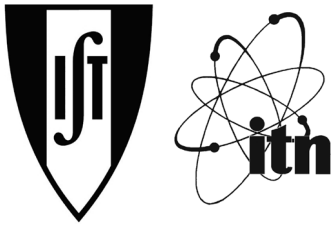
ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

Actas do IX Congresso Ibérico de Arqueometria

(Lisboa, 2011)



SAPaC

Editores Científicos: M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO / INSTITUTO TECNOLÓGICO E NUCLEAR
SOCIEDAD DE ARQUEOMETRÍA APLICADA AL PATRIMONIO CULTURAL
CÂMARA MUNICIPAL DE OEIRAS
2012

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS
Volume 19 • 2012 ISSN: 0872-6086

EDITORES CIENTÍFICOS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso
DESENHO E FOTOGRAFIA – Autores ou fontes assinaladas
CORRESPONDÊNCIA – Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras
Fábrica da Pólvora de Barcarena
Estrada das Fontainhas
2745-615 BARCARENA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos Autores.

Aceita-se permuta
On prie l'échange
Exchange wanted
Tauschverkhr erwunscht

ORIENTAÇÃO GRÁFICA E
REVISÃO DE PROVAS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso
PAGINAÇÃO – M. Fernandes
IMPRESSÃO E ACABAMENTO – Graficamares, Lda. - Amares - Tel. 253 992 735
DEPÓSITO LEGAL: 97312/96

APRESENTAÇÃO

A Nona Edição do Congresso Ibérico de Arqueometria (CIA IX) decorreu em Lisboa de 26 a 28 de Outubro de 2011 nas instalações da Fundação Calouste Gulbenkian. A proposta e compromisso da organização deste evento foi feita pelo Grupo de Geoquímica Aplicada & Luminescência no Património Cultural (GeoLuC) (IST/ITN), dois anos antes na Assembleia Geral da Sociedad de Arqueometría Aplicada al Patrimonio Cultural (SAPaC), e foi aceite por unanimidade.

Com esta decisão, a SAPaC consolida uma linha de actuação, cujo objectivo é difundir e fomentar a colaboração entre os grupos de investigação arqueométrica que trabalham na Península Ibérica. Este objectivo viu-se reforçado e reflectido na composição dos novos órgãos sociais dirigentes da SAPaC, eleita durante a celebração do IX Congresso em Lisboa, que incorpora deste então investigadores portugueses e espanhóis, sendo presidida pela Doutora M. Isabel Dias (IST/ITN, Portugal).

As Actas que aqui se apresentam são uma prova tangível da via integradora desta IX edição do Congresso, verificando-se existir equilíbrio numérico entre os trabalhos apresentados por grupos de investigação portugueses e espanhóis, evidenciando-se mesmo um incremento de projectos em que participam conjuntamente investigadores dos dois países, mostrando o grande interesse que desperta a Arqueometria, em si mesma de natureza interdisciplinar, e os objectivos comuns partilhados pela comunidade científica ibérica.

Definitivamente, este Congresso constituiu um ponto de encontro dos investigadores da disciplina, tendo contribuído para a troca de experiências e o aprofundar de conhecimentos nas diversas metodologias e técnicas aplicadas à caracterização do nosso património histórico e cultural.

A publicação dos trabalhos do CIA IX nos *Estudos Arqueológicos de Oeiras* (EAO), órgão científico do Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, constituiu uma oportunidade única e vantajosa para ambas as partes, já que esta inédita parceria entre uma entidade vocacionada para a investigação e uma Câmara Municipal permitiu uma sinergia de interesses quanto aos custos da publicação deste número e a sua adequada distribuição nacional e internacional. A escolha de uma revista periódica constituiu sem dúvida, a melhor opção, para a garantia de uma divulgação adequada. E a revista sobre a qual recaiu a escolha, prontamente homologada pelo Senhor Presidente da Câmara Municipal de Oeiras, Dr. Isaltino Morais, responde sem dúvida àquele requisito: além de constituir uma referência no panorama editorial nacional em matéria de publicações arqueológicas, com 18 números publicados desde 1991, mantém permuta com cerca de 200 revistas periódicas especializadas, todas de

Arqueologia e Património Arqueológico, especialmente de Espanha, França, Itália, Alemanha, Polónia, Reino Unido, Mónaco e Marrocos, para além de Portugal, incluindo as publicações mais importantes produzidas naqueles países.

Esperamos, deste modo, com a publicação deste volume, ir ao encontro dos interesses de todos os participantes do CIA IX, de todos os que contribuíram com os seus trabalhos para a excelente qualidade deste volume, dos interesses dos associados da SAPaC, dos munícipes de Oeiras, e da comunidade científica nacional e internacional no domínio da arqueometria e da arqueologia.

Pela Comissão organizadora do CIA IX, Presidência da SAPaC
e comissão editorial deste volume dos Estudos Arqueológicos de Oeiras,

M. Isabel Dias
(Instituto Superior Técnico/Instituto Tecnológico e Nuclear, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal)

Clodoaldo Roldán
(Instituto de Ciencia de Materiales, Universidade de Valência, Espanha)

João Luís Cardoso
(Universidade Aberta e Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, Portugal)

Oeiras, 31 de Outubro de 2012

Estudos Arqueológicos de Oeiras,
19, Oeiras, Câmara Municipal, 2012, p. 163-172

ESTUDO ARQUEOMETALÚRGICO DE ARTEFACTOS PROVENIENTES DO CASTRO DE VILA NOVA DE SÃO PEDRO (AZAMBUJA, PORTUGAL)

F. Pereira[1,2]*, R. J. C. Silva[2], A. M. M. Soares[2,3] & M. F. Araújo[2]

Resumo

O Castro de Vila Nova de São Pedro (VNSP), localizado no concelho da Azambuja, distrito de Lisboa é um povoado com ocupação predominantemente calcolítica (III Milénio a.C.). O estudo incidiu num conjunto de 53 artefactos à base de cobre (na sua maioria em estado fragmentado) pertencente à extensa colecção metalúrgica de VNSP que se contra depositada no Museu Arqueológico do Carmo (MAC), utilizando micro-espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias (micro-EDXRF), microscopia óptica (OM), microscopia electrónica de varrimento acoplada a micro-análise de raios X (SEM-EDS) e medidas de micro-dureza de Vickers. Os resultados mostram que os artefactos são constituídos essencialmente por cobre e cobre com arsénio, dos quais 38% podem ser considerados ligas de cobre-arsénio (As > 2%). Foi encontrada uma associação estatísticamente significativa entre os artefactos manufacturados nessa liga cobre-arsénio e os classificados como utensílios/armas (lâminas, pontas de seta e punhais). A análise microestrutural mostra que 73% do grupo foi modelado com ciclos de operações de forjagem mais recozimento e 23% dos artefactos receberam uma martelagem final a frio. Foi identificada uma associação entre a presença de uma forjagem final e artefactos apresentando maiores conteúdos em arsénio. Não se encontraram correlações directas entre o conteúdo em arsénio e/ou evidências de forjagem final com a dureza do artefacto. No entanto, foi observado que foi aplicada uma forjagem mais intensa no gume dos artefactos, independentemente do teor de arsénio na liga, obtendo-se uma maior dureza nessa área.

Palavras-chave: Calcolítico, Arsénio, composição elementar, microestrutura, micro-dureza de Vickers

Abstract

The Castro de Vila Nova de São Pedro (VNSP) is an emblematic settlement located at Azambuja, Portugal. It was predominantly occupied during the Chalcolithic period (III Millennium BC). A diversified collection of 53 copper-based artefacts (mostly in a fragmentary condition), belonging to the extensive metallic collection of VNSP deposited at MAC, was studied using micro-EDXRF spectrometry, optical microscopy, SEM-EDS and Vickers microhardness measurements. Results show that the artefacts collection is mainly composed of copper or arsenical copper, being 38% made of copper alloyed with arsenic (As > 2%). A statistically significant association was found between copper alloyed with arsenic and artefacts classified as tools/weapons (blades, arrowheads and daggers). Microstructural analyses show that the majority of this group (73%) was shaped with forging plus annealing operation cycles and 23% received a final cold hammering. An association between the presence of a final forging treatment and artefacts presenting higher arsenic contents was identified. Nevertheless, no direct correlation was found between the arsenic content of the alloy and/or a final forging treatment and artefacts hardness. However, it was observed that a harder forging was applied to the cutting edge of the artefacts and despite the arsenic content in the alloy a high hardness was obtained in this area.

Keywords: Chalcolithic, Arsenic, elemental composition, microstructure, Vickers microhardness

---

[1]CENIMAT/I3N, Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal. *Corresponding author. fpsp@campus.fct.unl.pt

[2]Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal.

[3]Museu Arqueológico do Carmo, Associação dos Arqueólogos Portugueses, 1200-092 Lisboa, Portugal.

1 – INTRODUÇÃO

A Estremadura Portuguesa é uma região fundamental no estudo da metalurgia do Calcolítico devido à existência de grandes povoados com evidências de produção de metal (SOARES & CABRAL, 1993; SOARES *et al*., 1996; MÜLLER *et al*., 2008), de entre os quais se encontra o Castro de Vila Nova de São Pedro (VNSP) (Fig. 1).

Fig. 1 – Localização do Castro de Vila Nova de São Pedro.

Das escavações arqueológicas efectuadas em VNSP foi recuperada uma extensa e diversificada colecção metalúrgica que se encontra depositada no Museu Arqueológico do Carmo em Lisboa (SOARES, 2005). Apesar da grande importância e elevado número de artefactos e materiais relacionados com actividades metalúrgicas que foram recuperados, pouca investigação foi efectuada até ao presente dia (PAÇO & ARTHUR, 1952; PAÇO, 1955, 1964; JUNGHANS *et al*., 1960, 1968, 1974; MÜLLER & SOARES, 2008). Para além disso, existem também muitas questões controversas, como o uso intencional ou não de arsénio para fabricar uma liga mais dura (ROVIRA, 2004) e/ou tipologias específicas (MÜLLER & SOARES, 2008; MÜLLER E PERNICKA, 2009).

O estudo aqui apresentado de parte da colecção metálica de VNSP pretende contribuir para um conhecimento mais profundo da metalurgia durante o Calcolítico nesta área. Tenciona avaliar o conteúdo em arsénio nos cobres e estabelecer eventuais relações entre as tipologias e funções dos artefactos, determinar as operações de manufactura envolvidas, a sua evolução e contribuição para a produção de um material mais duro e forte.

2 – COLECÇÃO METÁLICA

O conjunto seleccionado para este estudo é composto por 53 artefactos na sua maioria em estado fragmentado. Foi atribuido um código a cada artefacto, de acordo com a tipologia identificada (VNSP seguido de um número e letra correspondente a cada tipologia). Alguns fragmentos apresentam uma tipologia indeterminada devido à forma amorfa ou dimensão reduzida que não permite uma identificação precisa. Os artefactos

foram posteriormente agrupado em quatro conjuntos, de acordo com as suas possíveis funções: utensílios (tipologias: A + C + F), machados (D), utensílios/armas (E + G) e miscelânia (B + H + I) onde se incluem os restantes grupos sem função atribuída (Fig. 2). O grupo dos utensílios/armas inclui os artefactos que tanto poderiam ser usados em actividades domésticas e de produção, como para guerra ou prestígio social. Os machados foram agrupados separadamente porque poderiam ser utilizados tanto como utensílios, armas ou como lingotes (COSTA CARAMÉ *et al*., 2010; SOARES, 2008).

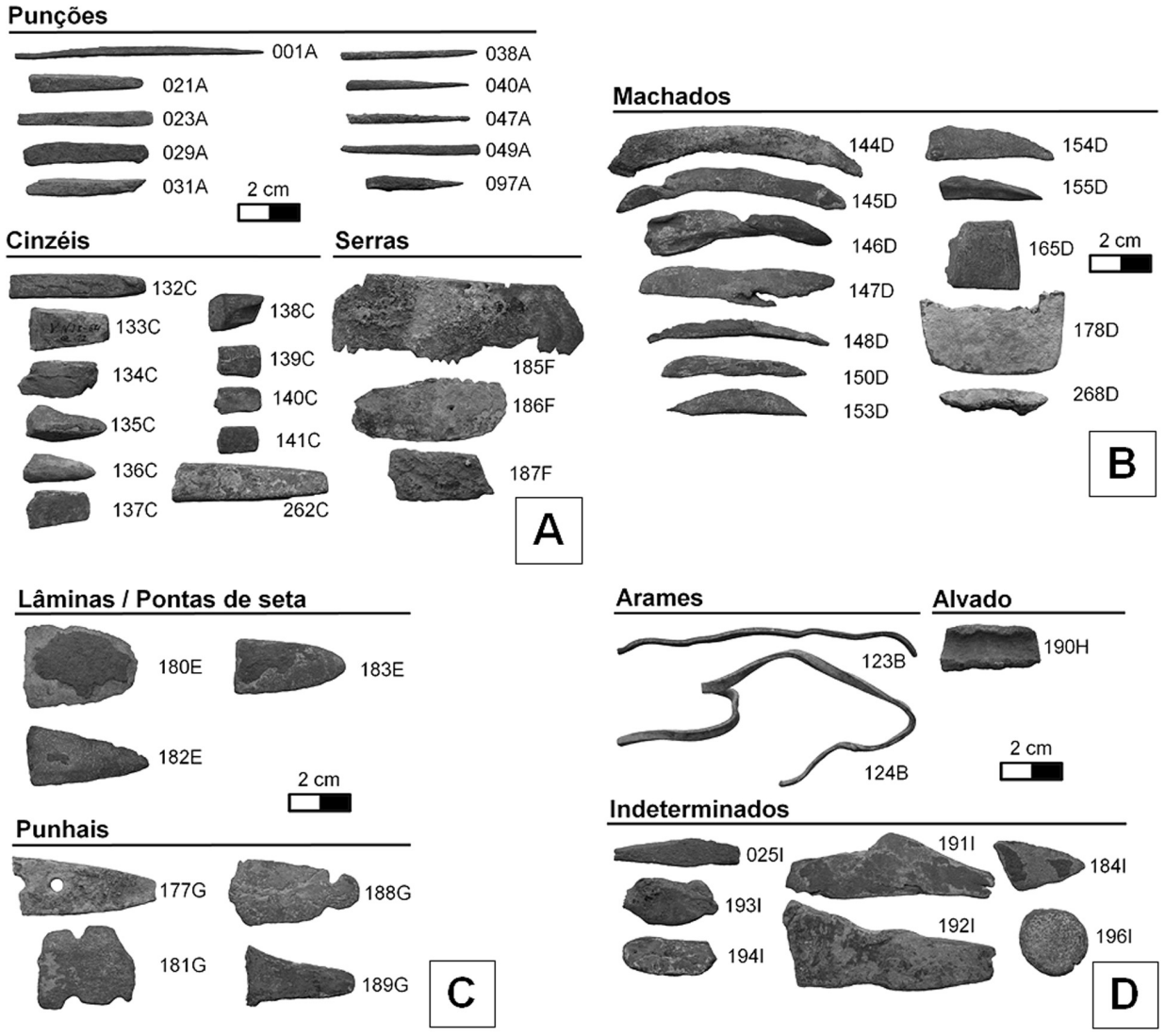


Fig. 2 – A: Utensílios (A + C + F); B: Machados (D); C: Utensílios/Armas (E + G); D: Miscelânea (B + H + I).

3 – METODOLOGIA

A selecção de artefactos em estado fragmentado permitiu pequenas amostragens (em 51 casos) com montagem em resina epóxida, ou a remoção superficial da camada de produtos de corrosão numa pequena área (em 2 casos). Em ambas as situações foram realizados polimentos até 1 µm de granulometria. Os artefactos foram analisados por micro-espectrometria de fluorescência de raios X, de energias disper-

sivas (micro-EDXRF) para a determinação da composição elementar e depois observados no microscópio óptico (OM) para caracterização da sua microestrutura, com observações em campo claro (CC), campo escuro (CE) e sob luz polarizada (Pol), antes e depois de contrastar a amostra. Duas amostras foram também analisadas por microscopia electrónica de varrimento acoplada a micro-análise de raios X (SEM-EDS). As medidas de micro-durezas de Vickers foram efectuadas nas amostras montadas em resina, aplicando uma força de 0,2 Kgf/mm^2 (HV0,2) durante 10 s num equipamento Zwick-Roell Indentec ZHVμ. Os pormenores relativos à preparação de amostras, bem como aos equipamentos, técnicas e procedimentos analíticos foram anteriormente descritos (FIGUEIREDO *et al*., 2007; VALÉRIO *et al*., 2007).

A análise estatística foi efectuada utilizando o Matlab Versão 7.10.0.499 (R2010a), The Mathworks, Inc®. Foram realizados testes t emparelhados da hipótese que duas amostras iguais provêm de distribuições com médias iguais, utilizando a função "t-test" da caixa de ferramentas de estatística. A análise de regressões lineares foi realizada pela função "polytool" também da caixa de ferramentas de estatística. O teste exacto de Fisher foi realizado usando a ferramenta disponível online: http://www.graphpad.com/quickcalcs/contingency1.cfm

A hipótese nula foi rejeitada a níveis de significância inferiores a 5% ($p < 0,05$).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – *Composição de liga*

Os resultados obtidos pela micro-EDXRF indicam que os artefactos são compostos de cobre e cobre com arsénio (entre 0,10% e 9,13% de As). Verificou-se que 23% das amostras apresentam teores de arsénio inferiores ao limite de detecção (< 0,10%) e que em 38% os teores de arsénio podem ser considerados como impurezas (0,10% < As < 2%). Apenas 39% do conjunto analisado, apresenta conteúdos de arsénio que podem ser considerados como elementos de liga (As > 2%). O conteúdo em ferro foi sempre inferior ao limite de detecção (< 0,05%).

Os sítios arqueológicos ibéricos com as primeiras evidências de metalurgia do cobre apresentam artefactos de cobre e de cobre arsenical (RUIZ TABOADA & MONTERO-RUÍZ, 1999), o que se verifica igualmente para esta colecção. A relação entre os teores de arsénio e as tipologias estabelecidas mostram uma tendência para os teores mais elevados de arsénio (As > 2%) se encontrarem presentes nos utensílios/armas (Fig. 3) que foi estatísticamente comprovada (Teste exacto de Fisher com p = 0,0131).

Assim sendo, para o conjunto de utensílios/armas parece ter havido uma escolha intencional de uma liga com um teor mais elevado de arsénio com o objectivo de aumentar a sua dureza e/ou obter uma diferente coloração do cobre, mais amarela (artefactos de prestígio).

4.2 – *Caracterização Microestrutural*

As principais características microestruturais encontradas foram os grãos quase equiaxiais α-Cu com maclas de recozimento e menos frequentemente, bandas de deformação (Fig. 4) o que indica que a maioria dos artefactos de VNSP (73%) foram manufacturados com ciclos de forjagem e recozimento.

Em 23% dos casos foi aplicado um tratamento de forjagem final. Apenas dois exemplares (representando 4%) apresentam microestruturas de vazamento com alguma deformação mecânica, tratando-se possivelmente de artefactos incompletos e abandonados antes de finalizados. Os resultados também apontam para uma associação que se confirmou ser estatisticamente significativa (teste exacto de Fisher, p = 0,0003) entre a existência de forjagem final e artefactos (utensílios e utensílios/armas) com teores mais elevados em arsénio (As > 2%) (Fig. 5).

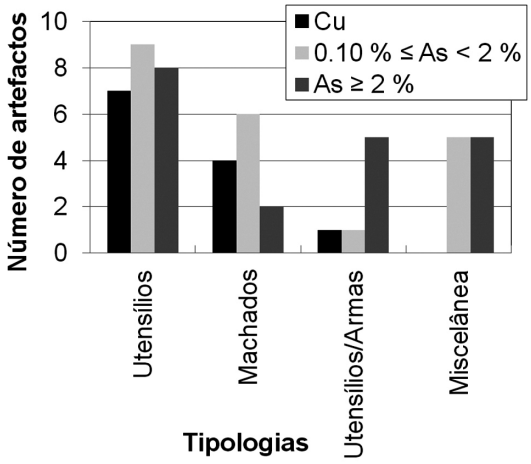


Fig. 3 – Distribuição do teor de arsénio pelos grupos de tipologias.

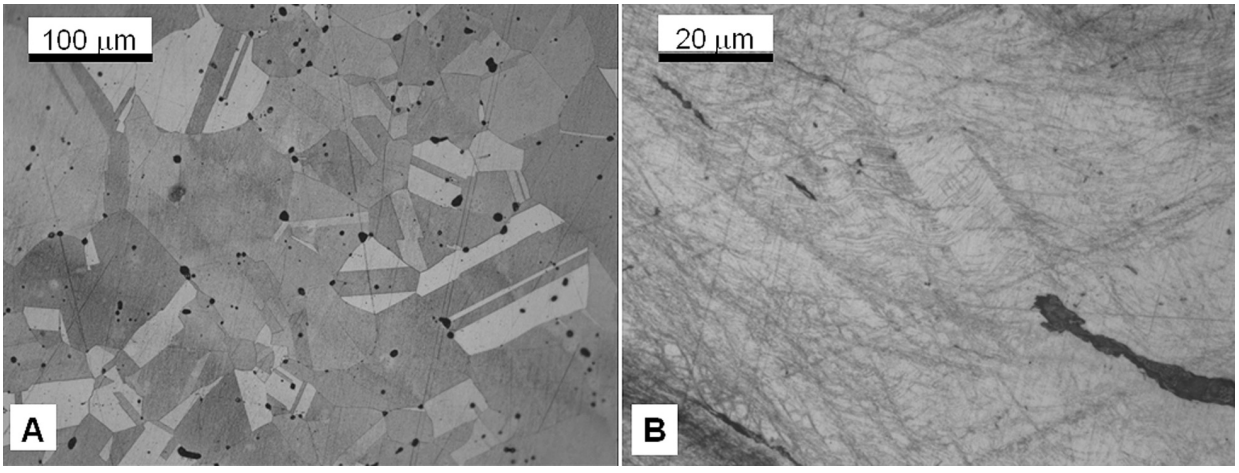


Fig. 4 – Imagens (OM) de A: VNSP133C (As < 0,10%) e B: VNSP025I (As = 3,37%) revelando as maclas de recozimento e as bandas de deformação, respectivamente (ambos sob CC e contrastado).

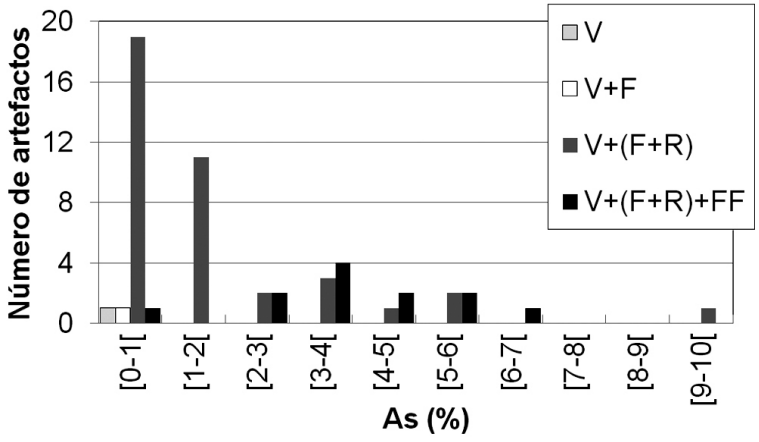


Fig. 5 – Distribuição dos procedimentos de manufactura pelos conteúdos em arsénio.

Assim, nos artefactos com teores de As > 2% e uma aparência mais amarela, poderá ter sido aplicado um forjagem final a frio de forma a obter uma liga mais dura e/ou um tratamento final da superfície.

Nos artefactos de cobre ou com baixos teores de arsénio foi detectada a presença de inclusões vermelhas (sob CE e iluminação Pol). Foram identificadas por SEM-EDS como sendo um composto Cu-O, atribuído ao óxido cuproso (Cu_2O) que ocorre devido a uma decomposição eutética em sistemas Cu-O. Este eutético aparece como uma rede interdendrítica de inclusões de óxidos na matriz de α-Cu (Fig. 6A).

Em artefactos com teores de arsénio mais elevados, observou-se uma diminuição ou total ausência dos óxidos de cobre devido às propriedades desoxidantes do arsénio (HOOK *et al*., 1991). A presença de uma fase azul-acinzentada ao longo dos limites de grão α-Cu (sob iluminação CC, CE e Pol no OM) foi identificada por SEM-EDS como uma fase rica em As (γ) (Fig. 6B), sendo a sua formação atribuida ao fenómeno da segregação inversa do arsénio. Ocorre quando um fluxo de líquido enriquecido de soluto migra para as regiões mais periféricas durante o início da solidificação após vazamento, resultando numa concentração de constituintes de baixa fusão (como o arsénio em ligas de cobre), nas regiões onde a solidificação primeiro ocorre (CRADDOCK, 1995).

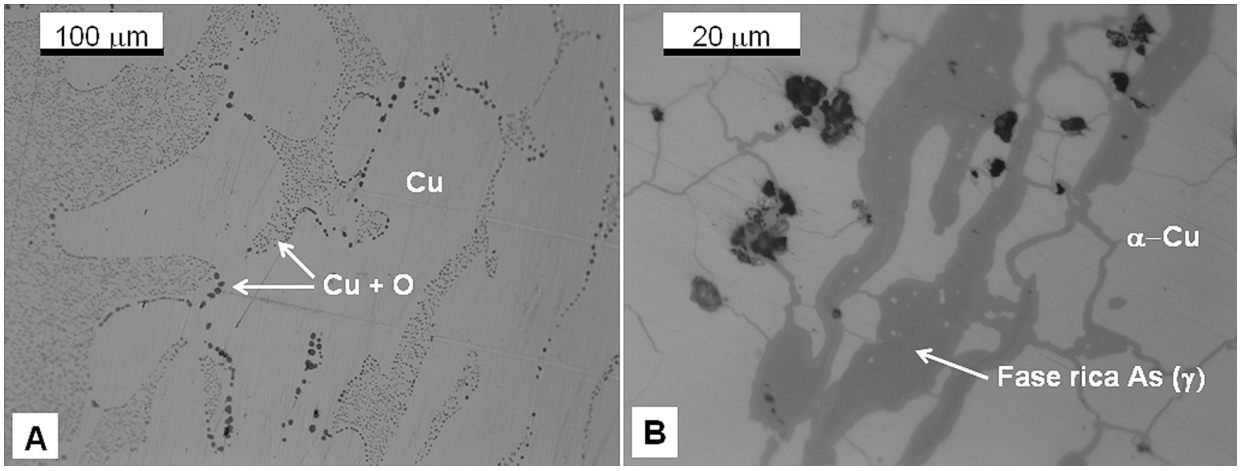


Fig. 6 – A: Imagem (OM) de A: VNSP268D (As < 0,10%) mostrando a identificação por MEV da fase α-Cu e as inclusões de Cu_2O (Cu + O); B: VNSP148D (As = 9,13%) mostrando a identificação por SEM-EDS da fase rica em arsénio (γ) e da fase α-Cu.

4.3 – *Medidas de micro-durezas de Vickers*

Alguns autores apontam para uma melhoria das propriedades mecânicas de um metal com adição de arsénio e ciclos termomecânicos de forjagem e recozimento (MOHEN, 1990; ROVIRA, 2004). De forma a estudar o efeito do processo termomecânico no endurecimento da liga foram efectuadas medidas de microdureza em 51 das amostras montadas em resina, no centro e, quando aplicável, perto das áreas de gume e lado oposto (designado fractura) (Fig. 7).

A grande dispersão dos valores obtidos não permitiu encontrar nenhuma associação estatisticamente significativa entre o teor de arsénio ou ciclos termomecânicos e as medidas de dureza, provavelmente devido à existência de outros factores (tamanho de grão, constituição das fases e corrosão intragranular) que podem influenciar as medidas de dureza efectuadas.

Na análise de 24 artefactos nas três áreas (gume, centro e fractura) e foi encontrada uma diferença estatisticamente significativa na comparação de dureza entre o gume e o centro (teste t-emparelhado, p = 0,037), o que indica a tendência do gume ser mais duro que o centro (Fig. 8).

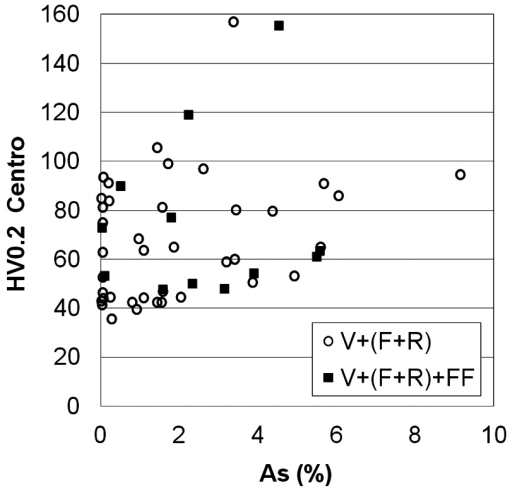


Fig. 7 – Medidas de micro-durezas de Vickers (HV0,2; 10 s) em função dos teores de arsénio dos artefactos e sequências operacionais V + (F + R) e V + (F + R) + FF.

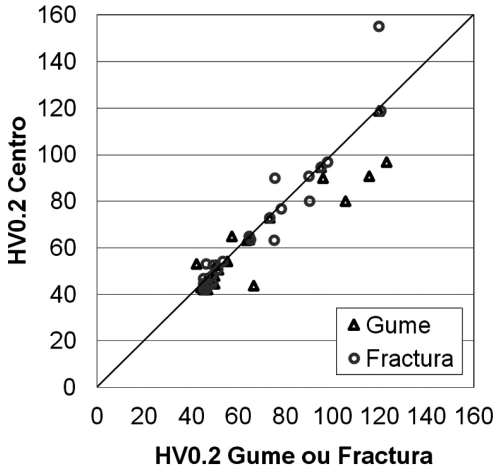


Fig. 8 – Comparação das medidas de micro-dureza de Vickers (HV0,2; 10 s) entre gume e áreas de fractura em relação ao centro.

As diferenças de durezas entre a fractura e centro não são estatísticamente significativas (p = 0,457) e apesar de seis dos nove artefactos com teores de As > 2%, apresentarem um gume mais duro, não foi possível confirmar se o aumento de dureza devido a intenso trabalho termomecânico seria mais significativo em ligas de cobre com arsénio, embora a aplicação de um trabalho termomecânico mais intenso nos gumes tenha resultado numa maior dureza.

5 – CONCLUSÕES

A caracterização química e microestrutural, complementada com testes de micro-dureza dos artefactos, permitiram estabelecer correlações entre a composição elementar e a tipologia ou função do artefacto, assim como também entre a composição elementar e as propriedades mecânicas, nomeadamente a sua dureza.

O elevado número de fragmentos de artefactos, alguns com indicação de terem sido cortados, sugere a existência de operações de reciclagem. A diminuição de conteúdos de arsénio durante eventuais operações de reciclagem pode ser uma explicação para a grande variabilidade de arsénio nos artefactos analisados neste estudo. Assim sendo, os artefactos funcionais, sujeitos a um maior desgaste, seriam mais frequentemente reciclados resultando numa redução dos teores de arsénio por perdas por oxidação e evaporação de fumos de As_2O_3 (MCKERRELL & TYLECOTE, 1972). Artefactos de maior prestígio e menor uso iriam apresentar maiores conteúdos em arsénio uma vez que sofreriam menos operações de reciclagem.

Foi encontrada uma associação estatisticamente significativa entre ligas de cobre com teores de arsénio superiores a 2% e artefactos classificados como utensílios/armas, o que pode indicar a escolha de uma liga com maior teor em arsénio de forma a aumentar resistência mecânica do artefacto e/ou a preferência por uma cor mais amarela, mais adequada a artefactos de prestígio/cerimónia (GIUMLIA-MAIR, 2005). Contudo, não se pode excluir a hipótese de alguns artefactos classificados como utensílios, poderem ter tido igualmente uma função cerimonial ou de prestígio. A correlação encontrada entre funções/tipologias dos artefactos e conteúdos em arsénio indicia um grau de controlo sobre a selecção das ligas usadas em VNSP.

O processo de manufactura mais utilizado (73% dos casos) consiste em um ou mais ciclos termomecânicos de forjagem e recozimento das ligas vazadas. A sequência operacional de recozimento seguida de forjagem final (23% dos casos) poderá ter sido efectuada com o propósito de produzir uma liga mais dura. A forjagem final associada a artefactos com teores de arsénio mais elevados também aponta para outra hipótese. Este tratamento poderia ter como objectivo a obtenção de uma superfície final mais apelativa e cuidada, uma vez observou-se que a liga apresenta uma tonalidade mais amarela. É possível que inicialmente a inovação na aparência (liga com uma cor diferente) tivesse sido mais apreciada do que a alteração das propriedades mecânicas.

No que diz respeito às medidas de micro-durezas, foi observado que foi aplicada uma forjagem mais intensa nos gumes dos artefactos e consequentemente obteve-se uma maior dureza nesta área, independentemente do conteúdo em arsénio da liga.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho de investigação foi efectuado no âmbito do projecto EARLYMETAL financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (PTDC/HIS-ARQ/110442/2008). Os autores agradecem também o apoio financeiro concedido ao CENIMAT/I3N através do Projecto Estratégico LA25/2011-2012 (PEst-C/CTM/LA0025/2011). F.P. agradece a bolsa de doutoramento (SFRH/BD/78107/2011). Os autores agradecem ao Museu Arqueológico do Carmo/Associação dos Arqueólogos Portugueses pela disponibilização dos materiais.

REFERÊNCIAS

CRADDOCK, P. T. (1995) – *Early metal mining and production*. The University Press, Cambridge, p. 284-292.

COSTA CARAMÉ, M. E.; BONILLA, M. D .Z.; GARCÍA SANJUAN, L. & WHEATLY, D. W. (2010) – The Copper Age Settlement of Valencina de la Concepción (Seville, Spain): Demography, Metallurgy and Spatial Organization. *Trabajos de Prehistoria* 67 (1), p. 85-117.

FIGUEIREDO, E.; VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F. & SENNA-MARTINEZ, J. C. (2007) – Micro-EDXRF surface analysis of a bronze spear head: Lead content in metal and corrosion layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research* 580, p. 725-727.

GIUMLIA-MAIR, A. (2005) – Copper and copper alloys in the Southeastern Alps: an overview. *Archaeometry* 47 (2), p. 275-292.

HOOK, D. R.; FREESTONE, I. C.; MEEKS, N. D.; CRADDOCK, P. T. & ONORATO, A. M. (1991) – The early production of copper-alloys in south-east Spain. In: PERNIKA, E. & WAGNER, G. A. (Eds.), *Proceedings of Archaeometry* 90. Basel: Birkhaüser, p. 65-76.

JUNGHANS, S.; SANGMEISTER, E. & SCHRÖDER, M. (1960) – Metallanalysen kupferzeitlicher und frühbronzezeitlicher Bondenfunde aus Europa, *Studien zu den Anfängen der Metallurgie* 1. Berlin: Gerb. Mann Verlag.

JUNGHANS, S.; SANGMEISTER, E. & SCHRÖDER, M. (1968) – Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas. *Studien zu den Anfängen der Metallurgie* 2 (1-3). Berlin: Gebrüder Mann Verlag.

JUNGHANS, S.; SANGMEISTER, E. & SCHRÖDER, M. (1974) – Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas. *Studien zu den Anfängen der Metallurgie* 2 (4). Berlin: Gebrüder Mann Verlag.

MCKERRELL, H.; TYLECOTE, R. F. (1972) – The working of copper-arsenic alloys in the Early Bronze Age and the effect of the determination of provenance. *Proceedings of the Prehistoric Society* 38, p. 209-218.

MOHEN, J.-P. (1990) – *Métallurgie préhistorique*. Paris: Masson, p. 97-101.

MÜLLER, R. & PERNICKA, E. (2009) – Chemical analyses in archaeometallurgy: a view on the Iberian Península. In: KIENLIN, T. L.; ROBERTS, B. (Eds.), *Metals and Society – Studies in honour of Barbara S. Ottaway*. Bonn: Verlag Dr. Rudolf Habelt GMBH, p. 296-306.

MÜLLER, R. & SOARES, A. M. (2008) – Traces of Early Copper Prodution at the Chalcolitic Foritification of Vila Nova de São Pedro (Azambuja, Portugal). *Madrider Mitteilungen* 49, p. 94-114.

PAÇO, A. & ARTHUR, M. L. C. (1952) – Castro de Vila Nova de S. Pedro, II – Alguns Objectos Metálicos. *Zephyrus* 3, p. 31-39.

PAÇO, A. (1955) – Castro de Vila Nova de S. Pedro, VII – Considerações sobre o problema da Metalurgia, *Zephyrus* 6, p. 27-40.

PAÇO, A. (1964) – Castro de Vila Nova de S. Pedro, XVI – Metalurgia e Análises Espectrográficas. *Anais da Academia Portuguesa de História*, II Série, 14. Lisboa, p. 159-165.

ROVIRA LLORENS, S. (2004) – Tecnología metalúrgica y cambio cultural en la Prehistoria de la Península Ibérica. *Revista de Historia* 17, p. 9-40.

RUÍZ TABOADA, A. & MONTERO-RUÍZ, I. (1999) – The oldest metallurgy in western Europe. *Antiquity* 73 (282), p. 897-902.

SOARES, A. M. M. & CABRAL, J. M. P. (1993) – Cronologia absoluta para o Calcolítico da Estremadura e do Sul de Portugal. In: *1.º Congresso de Arqueologia Peninsular, Actas. Trabalhos de Antropologia e Etnologia* 33 (3-4). Porto, p. 217-235.

SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F.; ALVES, L. & FERRAZ, M. T. (1996) – Vestígios metalúrgicos em contextos calcolíticos e da Idade do Bronze no Sul de Portugal. In: *Miscellanea em Homenagem ao Professor Bairrão Oleiro*. Lisboa: Edições Colibri, p. 553-579.

SOARES, A. M. M. (2005) – A metalurgia de Vila Nova de São Pedro. Algumas reflexões. In: ARNAUD, J. M. & FERNANDES, C. V. (Eds.), *Construindo a memória. As colecções do Museu Arqueológico do Carmo*. Lisboa: Associação dos Arqueólogos Portugueses, p. 179-188.

VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F. & CANHA, A. (2007) – EDXRF and micro-EDXRF studies of Late Bronze Age metallurgical productions from Canedotes (Portugal). *Nuclear Instruments Methods B*. 263, p. 477-482.