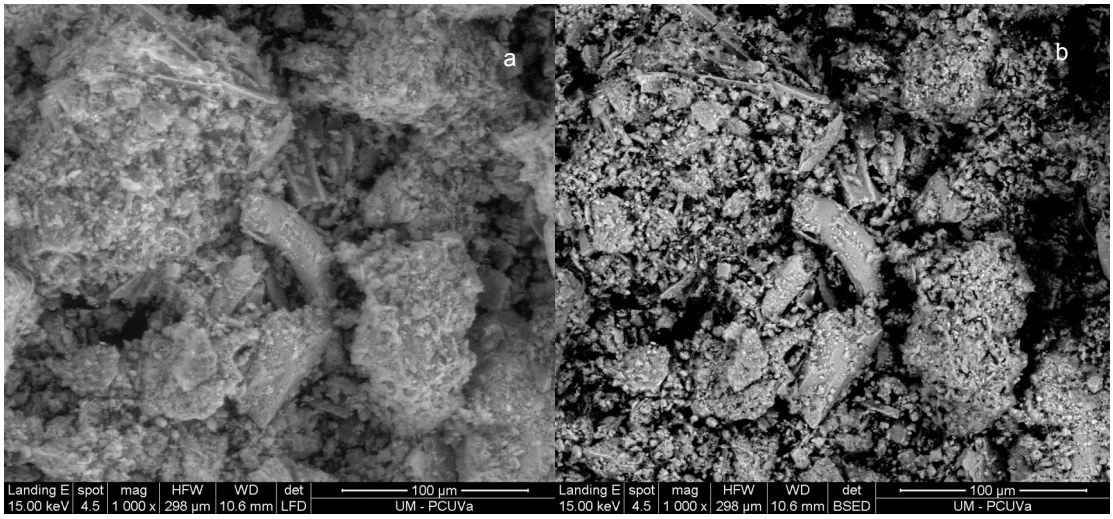


Figura 112. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

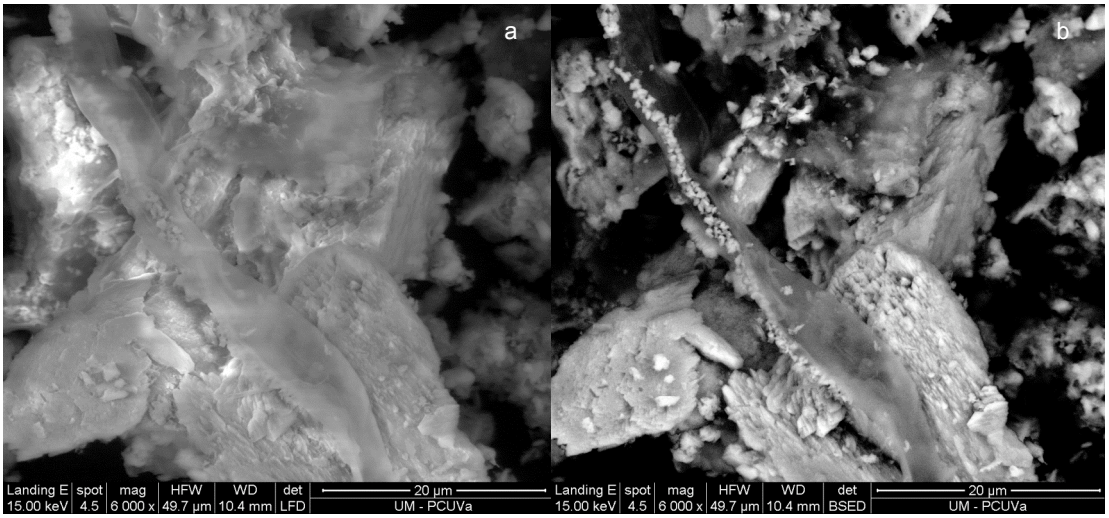


Figura 113. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555a (a) Ampliação (x6000) eletrões secundários (b) Ampliação (x6000) eletrões retrodifundidos.

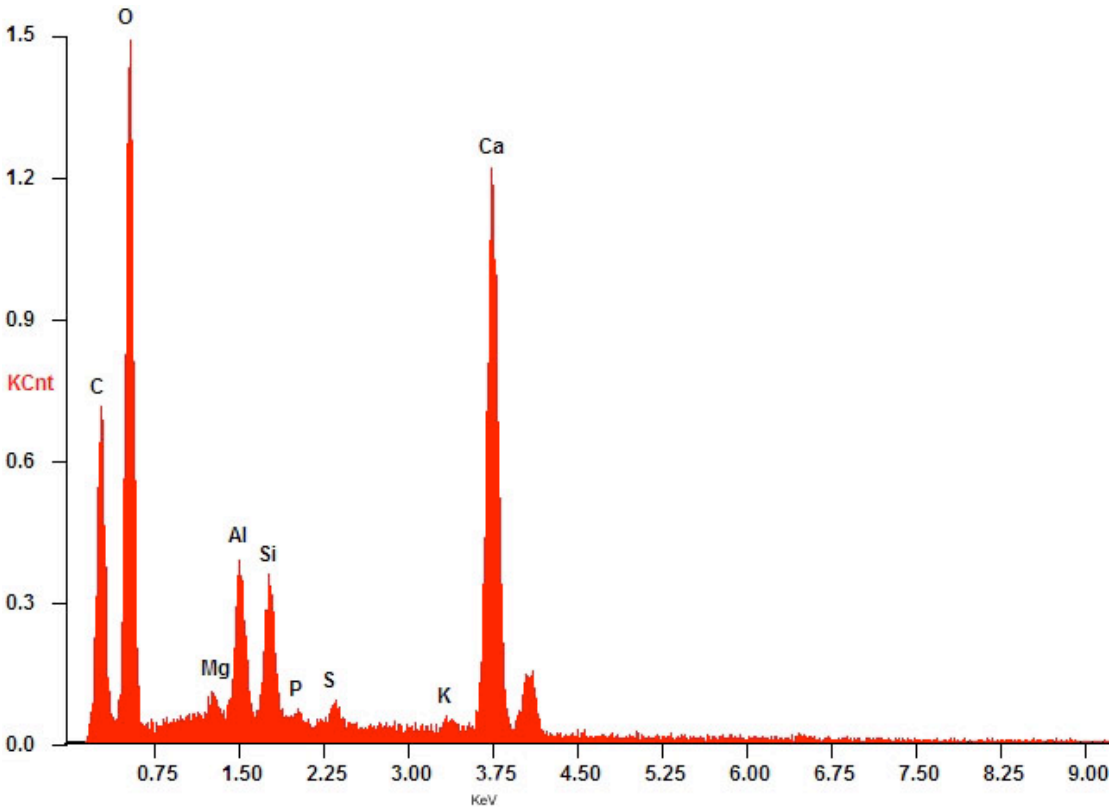


Figura 114. Espetro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 113.

As figuras112 e 113, obtidas por SEM, sugerem uma associação de massas inorgânicas e fibras vegetais. Os valores apresentados pela análise de raios-X na Figura 114, traduzem uma proporção de carbono e cálcio, cujos teores são 30.64% e 11.64%, respectivamente, que em comparação com um espectro padrão, sugere a

presença de um oxalato. A ocorrência de oxalatos de cálcio pode indicar resíduos resultantes da degradação de cerveja.

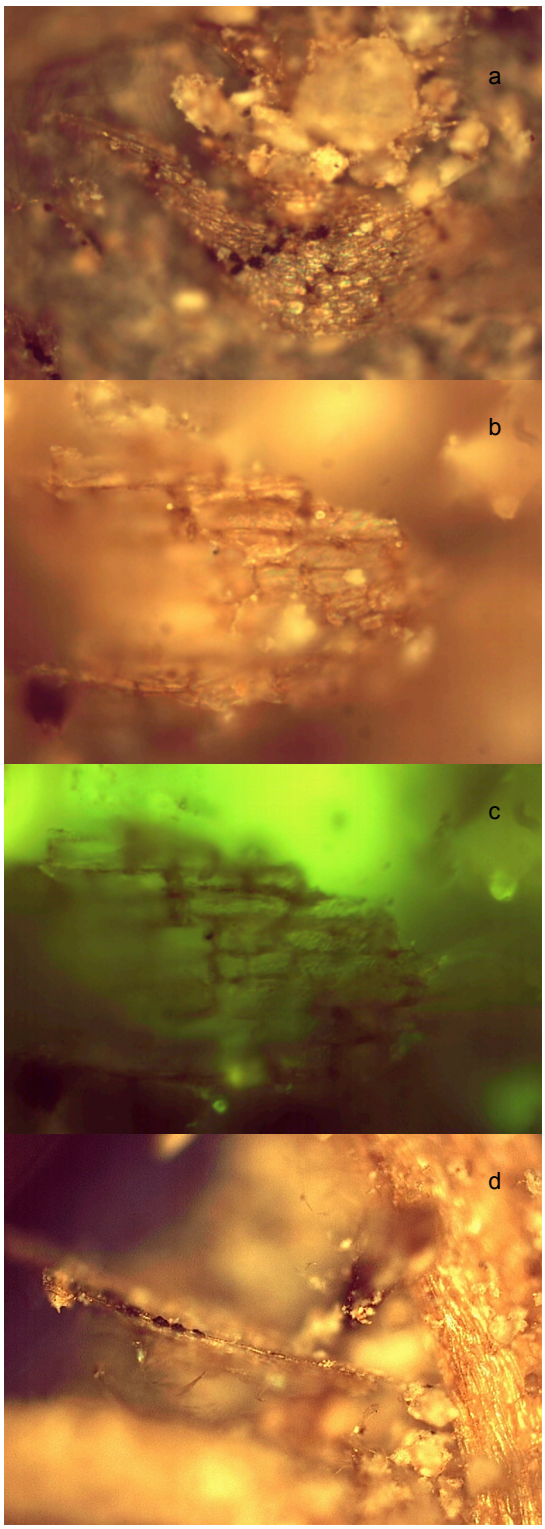


Figura 115. Imagem de Microscopia Ótica obtida na Amostra 555b (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida c) Ampliação (x50) - luz ultra-violeta (d) Ampliação (x10) – luz refletida.

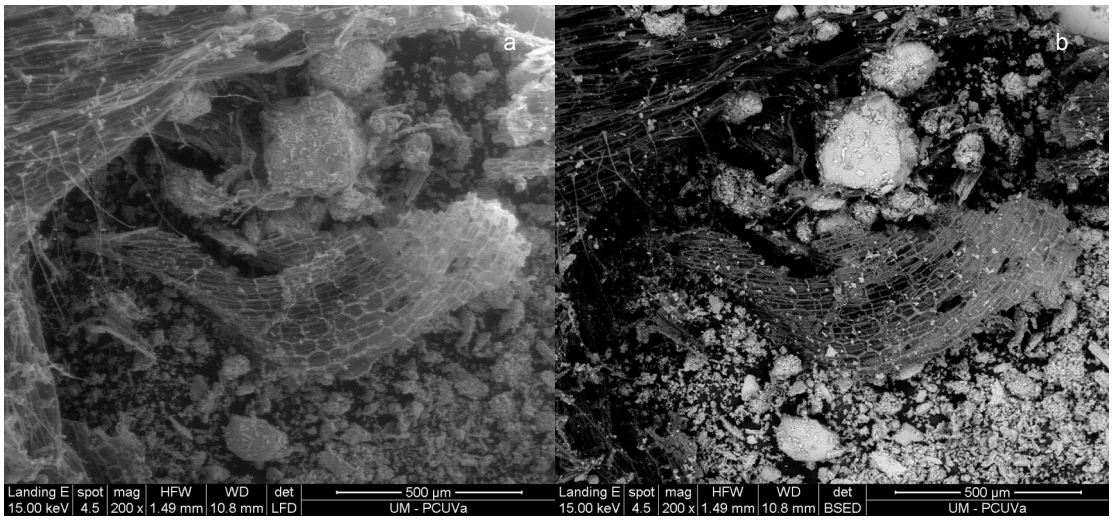


Figura 116. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x200) eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

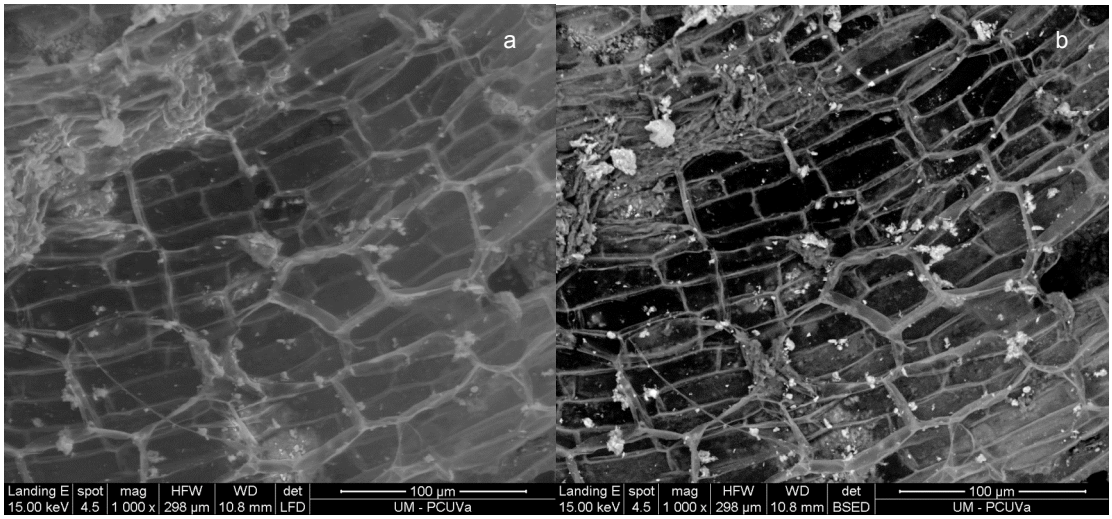


Figura 116.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Na amostra 555b foram igualmente identificadas células que parecem ser de tecido de parênquima cortical (Figs. 115, 116 e 116.1). As imagens detectadas por SEM, permitem uma visualização destas células mais detalhada.

Considerando a estrutura representada na Figura 117, a caracterização do tecido vegetal é mais detalhada, podendo-se distinguir camadas mais externas de células a formar o córtex, seguida de células de maior dimensão, que constituem o feixe vascular (Fig. 118).

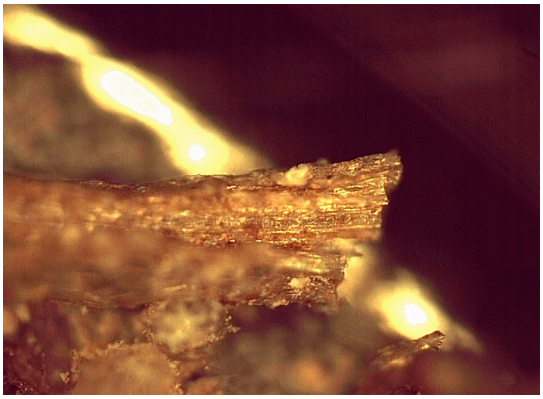


Figura 117. Imagem de Microscopia ótica obtida na amostra 555b (ampliação (x10) – luz refletida).

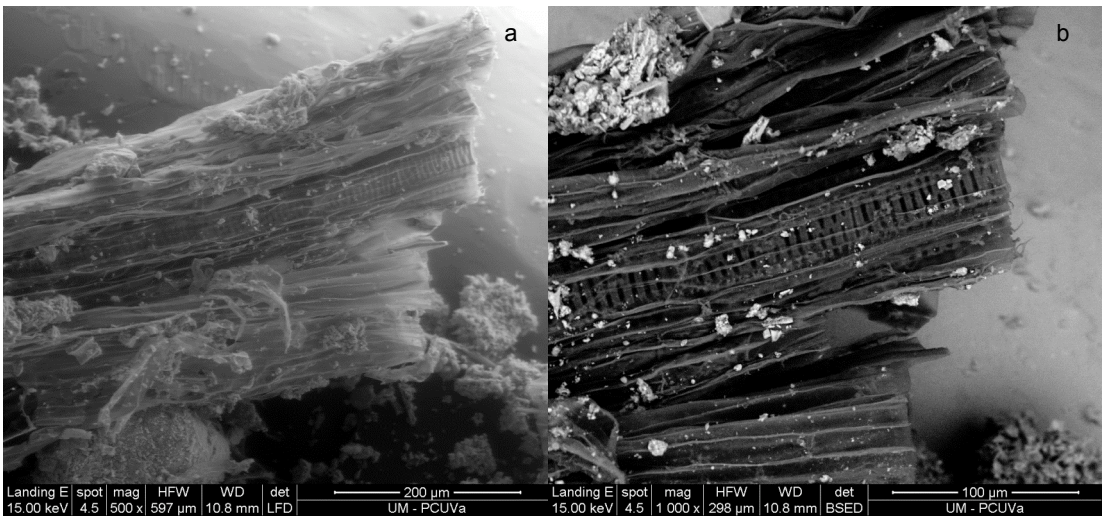


Figura 118. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

A amostra 555b, exibe novas formas que podem corresponder a tricomas cobertas por sedimentos de origem mineral, como demontram as Figuras 119 a 123.

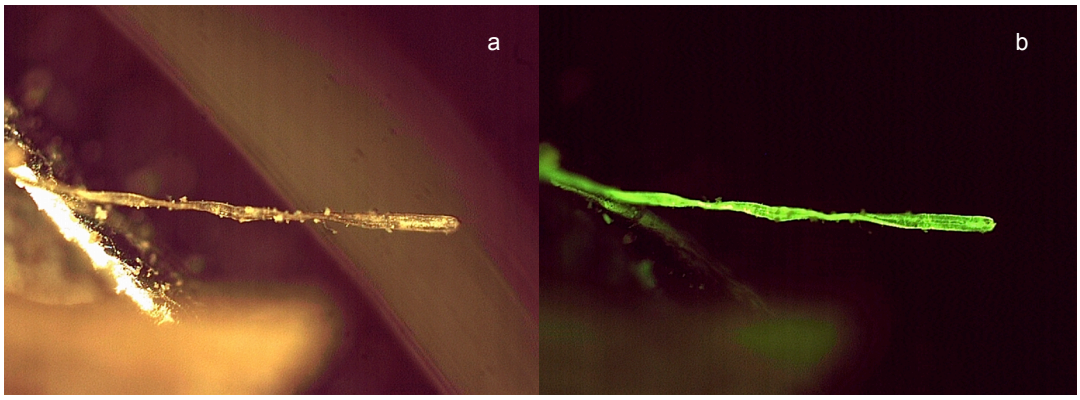


Figura 119. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x10) – luz ultravioleta.

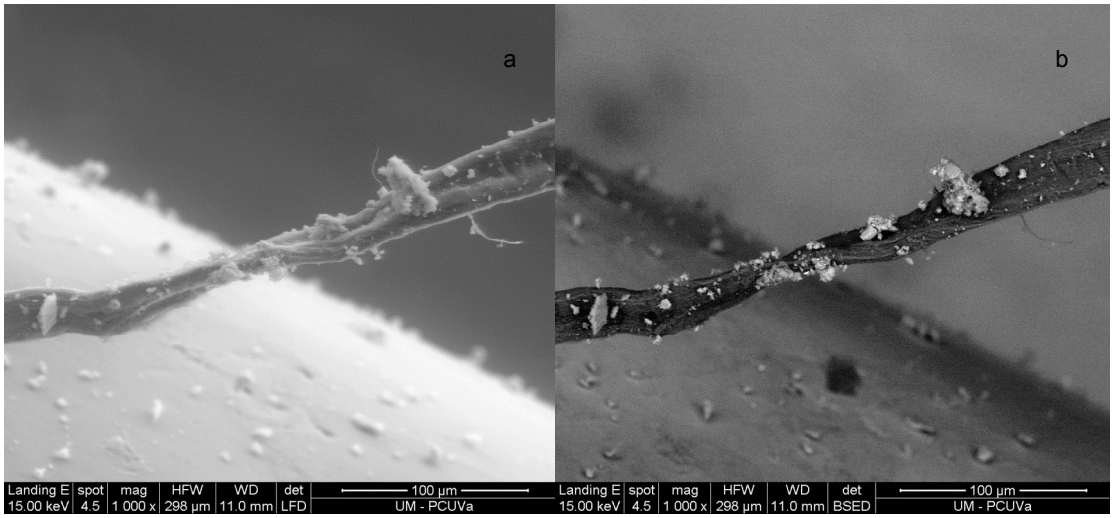


Figura 120. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x1000) eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

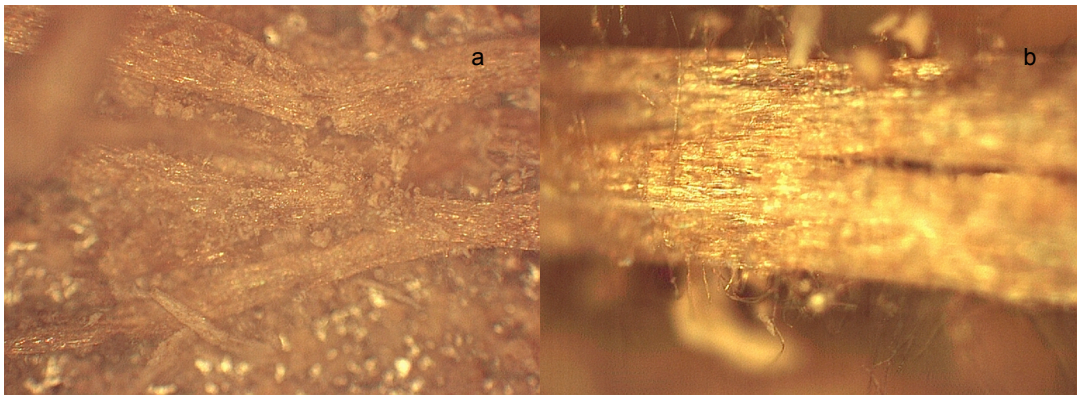


Figura 121. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x4) – luz refletida (b) Ampliação (x10) – luz refletida.

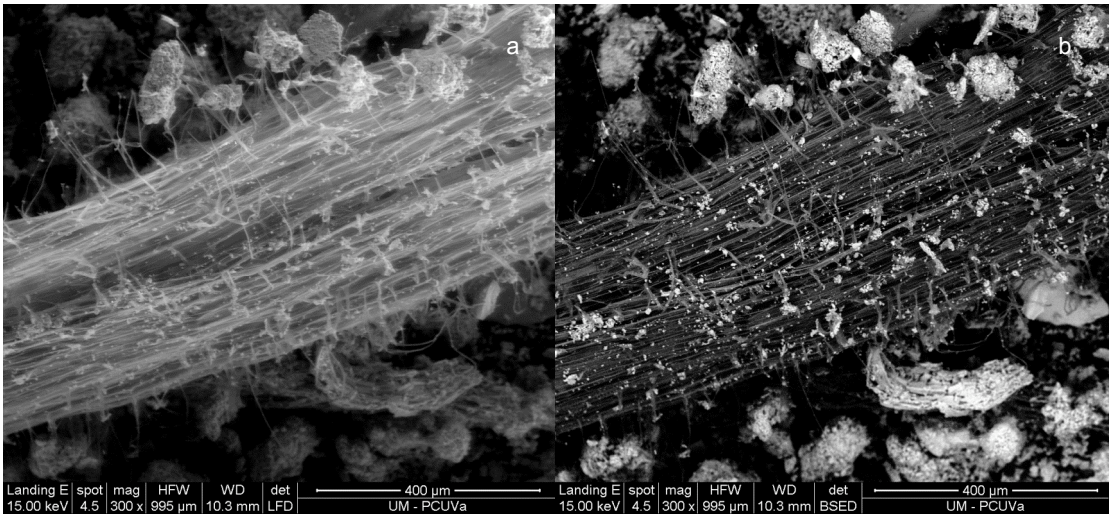


Figura 122. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x300) eletrões secundários (b) Ampliação (x300) eletrões retrodifundidos.



Figura 123. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555b (ampliação (x10) luz refletida).

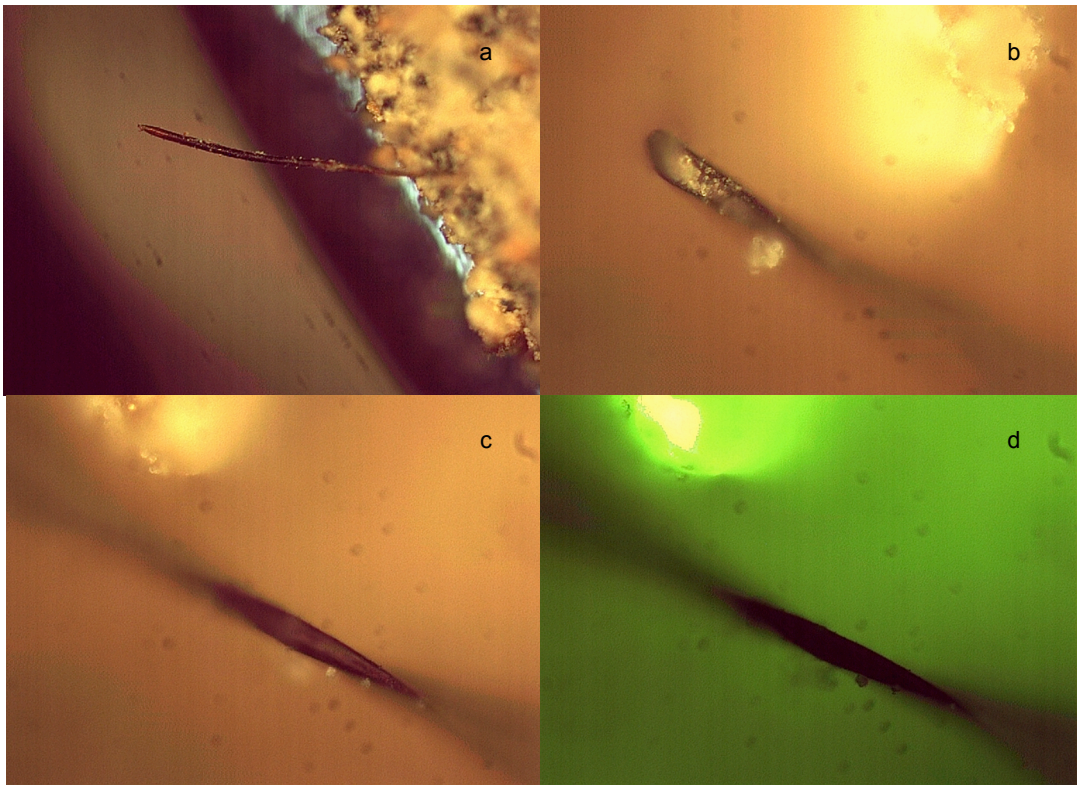


Figura 124. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x10) – luz refletida (b) Ampliação (x50) – luz refletida (c) Ampliação (x50) – luz refletida (d) Ampliação (x50) – luz ultravioleta.

Pela aplicação de estudos analíticos complementares, efectuados por microscopía eletronica de varrimento, foi possível detectar partículas imperceptíveis ao microscópio ótico, como se pode comprovar pelas seguintes imagens.

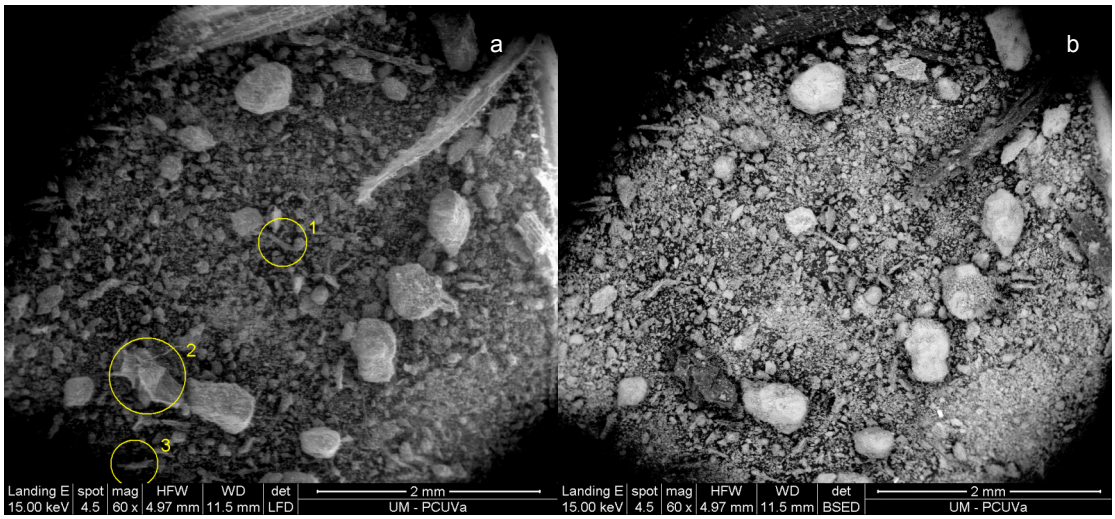


Figura 125. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x60) eletrões secundários (b) Ampliação (x60) eletrões retrodifundidos.

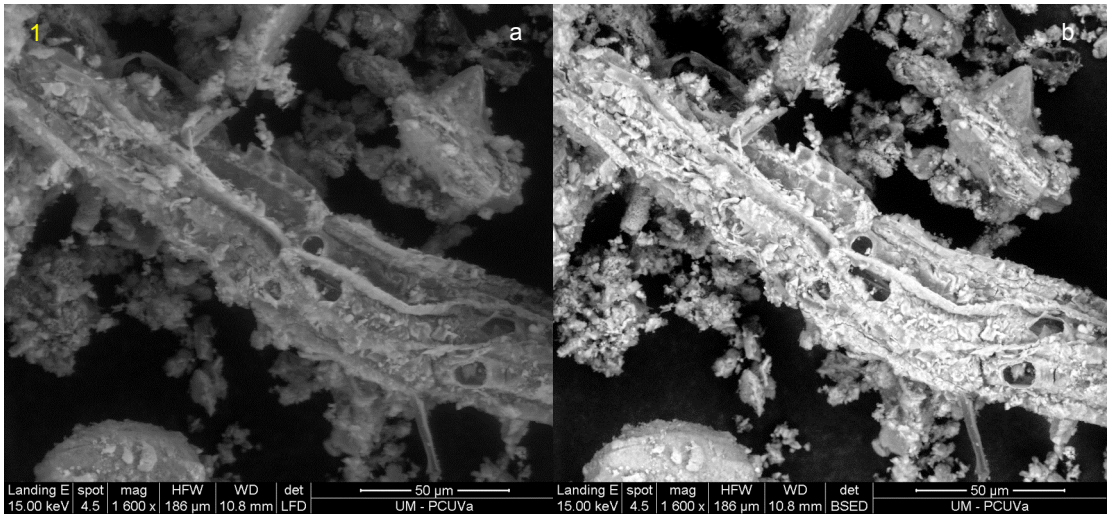


Figura 125.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x1600) eletrões secundários (b) Ampliação (x1600) eletrões retrodifundidos.

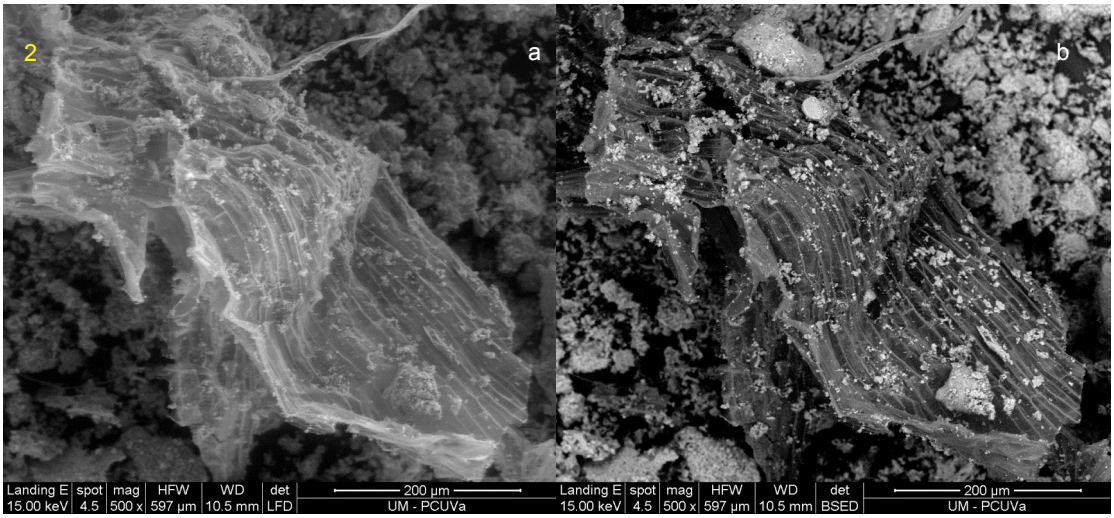


Figura 125.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

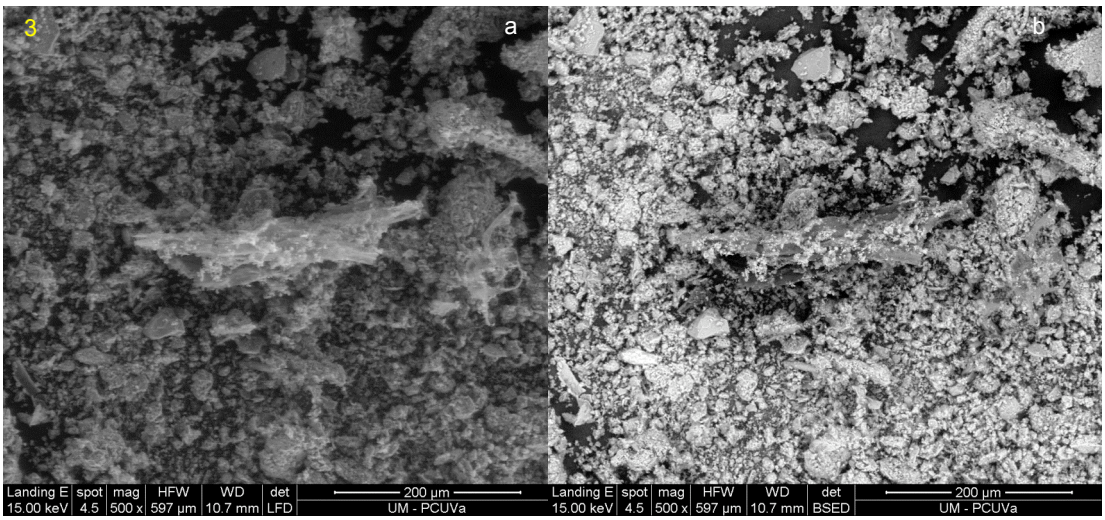


Figura 125.3. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 555b (a) Ampliação (x500) eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

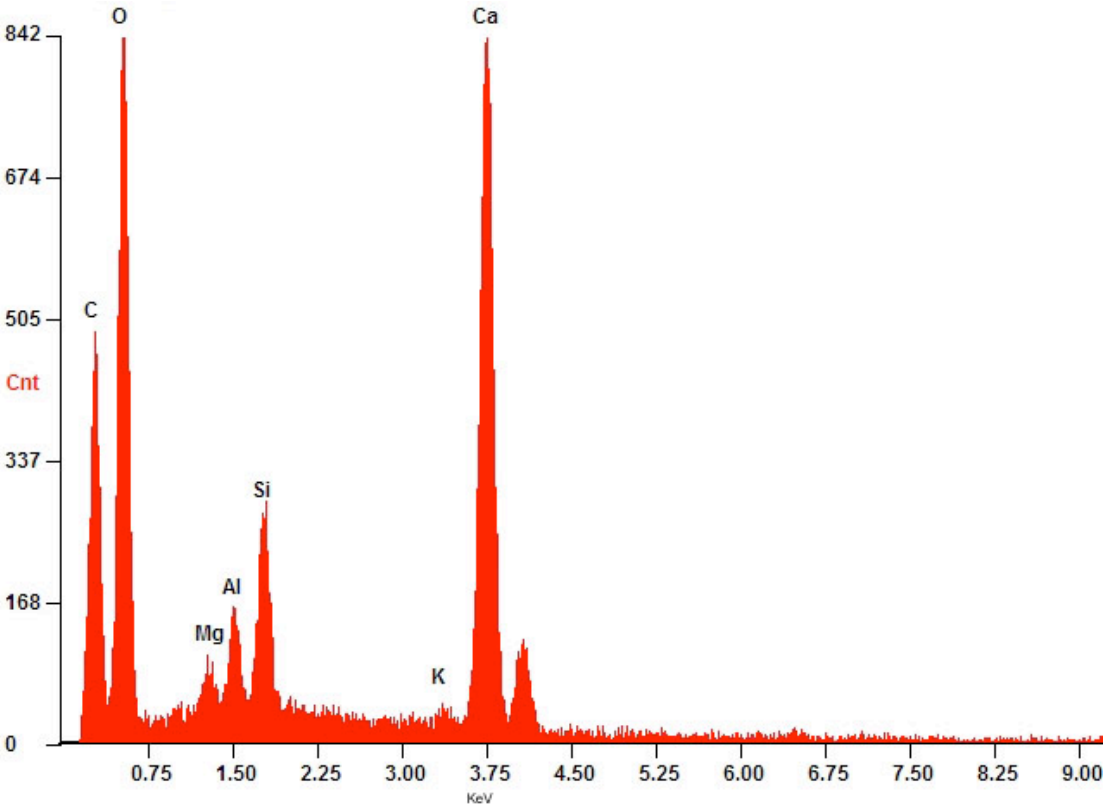


Figura 126. Espetro de Raios-X obtidos para a partícula da figura 125.3.

A Figura 125, representa a visão geral de uma área de observação, de onde se consideraram três zonas de interesse. Curiosamente, as imagens obtidas por eletrões retrodifundidos não oferecem grande contraste, este facto pode ser interpretado como resultado de um fenómeno de calcificação, ou ser atribuído ao recobrimento mineral presente.

Numa primeira ampliação, com correspondência à zona 1 (Fig. 125.1), verifica-se uma secção de fibras vegetais e células de xilema com perfurações (elementos de vaso). Estas observações e a presença de elementos de vaso com perfurações poderá tratar-se de restos de células de *Quercus*, tal como citado em documentação especializada e de acordo com dados da literatura, (Mínguez e Vázquez, 2003 e Ribeiro et al., 2011).

Na segunda e terceira zonas destacadas (Figs. 125.2 e 125.3), podemos reconhecer naquelas partículas um aspecto fibroso. No caso da estrutura ilustrada na zona 2, observa-se, de um modo mais evidente um corte superficial de um tecido vegetal.

A caracterização local da composição elementar destas partículas é apresentada no espetro da Figura 126, que a avaliar pela quantificação dos teores em cálcio, e carbono, pode indicar a presença de um oxalato de cálcio. Esta ocorrência pode ser novamente associada à alteração ou degradação de resíduos de cerveja.

O estudo das amostras 555a e 555b, incidiu preferencialmente na apreciação do conteúdo orgânico. Apesar das espectativas, a aplicação da Espectroscopia micro Raman, lamentavelmente, não proporcionou resultados satisfatórios, e por este motivo não são aqui apresentados.

5.4 Túmulo 154
Vasilha cerâmica AI.
Amostras 592a e 592b

A caracterização ótica efectuada por visualizações à lupa binocular, do conteúdo inorgânico das amostras 592a e 592b, recolhidas no mesmo recipiente cerâmico, revela que as amostras são constituídas essencialmente pelo mesmo tipo de material, já descrito para túmulos anteriores. De acordo com a tabela de classificação dos grãos de Powers (1953) (Tab.2), os minerais apresentam-se na sua maioria, sub-rolados e com elevada esfericidade, tendo-se verificado em menor quantidade, grãos sub-angulares de baixa esfericidade e grãos muito angulares de elevada esfericidade. Este exame ótico reconheceu também a presença de restos vegetais.

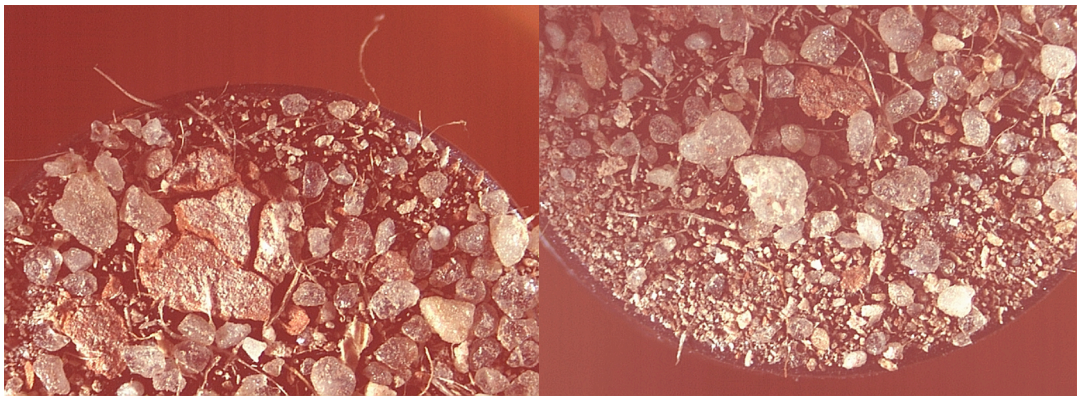


Figura 127. Aspeto geral da Amostra 592a.

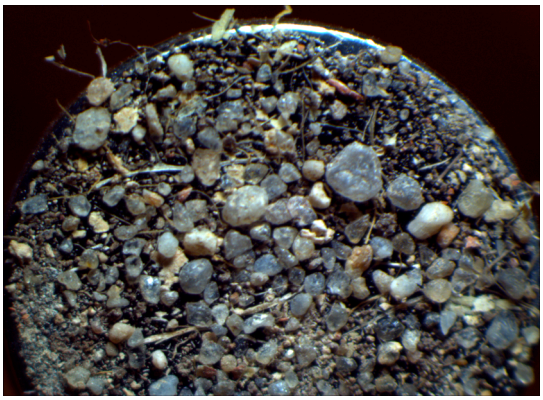


Figura 128. Aspeto geral da Amostra 592b.

Por observações realizadas, desde logo à lupa binocular, e através da microscopia ótica, destacou-se de imediato um fragmento cerâmico, que atendendo à sua dimensão e estado de fraturação, se trata muito provavelmente de um fragmento do próprio recipiente cerâmico de onde se extraiu a amostra (Fig. 127). A análise química SEM por raios-X, aponta teores elevados associados aos aluminossilicatos característicos das argilas (Fig. 131).

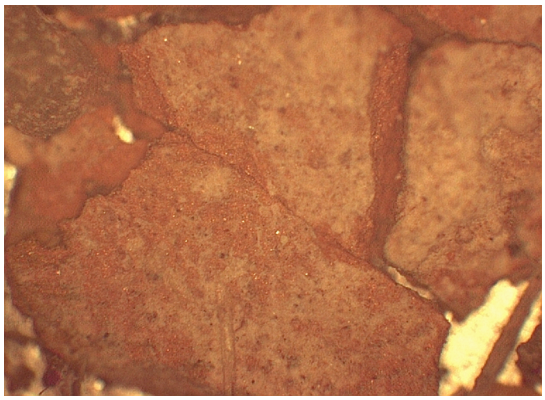


Figura 129. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 592a (obj. (x4) – luz refletida).

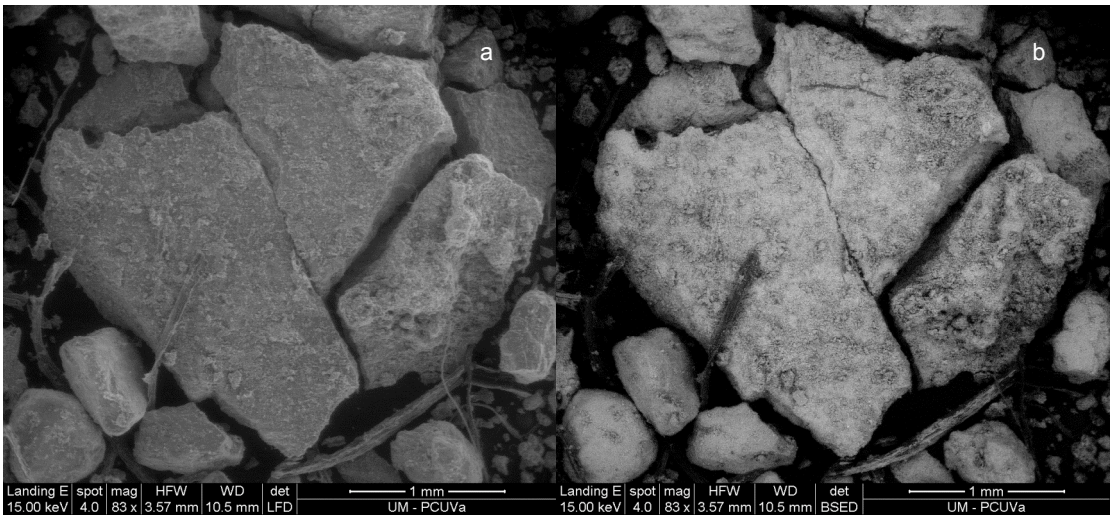


Figura 130. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x83) - eletrões secundários (b) Ampliação (x83) eletrões retrodifundidos.

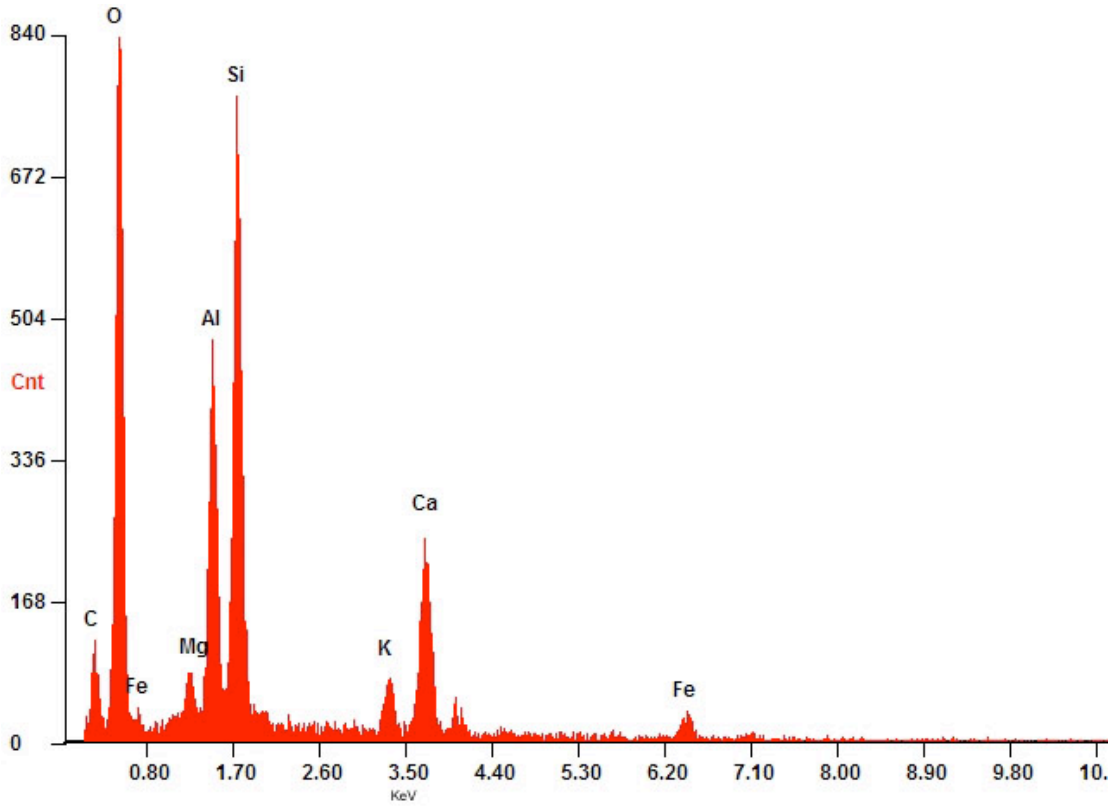


Figura 131. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 130.

A caracterização estrutural das partículas amostradas, por SEM, permitiu a identificação de um grão de argila que embora apresente uma superfície de aspecto textural comum entre os restantes grãos, exibe na sua face frontal, impressões de cortes de células vegetais, nomeadamente células de parênquima cortical ou mesmo um corte paradermal de células epidérmicas (Fig.132). Podemos concluir que esta estrutura tem uma composição mineral de índices elevados em cálcio e oxigénio, numa proporção característica dos carbonatos de cálcio, podendo a superfície considerada representar um vegetal calcificado (Fig. 133).

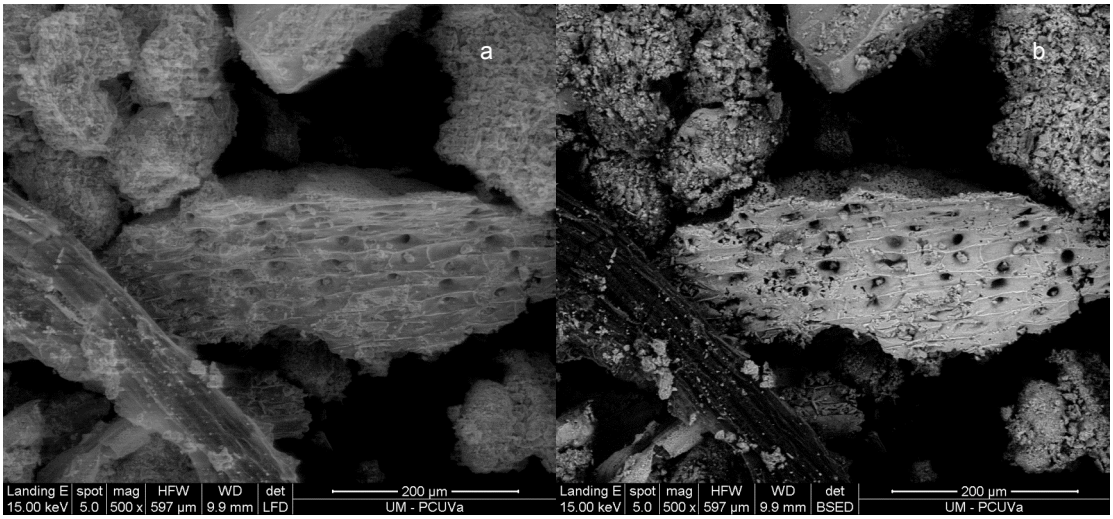


Figura 132. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

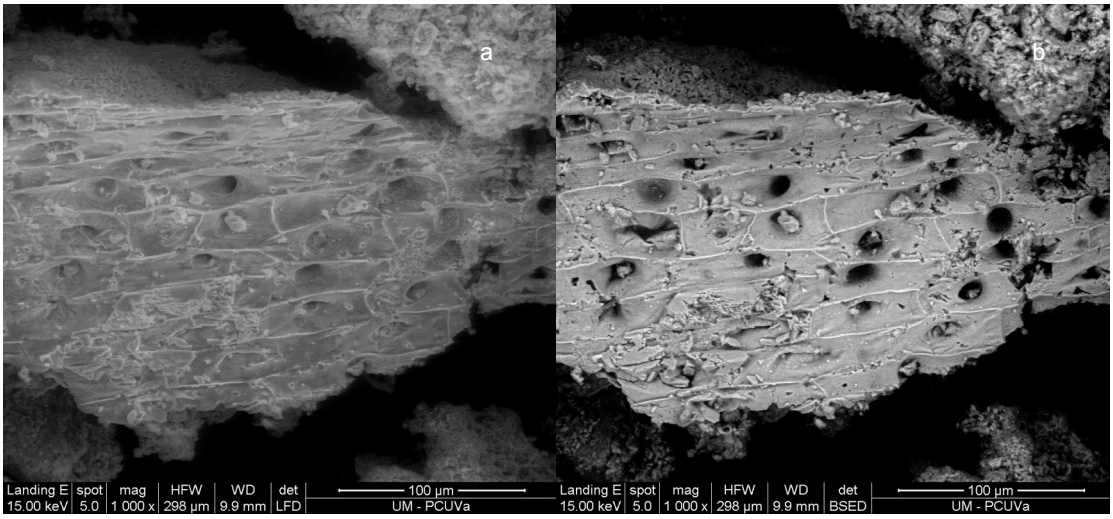


Figura 132.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

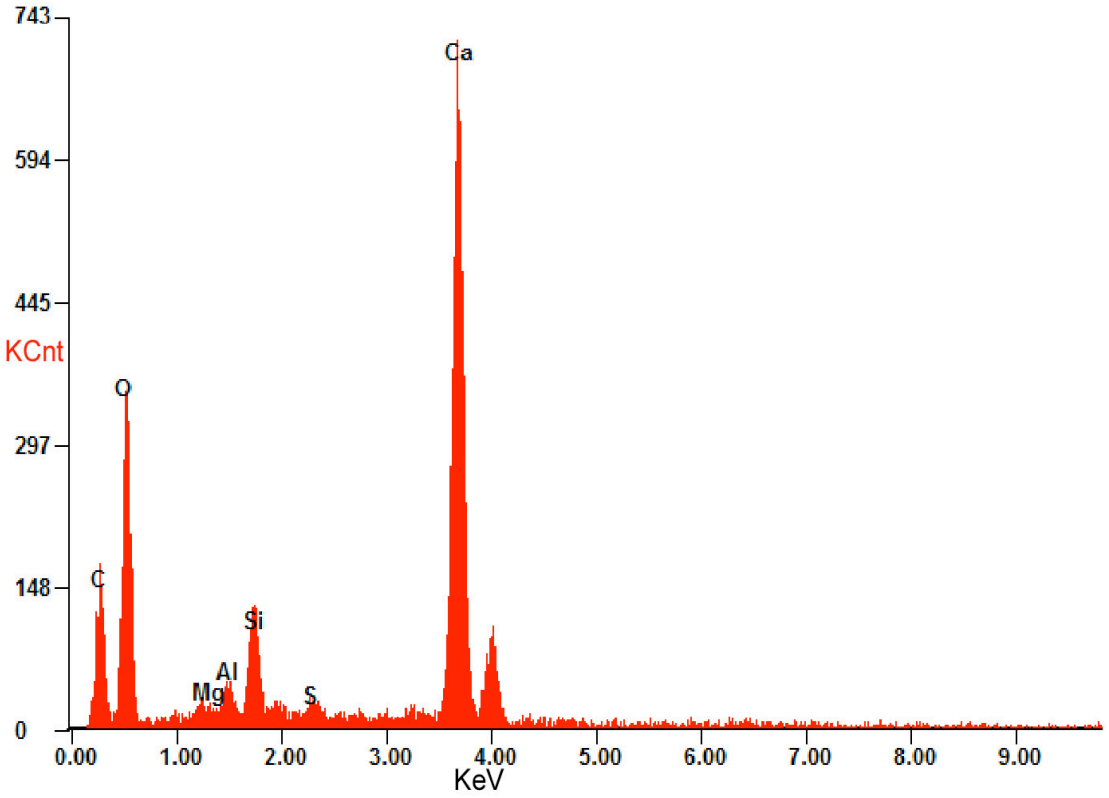


Figura 133. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 132.1.

Foi localizada uma particula alterada e fraturada, embora mantenha uma certa estrutura externa definida de aparência vegetal, (Fig. 134), que de acordo com os dados resultantes do estudo microanalítico por raios-X, apresenta, tal como anteriormente, valores mais elevados para os elementos de oxigénio, carbono e cálcio, (Fig. 135), com correspondência aos carbonatos de cálcio.

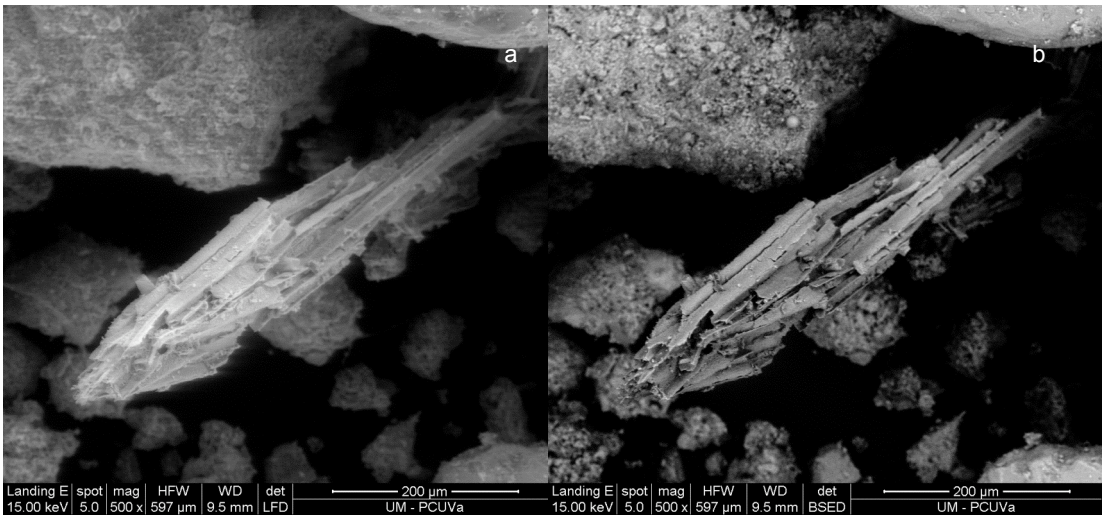


Figura 134. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

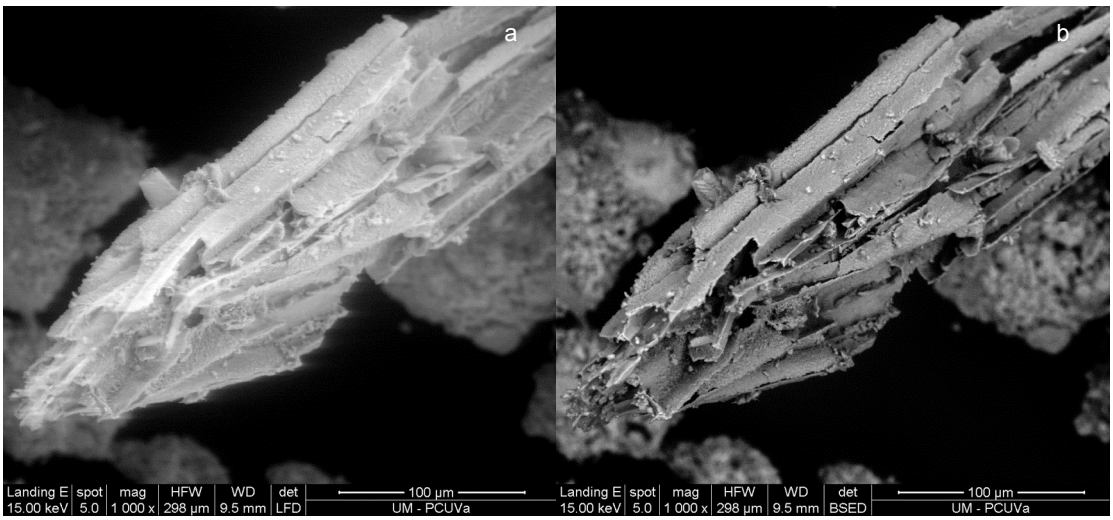


Figura 134.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

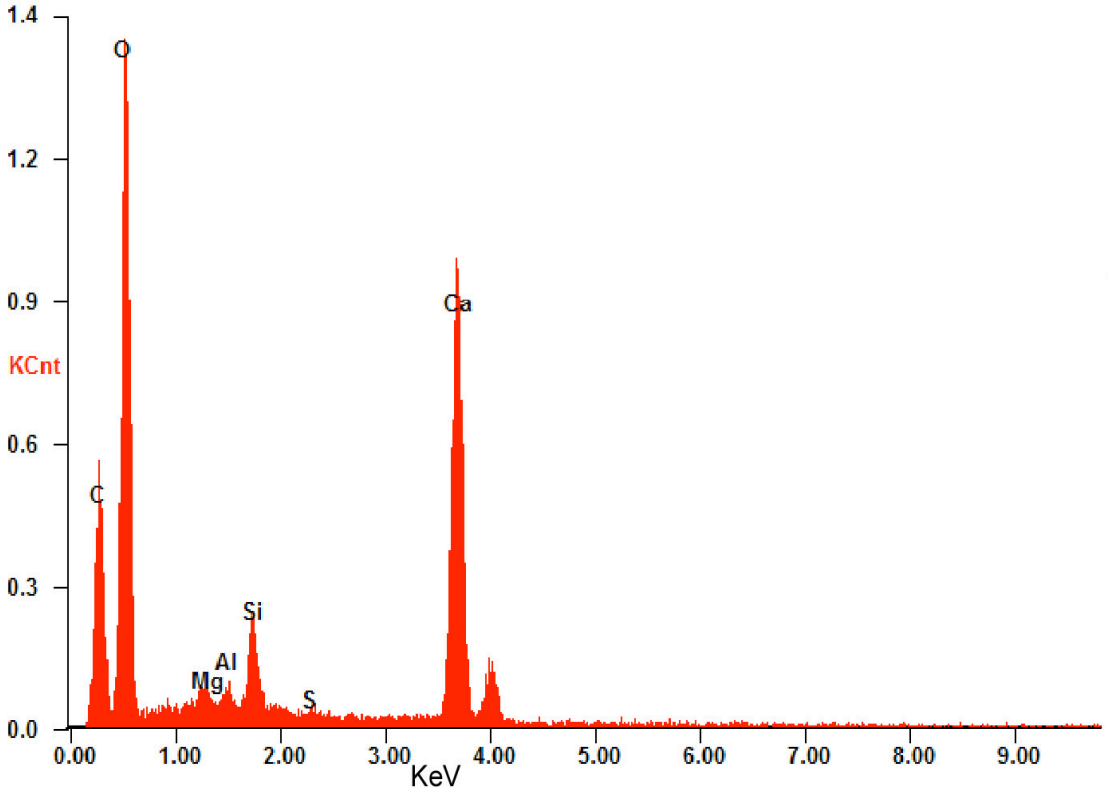
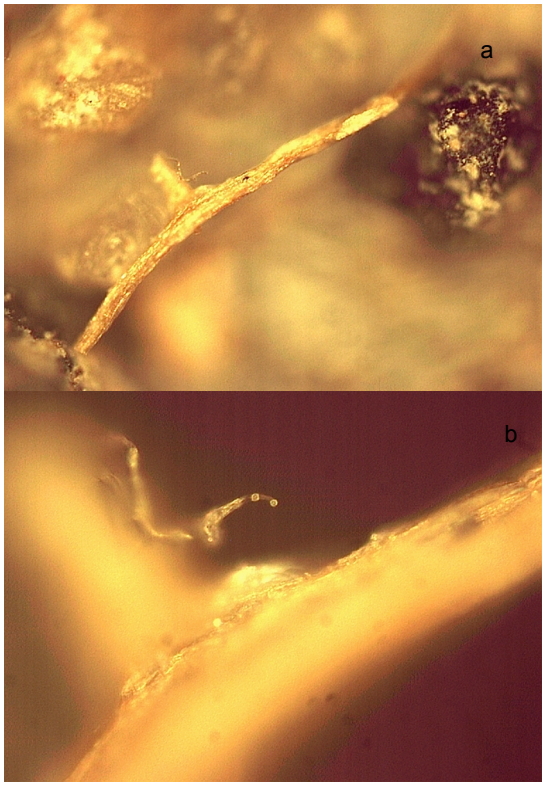


Figura 135. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 134.1.

A imagem da Figura 136, representa uma secção da amostra onde se pode apreciar uma abundância de grãos de argila e quartzo com alguns restos vegetais. Seguem-se imagens compreendentes da caracterização morfológica e estrutural das células vegetais analisadas.



Figura 136. Imagens de Microscopia Ótica obtida na amostra 592a (obj. (x10) – luz refletida).



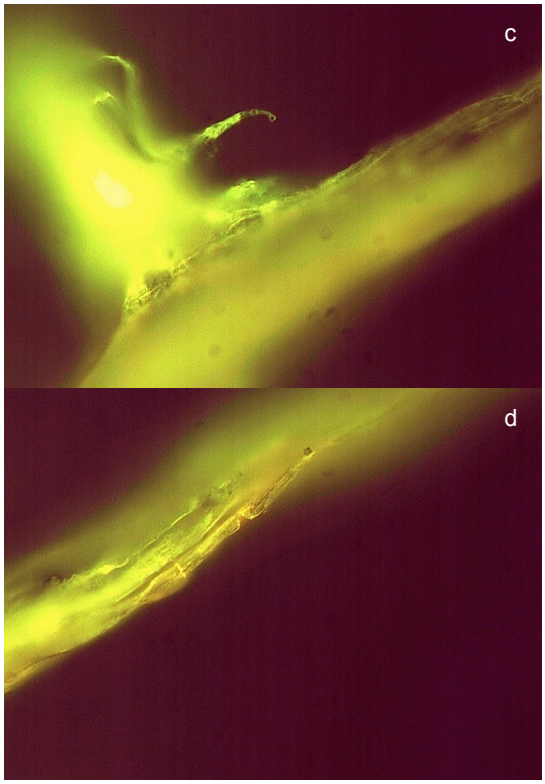


Figura 137. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 592a (a) Obj (x10) – luz refletida (b) Obj. (x50) – luz refletida (c) Obj. (x50) – luz ultravioleta (d) Obj. (x50) – luz ultravioleta.

A partir de uma visão mais abrangente do material amostrado e atendendo às imagens detectadas por eletrões retrodifundidos, consideram-se duas estruturas de aspecto particular. Veja-se na imagem das Figuras 138.1 e 138.1.1, uma estrutura com evidências de alteração, que a julgar pelo elevado contraste que exibe terá uma composição mineral, muito embora manifeste propriedades internas semelhantes às dos tecidos vegetais, colocando-se a hipótese de constituir um vegetal calcificado.

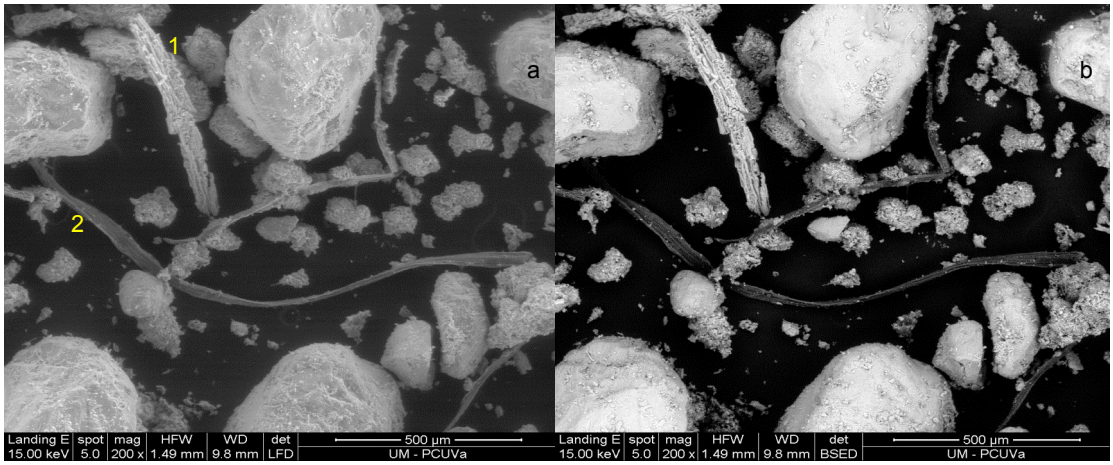


Figura 138. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos

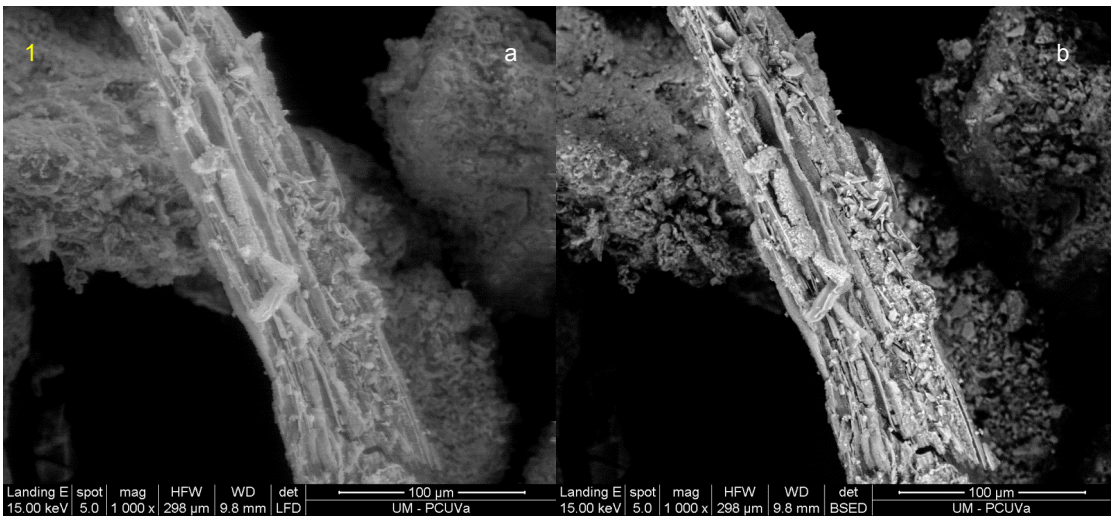


Figura 138.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

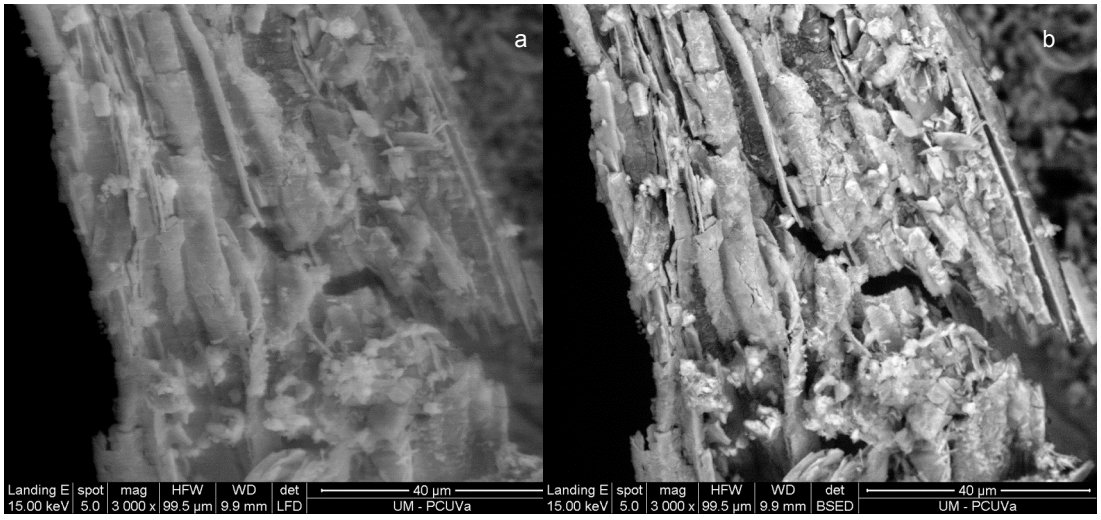


Figura 138.1.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x3000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x3000) eletrões retrodifundidos.

A segunda estrutura analisada nesta secção, integra uma fibra vegetal alongada, note-se o baixo contraste que apresenta, comparativamente às micropartículas aluminossilicatadas dispersas na sua superfície, devido à sua natureza orgânica (Fig. 138.2). São facilmente reconhecidas as paredes das células epidérmicas a proteger as células condutoras do feixe vascular (xilema e floema).

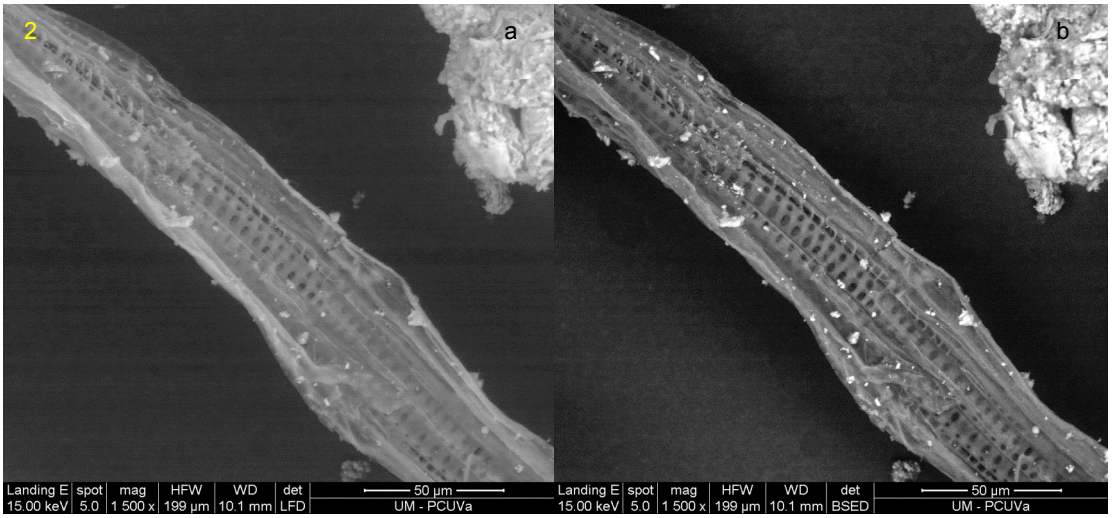


Figura 138.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Foi interpretado um novo campo de observação com restos vegetais muito interessantes. Seguindo a mesma metodologia de observação, partindo de uma visão mais geral para um estudo com mais pormenor, foi possível identificar uma fibra vegetal muito degradada (Fig.139). As paredes das células de parênquima já se encontram num elevado grau de alteração, mantendo-se apenas as células do feixe vascular (xilema) em melhor estado de conservação, dado que estas células possuem espessamentos de lenhina nas suas paredes (Figs. 139.1, 139.1.1 e 139.1.2).

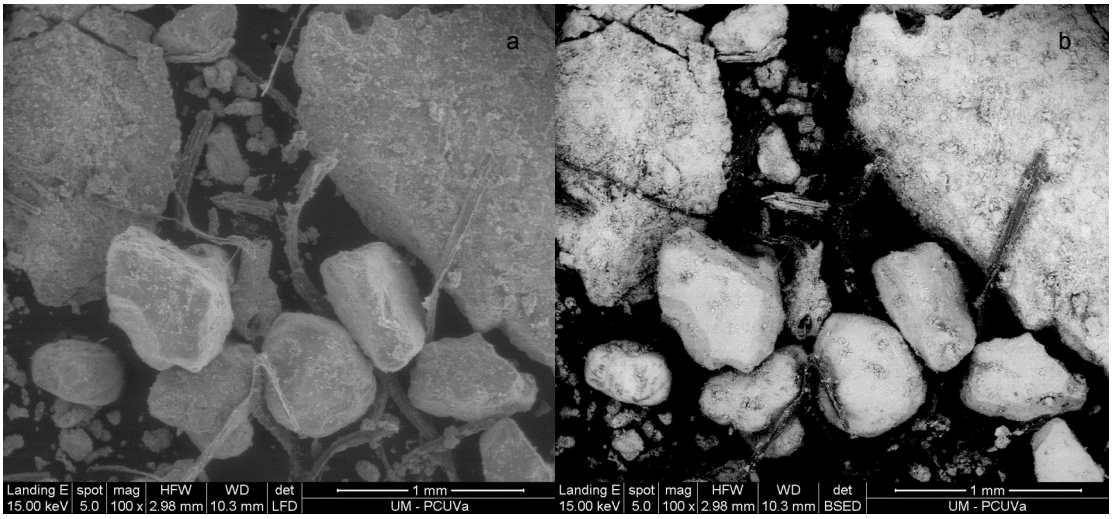


Figura 139. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x100) - eletrões secundários (b) Ampliação (x100) eletrões retrodifundidos.

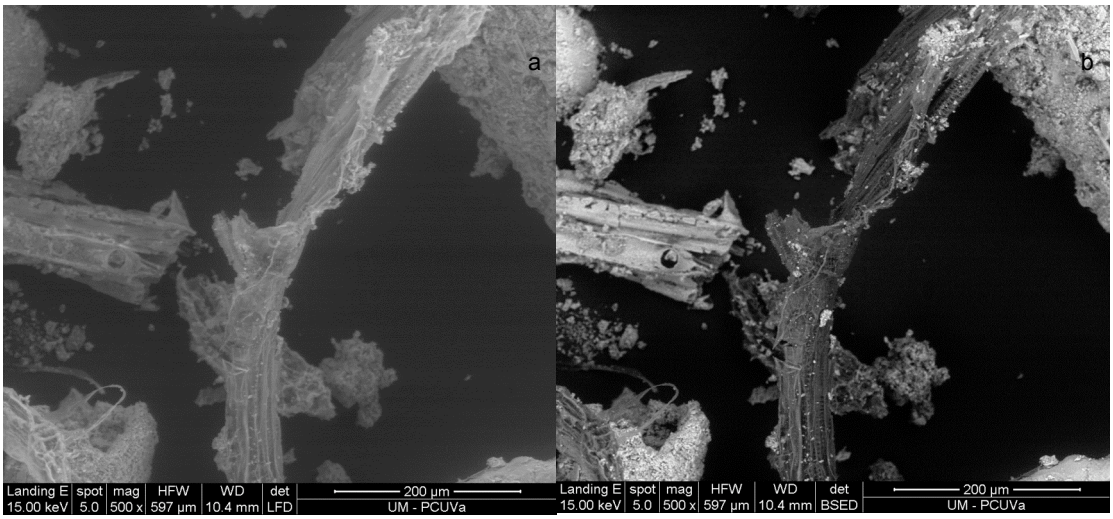


Figura 139.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

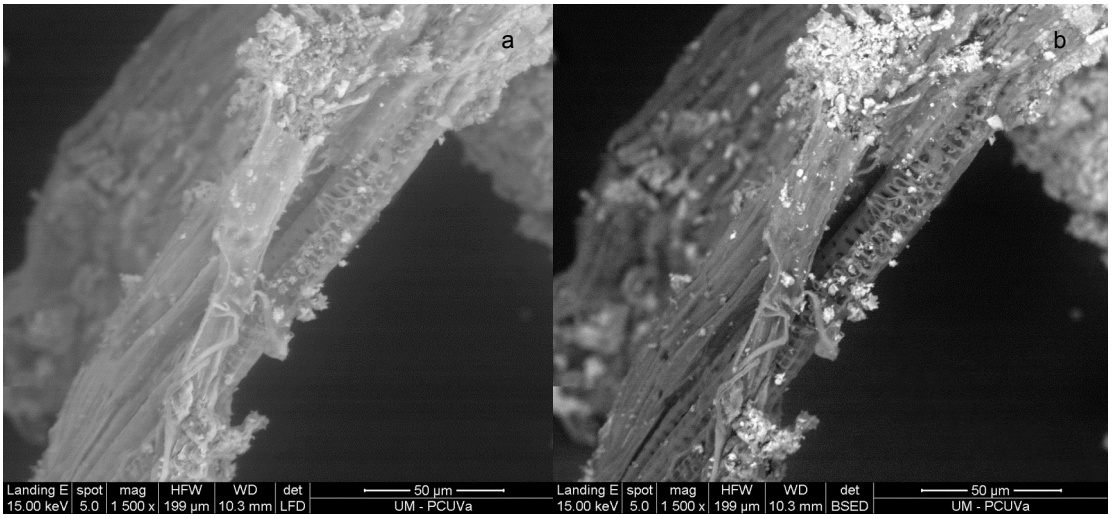


Figura 139.1.1 Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

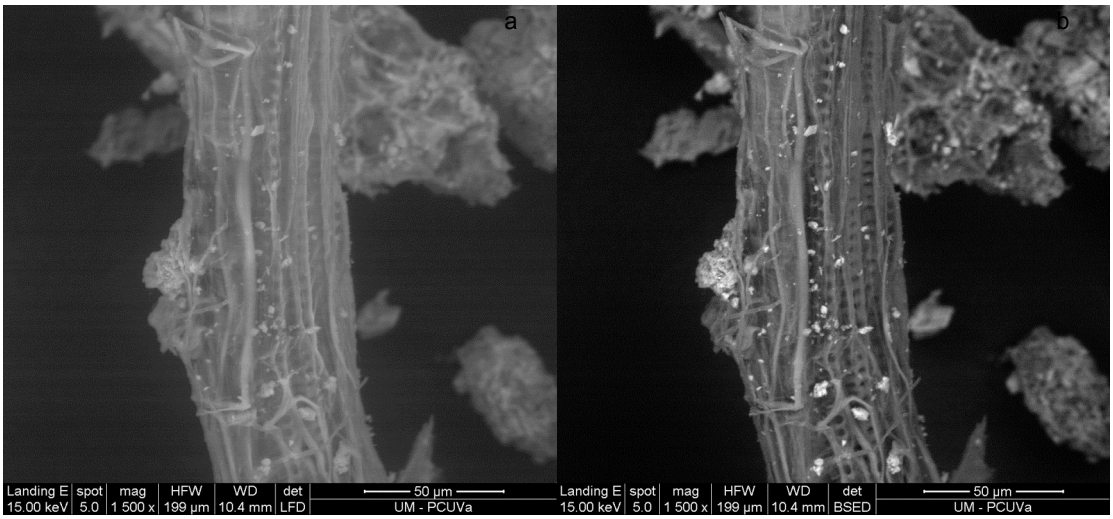


Figura 139.1.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

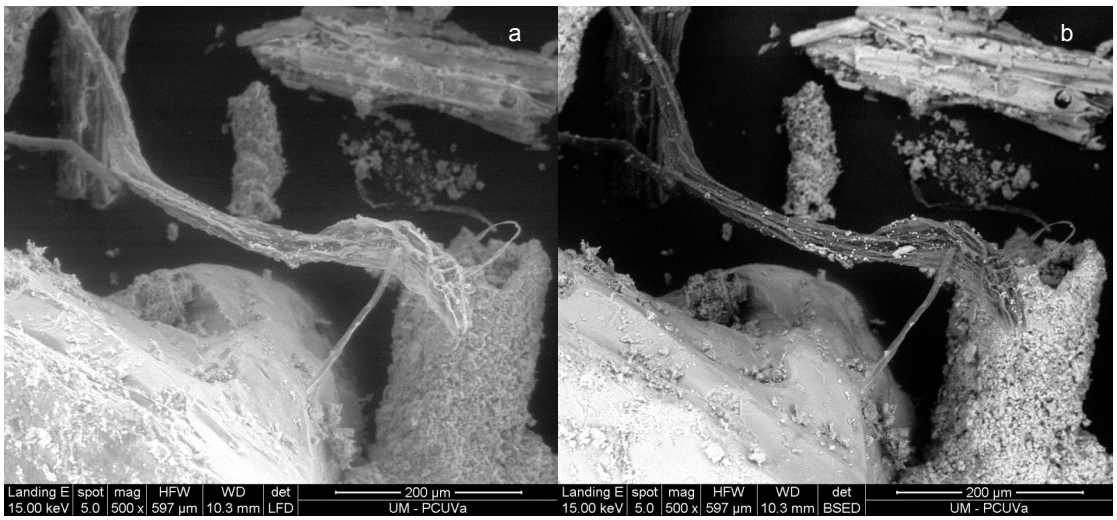


Figura 139.2. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

A imagem da Figura 139.2.1, diz respeito a uma estrutura de composição complexa com características internas e de superfície distintas. Em observações realizadas através de eletrões retrodifundidos, verifica-se que a zona interna desta estrutura oferece baixo contraste, enquanto a superfície exposta apresenta um brilho elevado. Atendendo à morfologia das células superfície são evidentes as paredes das células de parênquima e as estruturas internas presentes possuem uma composição mineral. Neste sentido, terão eventualmente, ocorrido processos de substituição dos componentes orgânicos por componentes minerais, constituindo esta estrutura um molde vegetal.

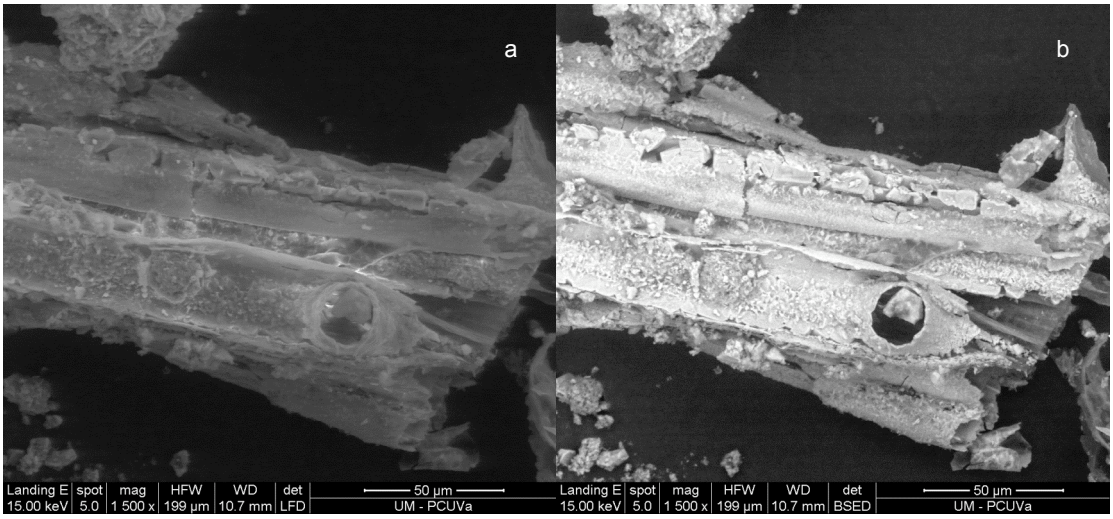


Figura 139.2.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

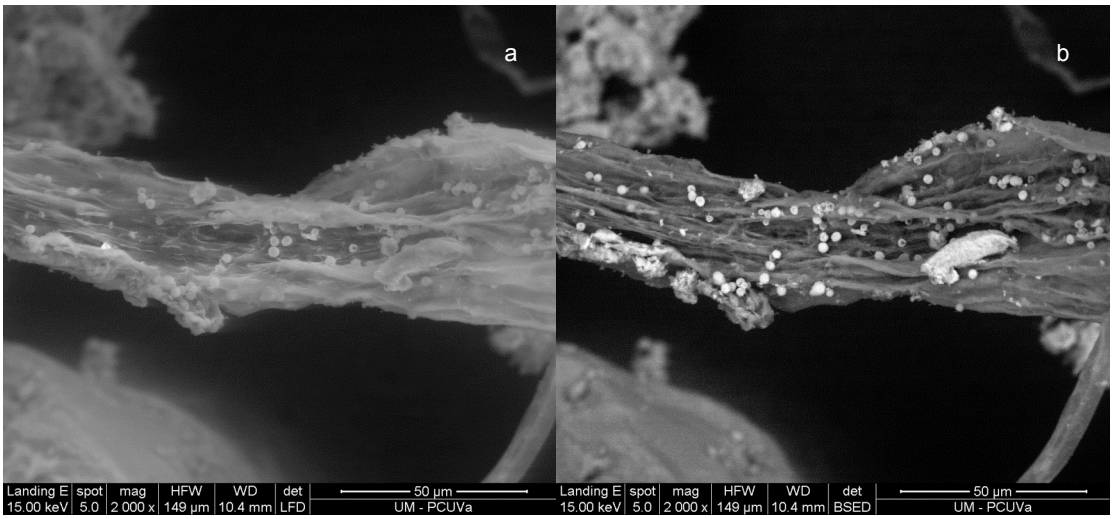


Figura 139.3. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

A imagem da Figura 139.3, refere-se a fibras vegetais ou tricomas, cujas paredes apresentam um avançado grau de alteração. Com mais pormenor na Figura 139.3.1, denota-se no interior de algumas fibras, a frequência de aglomerados de composição aluminossilicatada.

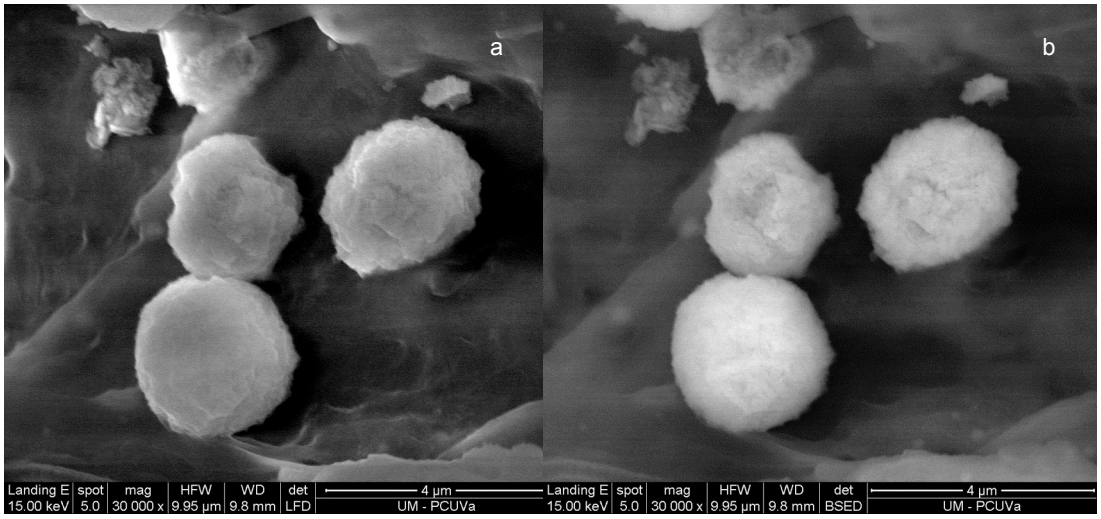


Figura 139.3.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x30000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x30000) eletrões retrodifundidos.

A amostra 592b apresenta predominantemente, grãos de quartzo e de argila, pequenos fragmentos cerâmicos, e alguns restos vegetais, muito semelhantes àqueles já descritos para a amostra 592a (Figs. 140, 141 e 142).

Podemos observar células vegetais bastante alteradas, de onde se reconhecem estruturas pertencentes a fibras, mais evidenciada em estudos de

microscopia utilizando luz ultravioleta e SEM obtidos por eletrões retrodifundidos, de paredes lenhificadas em melhor estado de conservação (Figs. 140 e 141.1).



Figura 140. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 592b (a) Obj (x10) – luz refletida (b) Obj (x10) – luz refletida (c) Obj. (x50) – luz refletida (d) Obj. (x50) – luz ultravioleta.

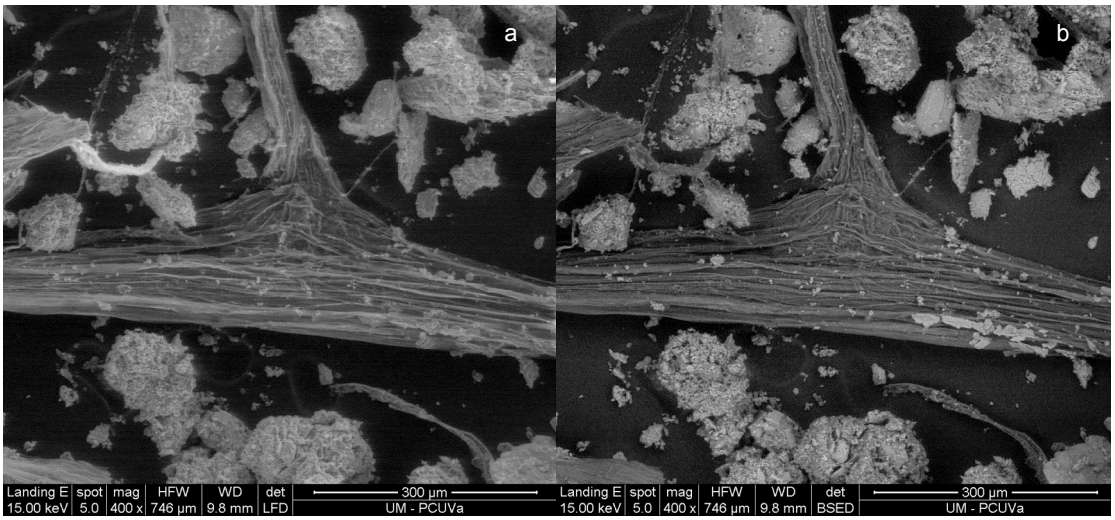


Figura 141. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x400) - eletrões secundários (b) Ampliação (x400) eletrões retrodifundidos.

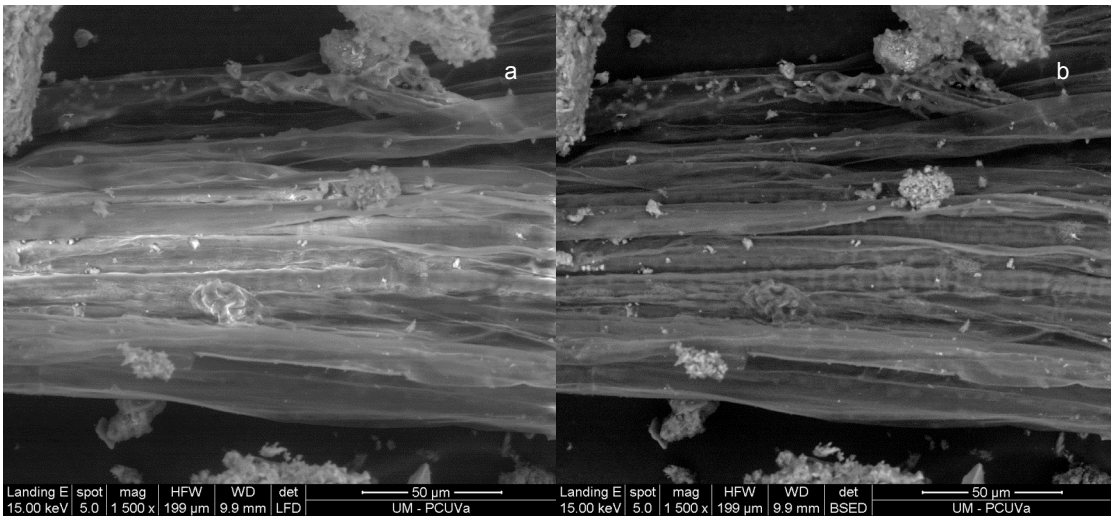


Figura 141.1 Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592a (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

Verificaram-se zonas de maior concentração de restos vegetais (Fig. 142), que parecem constituir, na sua generalidade, tricomas ou conjuntos celulares exibindo diferentes graus de alteração. Veja-se, por exemplo, na imagem da figura 143, células vegetais exibindo vários prolongamentos epidérmicos, ocasionalmente cobertas por resíduos minerais, enquanto que na figura 144, observadas com mais pormenor (Fig. 144.1), as células parênquimais possuem um elevado grau de degradação, estando parcialmente preenchido por material argiloso, quer superficialmente, quer nos espaços intersticiais.



Figura 142. Imagem de Microscopia Ótica obtida na amostra 592b (obj. (x10) – luz refletida).

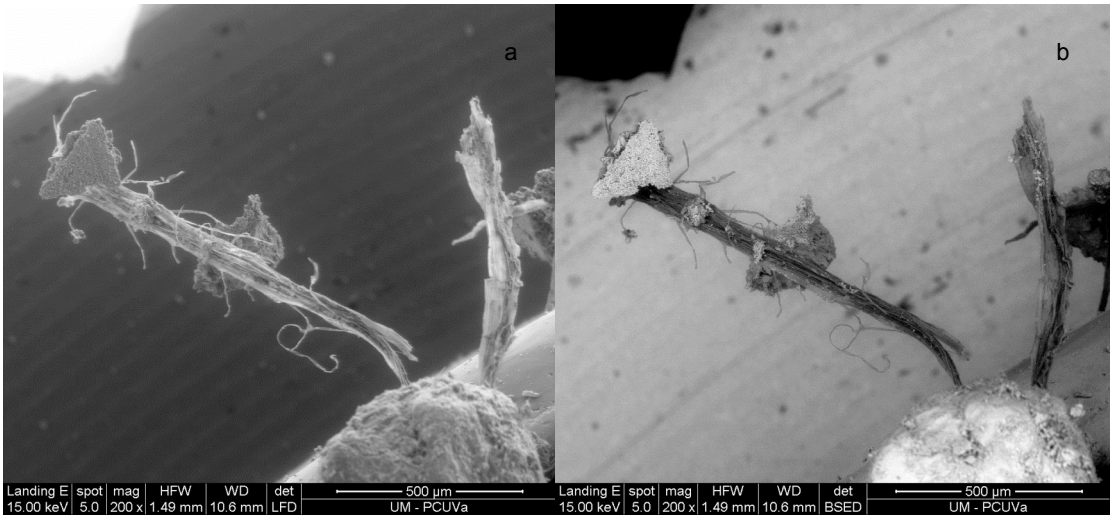


Figura 143. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

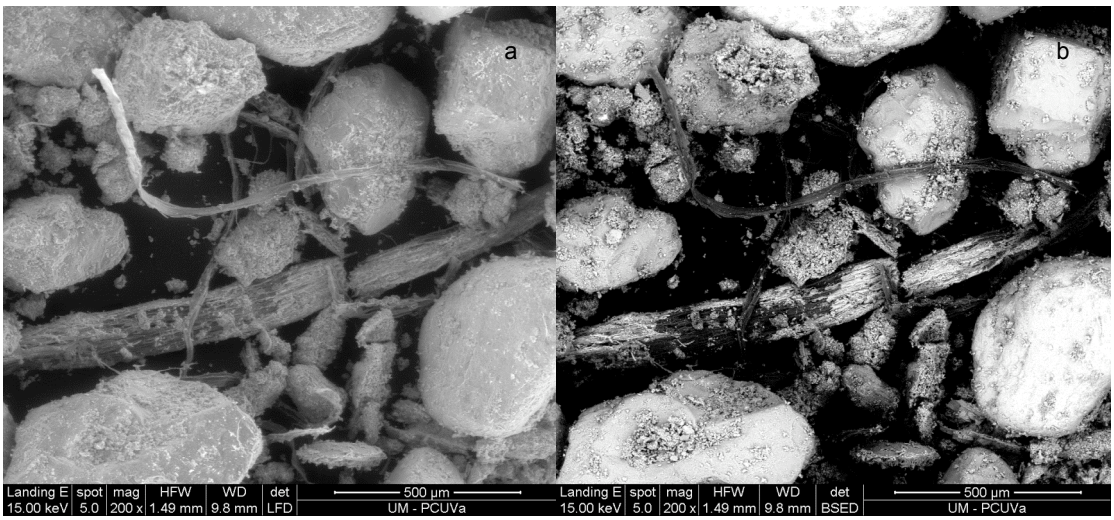


Figura 144. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

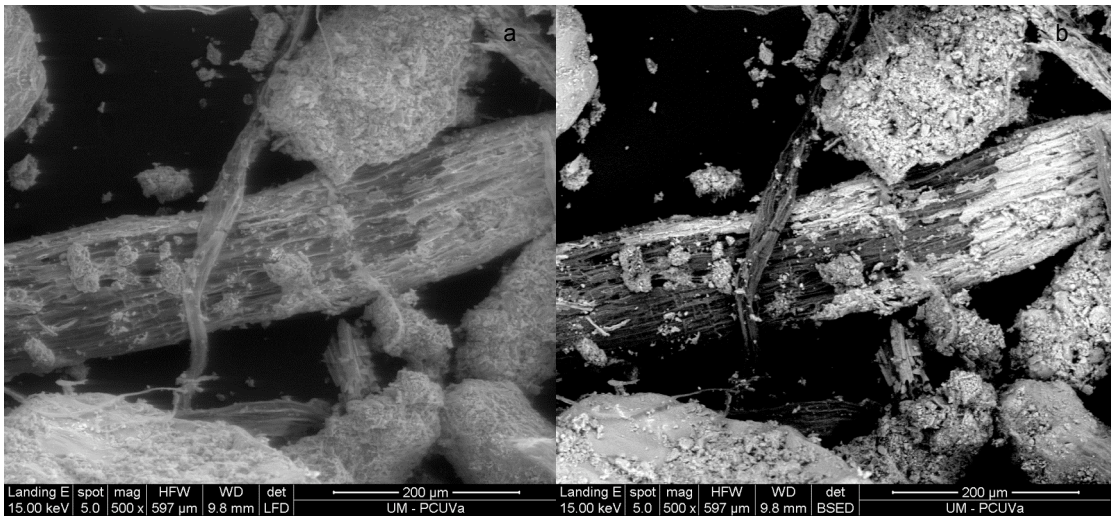


Figura 144.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x500) eletrões retrodifundidos.

Foram identificadas estruturas similares a outras estruturas observadas na amostra 592a, que sugerem uma impressão do revestimento de um tipo de vegetal, preservado em material mineral (Fig. 145).

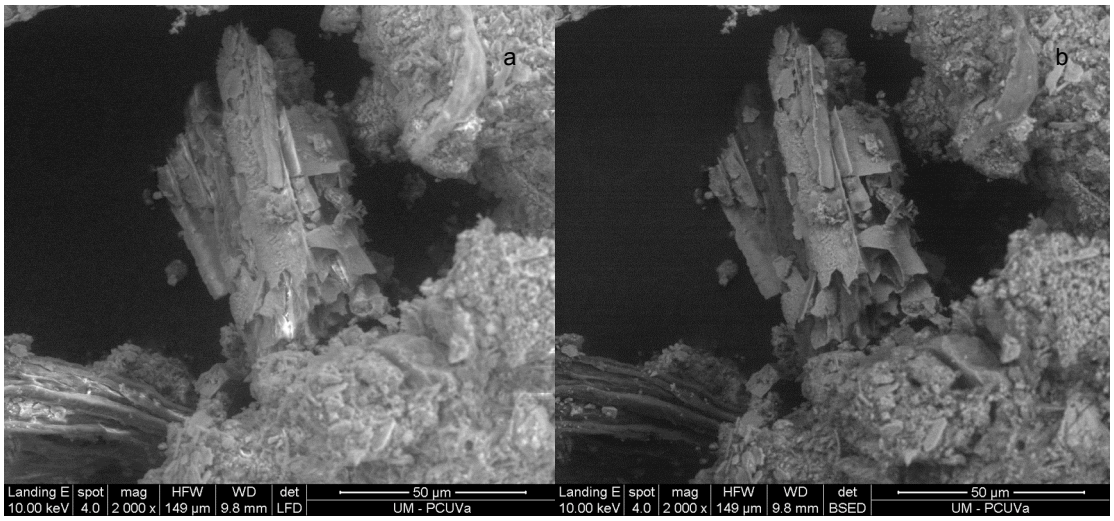


Figura 145. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x2000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x2000) eletrões retrodifundidos.

A microscopia eletrónica de varrimento, sem recorrência a estudos microanalíticos, permite, desde logo, a distinção da natureza dos sedimentos amostrados. Na secção de observação da Figura 146, foram selecionadas duas estruturas. A partícula 1, apresenta uma superfície com elevado contraste associado a uma composição mineral. No que respeita a aspetos texturais, pode dizer-se que apresenta uma composição heterogénea, verificando-se zonas mais aplanadas onde

se distinguem contornos que sugerem pertencer a uma estrutura vegetal, e zonas mais desordenadas de conteúdo claramente inorgânico. A partícula 2 quando observada em eletrões retrodifundidos, manifesta um baixo contraste associado a sua natureza orgânica. Esta estrutura, em observações de maior ampliação (Fig. 146.1), revela a presença de células do feixe vascular, rodeados por fibras e cobertos por resíduos e aglomerados minerais.

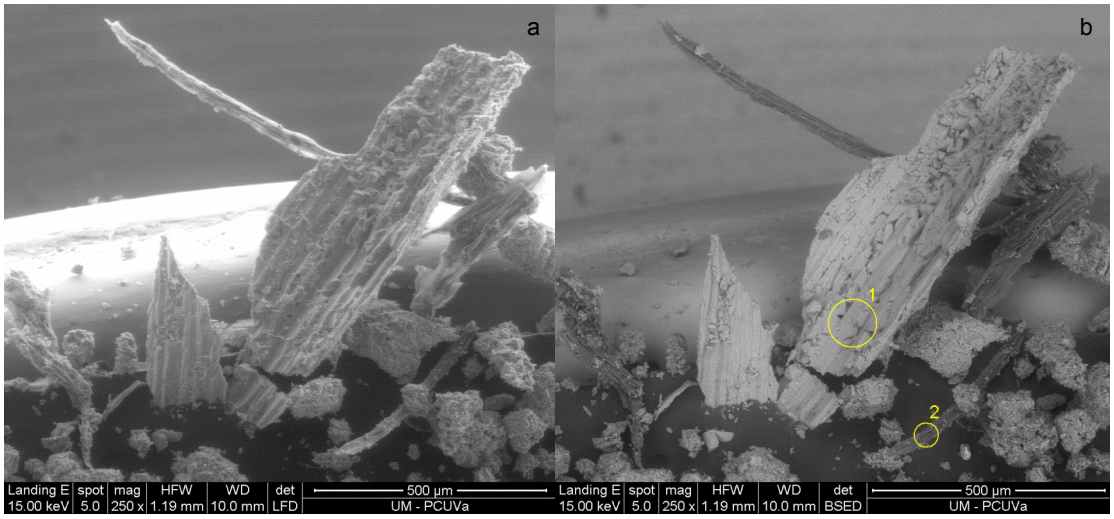


Figura 146. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x250) - eletrões secundários (b) Ampliação (x250) eletrões retrodifundidos.

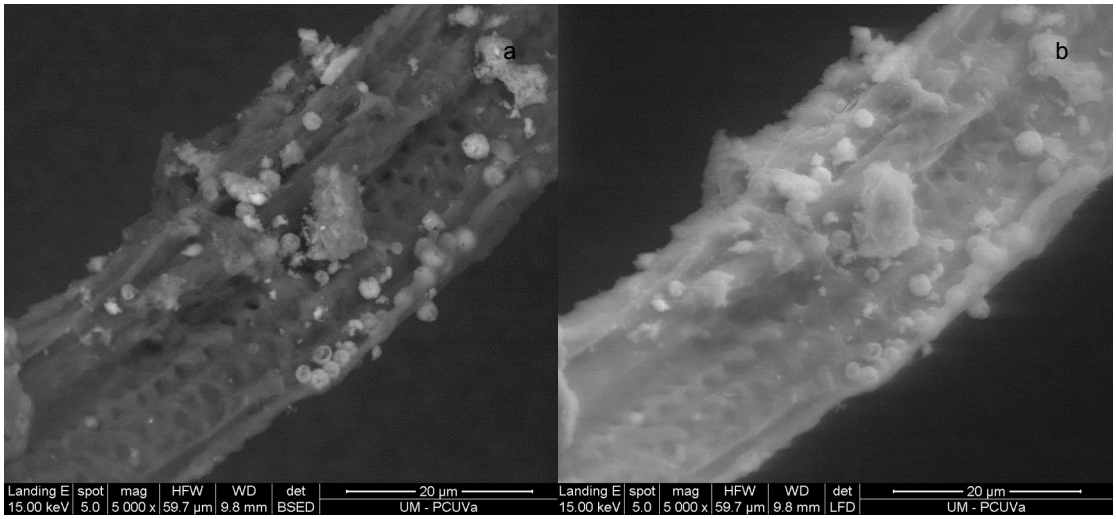


Figura 146.1.Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x5000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x5000) eletrões retrodifundidos.

O estudo complementar através da microanálise por raios-X, confirma o conteúdo inorgânico destas partículas de caráter aluminossilicatado (Figs. 147 e 148).

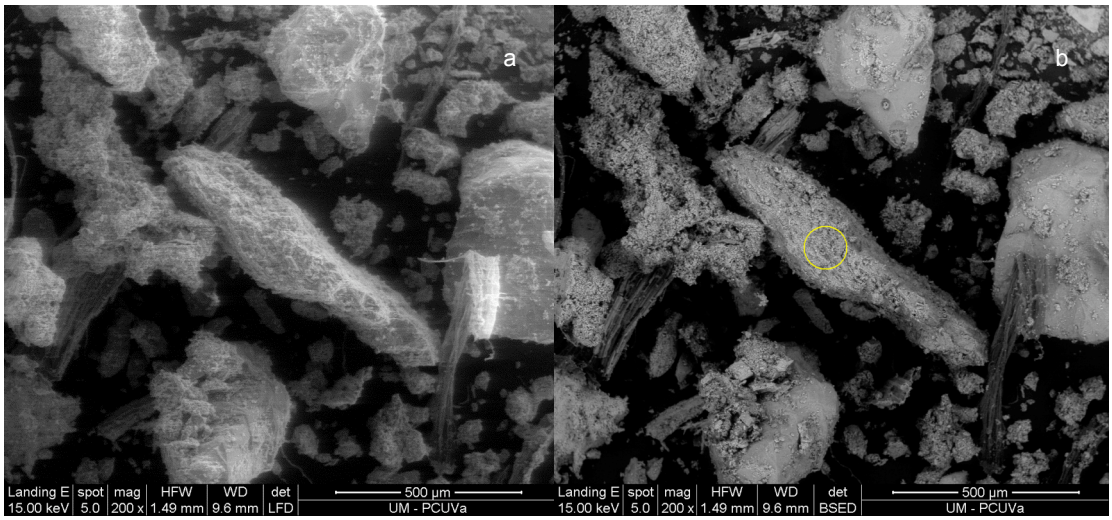


Figura 147. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

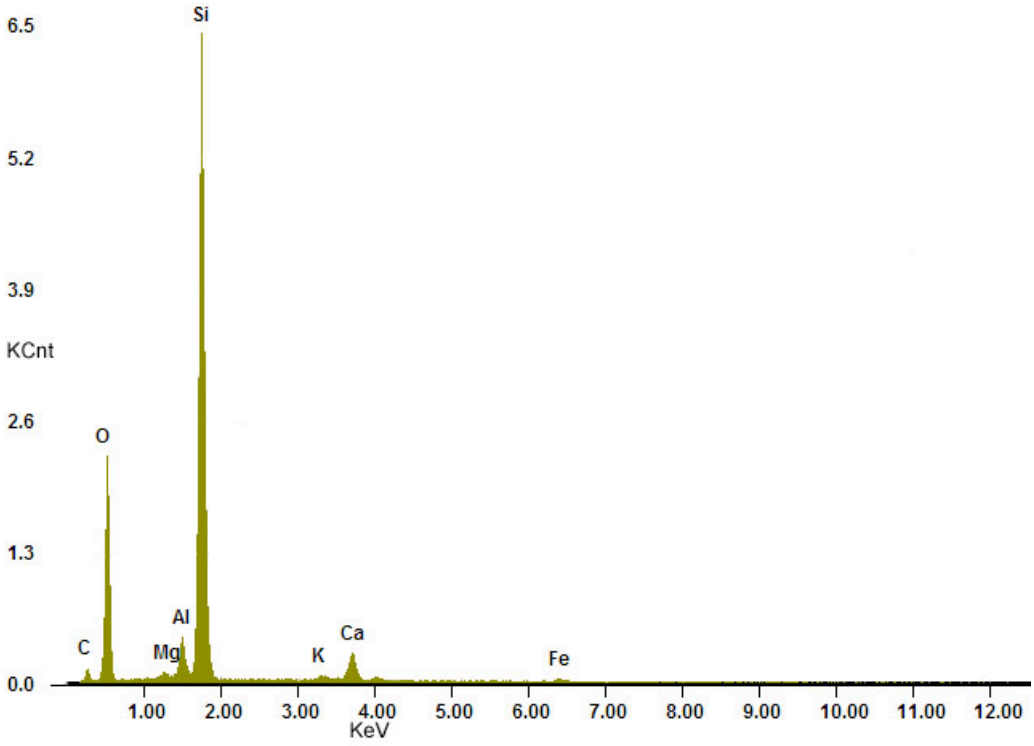


Figura 148. Espetro obtido por raios-X para a partícula da figura 147.

Numa outra secção de observação, foram identificadas estruturas de aspeto particular, como demonstram as imagens da figura 149. Note-se que a partícula ilustrada na figura 149.1, oferece baixo contraste em eletrões retrodifundidos e que apresenta uma superfície constituída por células, o que se julga constituir restos de tecido vegetal.

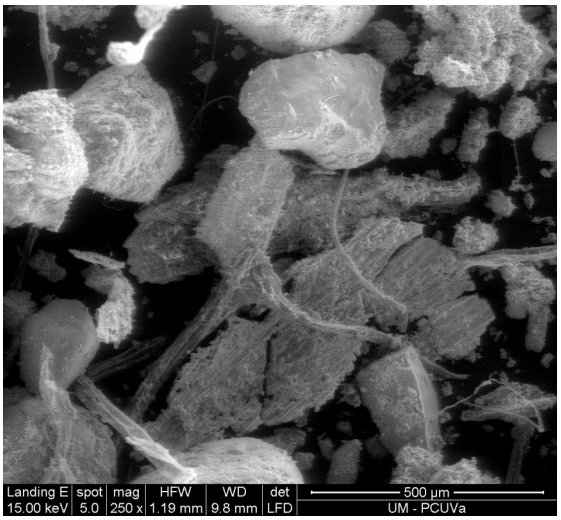


Figura 149. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b - Ampliação (x250).

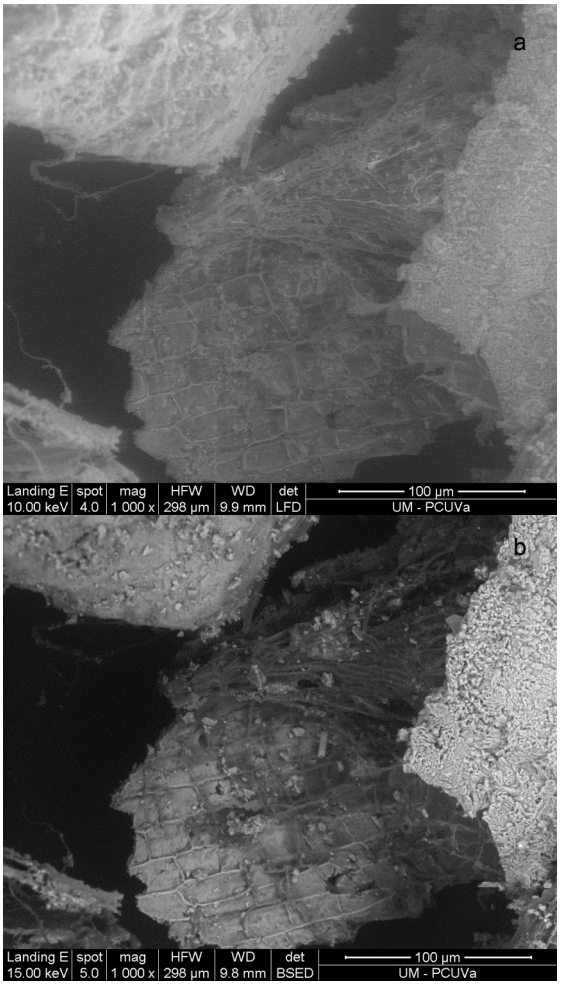


Figura 149.1. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

Na figura 149.2, observam-se células em séries longitudinais pertencentes ao parênquima cortical.

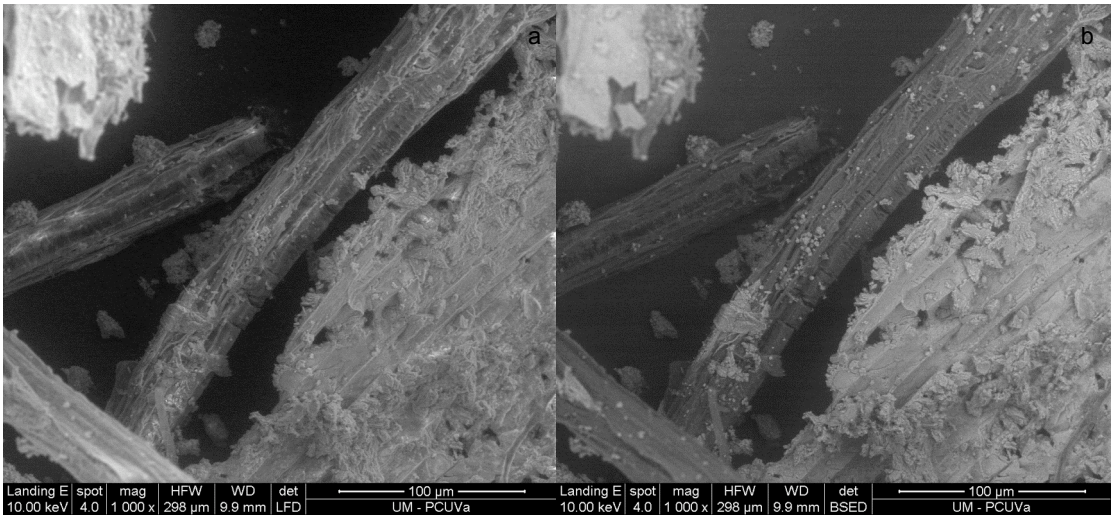


Figura 149.2 Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x1000) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1000) eletrões retrodifundidos.

No bordo da amostra, destaca-se uma zona onde foi identificado um grão de argila e um tricoma, que poderá estar ou esteve, ligado à epiderme (Fig. 150). Os "pêlos" da epiderme surgem de formas diversas, atendendo às imagens da Figura 150.1, observa-se um tricoma fino, alongado e enrolado, constituído por células que também exibem pequenos prolongamentos cobertos por micropartículas aluminossilicatadas evidenciadas pelo brilho que apresentam em electrões retrodifundidos.

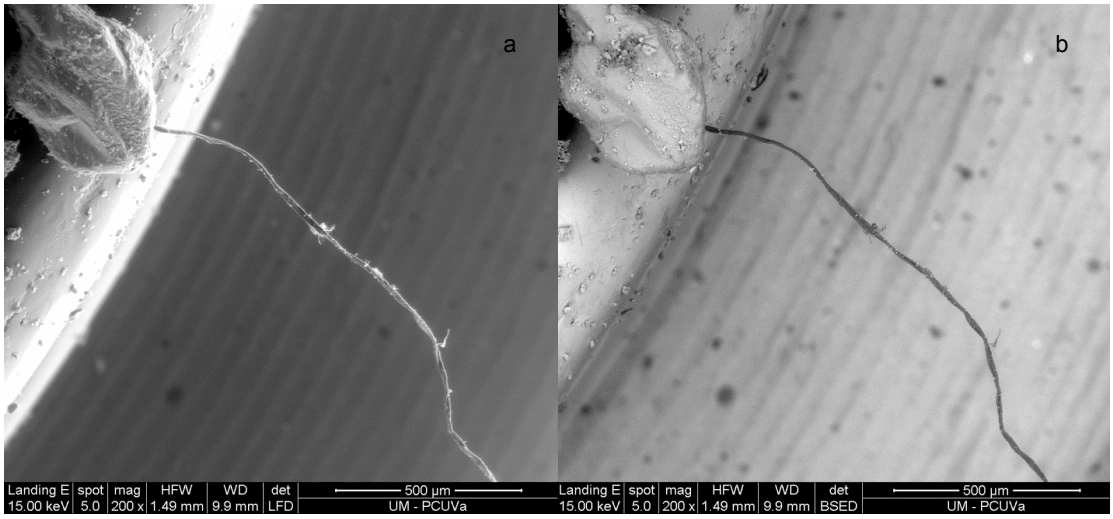


Figura 150. Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x200) - eletrões secundários (b) Ampliação (x200) eletrões retrodifundidos.

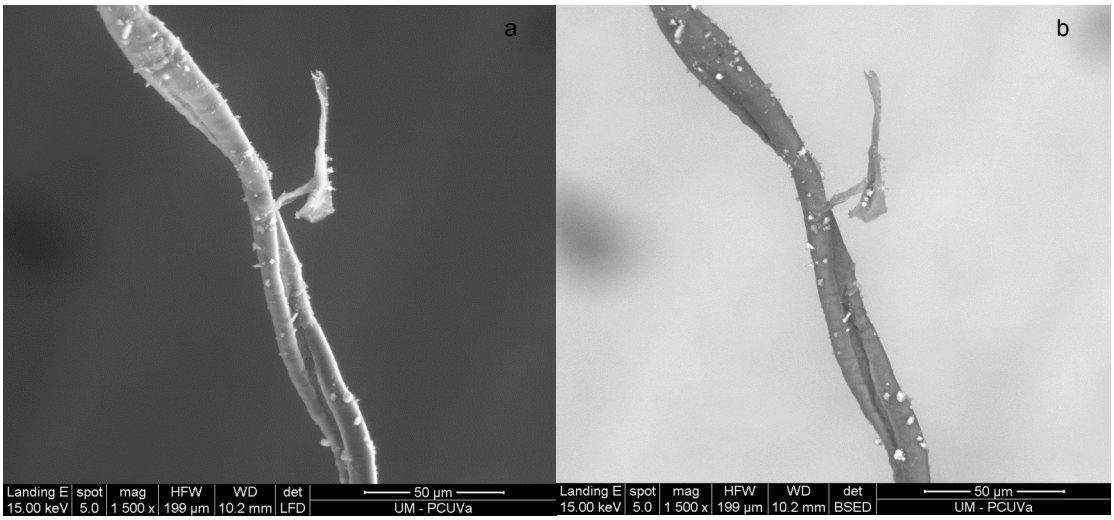


Figura 150.1 Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento obtida na amostra 592b (a) Ampliação (x1500) - eletrões secundários (b) Ampliação (x1500) eletrões retrodifundidos.

6.Considerações finais

A metodologia utilizada neste trabalho, pela aplicação da Microscopia Ótica, da Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), com microanálise por raios-X (EDS), e da Micro-espetroscopia Raman, permitiu a caracterização do conteúdo inorgânico e orgânico dos recipientes cerâmicos *pintianos*, BG., AI., L., G. e H, exumados na Necrópole de *Las Ruedas* em Valladolid.

A análise detalhada por técnicas avançadas, revelou que as amostras provenientes da raspagem do fundo das vasilhas mencionadas, pertencentes a ofertórios vinculados à prática do banquete funerário Vacceo, são constituídas essencialmente por resíduos aluminossilicatados, tendo-se identificado maioritariamente grãos de quartzo, de argila e fragmentos cerâmicos, juntamente com alguns restos vegetais. Verificou-se a ocorrência de minerais tais como, calcite, zircão, óxidos de titânio, provavelmente rútilo, e concentrações de óxidos de ferro. Foi identificada a presença de *char*, nas amostras pertencentes aos túmulos 153 e 172, tendo-se observado uma matriz de textura mais fina formada por uma massa cinzenta, com evidências de um processo de carbonização de matéria orgânica, que poderá ser associado aos incêndios recorrentes na cidade de Pintia, como consequência da utilização do fogo no bairro de olaria de Carralaceña, ou, atendendo à maior proximidade, ativados na zona do crematório de *Los Cinzales*. Na amostra $674a_1$, recolhida no túmulo 172, registou-se a presença localizada de elementos como tório e terras raras, como o cério, lantânio, neodímio e praseodímio, associados aos grãos de argila. Nas amostras $674a_1$ e 690 recolhidas nos túmulos 172 e 174, respetivamente, assinalou-se a presença de grãos de argila fraturados com vestígios de uma liga metálica composta por cobre, níquel, zinco e ferro, que poderá ser latão ou aço, e que possivelmente se trata de uma contaminação pelo manuseamento de utensílios metálicos na recolha de material durante as campanhas de escavação.

No que respeita ao conteúdo orgânico, foram identificados restos vegetais pertencentes a plantas superiores, predominantemente tricomas, como apêndices da epiderme, que resistiram à deterioração, tendo-se observado estruturas pluriseriadas ou uniseriadas pluricelulares, com uma grande variedade de aspetos morfológicos, estruturais e de estado de alteração. É frequente a observação dos tecidos mais resistentes como fibras vegetais e células de parênquima bem preservado, definidas por células dispostas em séries longitudinais, bem como, elementos de vaso com perfurações. Detetou-se um grão de pólen, na amostra $674a_1$, do túmulo 172, conservado pelo elevado grau de resistência da parede

reticulada de esporopolenina. O estudo efetuado pela Microscopia Eletrónica de Varrimento com microanálise por raios-X, permitiu a documentação de impressões vegetais preservadas em material detrítico argiloso, que constituem moldes e contramoldes de estruturas vegetais, por exemplo, em amostras do túmulo 172, foram identificadas impressoes de um tipo de cereal, que de acordo com a literatura pode ser relacionado com o cultivo excedentário cerealista. Em outros casos, observam-se estruturas vegetais mas de composição aluminossilicatada, porém com elevados índices de carbonatos de cálcio, o que leva a supor uma substituição elementar de componentes por processos de fossilização. Para todas as amostras, verificaram-se fibras vegetais com concentrações de aglomerados de forma esférica bastante regular, que surgem distribuídos de modo desordenado na superfície das células, ou individualizados e protegidos, que podem constituir sementes. De modo excepcional, na amostra 555b do túmulo 153, colocou-se a hipótese da presença de fibras de *Quercus*.

Por fim, a caracterização química por microanálise de raios-X, detectou a ocorrência de oxalatos de cálcio e carbonatos de cálcio, que podem indicar resíduos resultantes da degradação de cerveja.

Os objectos cerâmicos examinados foram recuperados em túmulos, estando cobertos parcialmente por solo e selados por lages de calcário, o que se associa à origem da composição química dos sedimentos correspondentes à fase inorgânica das amostras. A presença de restos vegetais foi interpretada numa prespetiva de averiguar os bens alimentares que poderiam ter sido processados nestes mesmos recipientes.

A frequência de resíduos aluminossilicatados dispersos em toda a superfície das amostras, e a deteção de tecidos vegetais preenchidos por material mineral, pode ter dificultado o conhecimento das estruturas, pelo que em trabalhos futuros seja aconselhado recorrer a técnicas complementares, como a cromatografia de fase gasosa para a identificação de grupos moleculares, e apurar outros materiais com Micro-espetroscopia Raman, utilizando um laser com um comprimento de onda superior de 785nm.

A metodologia adoptada parece ter sido a adequada para futuras aplicações em geoarqueologia, devendo esta ser levada a cabo em estrita colaboração com distintas áreas da investigação científica.

Referências bibliográficas

Anuario Vaccea 2009. Campaña XIX de excavaciones arqueológicas en *Pintia* (Padilla de Duero/Peñafiel). Valhadolid: Universidade de Valladolid, Centro de Estudos Vacceos “Federico Wattenberg”.

Guedes, A., Prieto, A.C., 2008. Espectroscopia micro-Raman: fundamentos e aplicações. In: Curso Técnicas aplicadas à análise físico-química de minerais. Geologos, Nº7, 23-26.

Martín Valls, R., 1985. Segunda Edad del Hierro. Las culturas prerromanas. In: J Valdeón (dir.), Historia de Castilla y León. I. *La Prehistoria del Valle del Duero*. Ámbito. Valladolid, pp. 104-131.

Mapa Geológico e Mineiro de Castela e Leão, 1:400.000, realizado por SIEMCALSA para a Portaria do Meio Ambiente Ordenamento do Território, e publicado pela Junta de Castela e Leão, 1995.

Memória do Mapa Geológico e Mineiro de Castela e Leão, 1:400.000, realizado por SIEMCALSA para a Portaria do Meio Ambiente Ordenamento do Território, e publicado pela Junta de Castela e Leão, 1995.

Mínguez, C., Carnicero, F., 2010. De la Región Vaccea a la Arqueología Vaccea. Publicações do Centro de Estudos Vacceos “Federico Wattenberg”. Valhadolid.

Mínguez, C., Gañán, C., Carnicero, F., Martínez, R., 2009. El vino y el banquete en la Ribera del Duero durante la Protohistoria. Publicações do Centro de Estudos Vacceos “Federico Wattenberg”. Valhadolid.

Mínguez, C., Vázquez, J., 2003. Pintia. Un *oppidum* en los confines orientales de la región vaccea. Investigaciones Arqueológicas Vacceas, Romanas y Visigodas (1999-2003). Valladolid.

Powers, M.C., 1953. A new roundness scale for sedimentar particle. Journal of Sedimentary Petrology, 23, 117-119.

Prieto, A.C., Rull-Pérez, F. 2005. Espectroscopía Raman: una herramienta al servicio del Patrimonio Histórico y Artístico. Valladolid. Macla 1, 18-28.

Ribeiro, H., Bernal, A., Flores, D., Pissarra, J., Abreu, I., Romani, J.V., Noronha, F. 2011. Estudo multidisciplinar de um argilito rico de matéria orgânica do Holocénico Médio na Costa Norte de Portugal. Comunicações Geológicas, 98, 93-98.

Webgrafia

www.pintiavaccea.es

www.googleearth.es