

Ouro e tesouros patrimoniais: compreender e conservar

Maria Filomena Guerra

A ETERNA BUSCA DE CONHECIMENTOS SOBRE A EVOLUÇÃO DAS SOCIEDADES QUE NOS PRECEDERAM PASSA PELO ESTUDO DOS DOCUMENTOS QUE NOS FORAM LEGADOS, DAS OBRAS DE ARTES QUE FOMOS CAPAZES DE CONSERVAR E DOS VESTÍGIOS ARQUEOLÓGICOS QUE CONSEGUIMOS ATÉ HOJE DESCOBRIR.

Apesar do primeiro trabalho efectuado por Klaproth em 1798 (Klaproth 1798), é a revolução no mundo da Física e da Química no final do século XIX que faz recrudescer o interesse pelo passado no seio da comunidade científica. As novas descobertas

científicas vão encontrar rapidamente uma aplicação no domínio do património cultural, mesmo se as primeiras aplicações são raras, pois parcialmente destrutivas. Para citar os cientistas mais célebres, Marcelin Berthelot publica entre 1877 e 1906 vinte trabalhos sobretudo sobre a análise de metais e Humphrey Davy publica nos anos 1920 análises de pinturas (Caley 1948). A referir ainda o trabalho de Friedrich Rathgen (Rathgen 1898) que foi director de 1888 a 1927 do mais antigo laboratório de conservação e restauro (Riederer 1976).

São, no entanto, os anos 1950 que vêem nascer uma nova disciplina, designada “Arqueometria”, cujo advento está intrinsecamente ligado ao lançamento em Inglaterra de duas novas revistas: “Archaeometry” e “Studies in Conservation” (ver Beck 1980). No seu início, a Arqueometria contava com três grandes temas: a datação, a prospecção geofísica e a caracterização dos materiais. A datação vê o seu desenvolvimento ligado às inovações no campo da Física nuclear – radiocarbono, séries radioactivas, etc. – da Física do estado sólido e do magnetismo; a prospecção geofísica desenvolve-se graças aos novos aparelhos de medida das propriedades electromagnéticas da Terra; e a caracteriza-

Maria Filomena Guerra obteve o doutoramento em Física em Portugal, e faz investigação em França onde se notorizou pelo seu trabalho em arqueometria. Trabalha no *Palais du Louvre*, no *Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France*, CNRS.

Referências

- Beck C.W. 1980. Archaeometric Clearinghouse, *Journal of Field Archaeology* 7: 4. 461-465.
- Caley E.R. 1948. On the application of Chemistry to Archaeology, *The Ohio Journal of Science* 48:1, 1-14.
- Craddock P.T., Cowell M.R., Guerra M.F. 2005. Controlling the composition of gold and the invention of gold refining in Lydian Anatolia, *Anatolian Metal III, Der Anschnitt* 18, 67-77
- Di Mantova A., Guerra M.F. 2005. Les bagues à cartouche. In *Trésors antiques, bijoux de la collection Campana*, Louvre, Editions 5 Continents, 111-113
- Guerra M.F., Calligaro T. 2003. The analysis of gold: manufacture technologies and provenance of the metal, *Measurement in Science and Technology* 14, 1527-1537.
- Guerra M.F. 2004a, Fingerprinting ancient gold with proton beams of different energy, *Nucl. Instrum. and Methods B* 226, 185-198
- Guerra M.F. 2004b. The circulation of South American precious metals in Brazil in the end of the 17th century, *Journal of Archaeological Sciences* 31, 1225-1236.
- Guerra M.F., Calligaro T., Dran J.-C., Moulherat C., Salomon J. 2005. Development of a PIXE, PIGE and PIXE-XRF combination for the analysis of the gold from the First Empire of the Steppes. In *Geoarcheological and Bioarcheological Studies* 3, H. Kars & E. Burke eds., 343-346.
- Guerra M.F. 2005, Trace elements fingerprinting using accelerators and ICP-MS: circulation of gold from the 6th century BC to the 12th century AD, In *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis*, R. Van Grieken & K. Janssen eds., Balkema, Taylor and Francis group, London, 223-244
- Guerra M. F., Calligaro T., Radtke M., Reiche I., Riesemeier H. 2005. Fingerprinting ancient gold by measuring Pt with spatially resolved high energy Sy-XRF, *Nucl. Instrum. and Methods B* 204, 505-511.
- Guerra M.F. 2006. Etruscan gold jewellery pastiches of the Campana's collection revealed by scientific analysis. In *De Re Metallica: dalla produzione antica alla copia moderna*, Studia Archaeologica 150, Cavallini M., Gigante G. E. eds., L'Erma Di Bretschneider, Roma, 103-128.
- Guerra M.F., Calligaro T., Perea A. 2007. The treasure of Guarrazar: tracing the gold supplies in Visigothic Iberian peninsula, *Archaeometry* 49:1, 53-74 (free on-line Archaeometry-Blackwell)
- Gopher A., Tsuk T., Shalev S., Gophna R. 1990. Earliest Gold Artifacts in the Levant, *Current Anthropology* 31:4, 436-443.
- Hall, M E, Brimmer S P, Li F H, Lablonsky L. 1998. ICP-MS and ICP-OES Studies of Gold from a Late Sarmatian Burial, *Journal of Archaeological Sciences* 25, 545-552.
- Junk S.A., Pernicka E. 2003. An Assessment of Osmium Isotope Ratios as a New Tool to Determine the Provenance of Gold with Platinum-Group Metal Inclusions, *Archaeometry* 45,2, 313-331
- Klaproth, M. H. 1798. *Mémoire de Numismatique*

ção desenvolve-se em paralelo com as novas descobertas ligadas às propriedades físicas, químicas, mecânicas, etc. dos diferentes materiais.

O desenvolvimento de outros centros de interesse, trazendo chaves diferentes para abrir os segredos do passado, tais como a biologia, a climatologia, e a genética, teve como consequência a reorganização dos temas de investigação da Arqueometria em áreas mais específicas e, por conseguinte, o aparecimento de novos grupos de investigação e de novas revistas de especialidade (as actas do "International Symposium on Archaeometry" dão uma ideia desta evolução).

A ciência dos materiais do património é um dos grandes temas actuais da Arqueometria. Este tema agrupa uma larga comunidade científica que investiga a evolução das técnicas de fabricação dos objectos do passado, tenta traçar as antigas rotas de comércio e compreender os mecanismos de alteração. Vidros, metais, cerâmicas, pedras preciosas, pigmentos, tecidos, obsidianas, são alguns dos materiais utilizados na fabricação das diferentes obras que chegaram até nós (Pollard et al 2007). Entre eles o ouro, metal de prestígio que tem acompanhado a nossa história desde o final do V milénio a.C., de acordo com os vestígios encontrados até hoje na Bulgária, Anatólia, Mesopotâmia e Egipto (Gopher et al 1990).

Sob a forma de pepita ou pó ("visível"), o ouro pode ser encontrado em depósitos primários (quartzos auríferos) ou em depósitos secundários (p.e. nas águas dos rios: ouro aluvial). A sua ductibilidade e a sua maleabilidade fazem do ouro um metal que pode ser trabalhado a frio. É por esta razão que o ouro é um dos primeiros metais a ser trabalhado pelo Homem. Mais tarde, o ouro é afinado (por copelação e cementação, Craddock et al 2005) para ser depois misturado com prata e cobre de modo a obter ligas com cor (do verde por adição de prata ao vermelho por adição de cobre, Rapson 1990), com dureza e com outras propriedades físicas e mecânicas escolhidas de acordo com o objectivo utilitário ou estético da peça. É a partir dessas ligas que o objecto (moeda, jóia, estatueta, etc.) é realizado: as formas de base são obtidas por fundição ou por deformação plástica (p. ex. simples martelagem) para serem em seguida submetidas a um largo número de operações sucessivas – polimento, soldadura, montagem, decoração, etc. – até que a forma final do objecto seja atingida (Untrach 1982).

A mera observação de um objecto em ouro e a medida das suas dimensões são importantes para a seu estudo.

No entanto, só as técnicas científicas fornecem as informações necessárias à identificação da região geológica de exploração do metal, ao estabelecimento das operações necessárias à produção da liga, à proposta dos processos de fabricação do objecto até à sua forma final, à compreensão dos possíveis mecanismos de corrosão, à recomendação de normas de conservação do objecto e de autenticação do objecto (Guerra 2006). É com esta finalidade que várias técnicas de exame e de análise foram desenvolvidas e adaptadas para o estudo dos objectos em ouro do património cultural, de tal modo que o maior número de informações seja obtido sem que o estado de conservação do objecto seja alterado (Guerra&Calligaro 2003).

As técnicas da Física baseadas na interacção da luz e da radiação, das partículas em geral, com a matéria, frequentemente não invasivas, são a base destes estudos. O exame dos objectos é feito com lupas binoculares, microscópios electrónicos de varrimento, topografia sem contacto ou ainda por radiografia e tomografia. As análises metalográficas, necessitando de uma amostra previamente polida e atacada quimicamente, são evitadas no caso dos objectos de ouro. Quanto às técnicas de análise, elas podem ser elementares, isotópicas e estruturais. Em geral as análises isotópicas, por TIMS ou MC-ICP-MS (Junk&Pernicka 2003), são utilizadas para determinar a proveniência do metal. No entanto, como uma amostra (de maior ou menor dimensão conforme o modo operativo) é destruída durante estas análises, estas técnicas são assim pouco utilizadas no caso do ouro. As corrosões e os tratamentos de superfície de tipo pátina sendo raros, as técnicas estruturais, como o XRD, são de pouca aplicação no caso do ouro. Enfim, as técnicas de análise elementar, que podem ser não invasivas, logo mais indicadas no estudo de metais preciosos, dão acesso às técnicas de fabricação dos objectos e de proveniência do metal (Guerra et al 2006).

Dos pequenos equipamentos de fluorescência de raios X, pouco dispendiosos e portáteis, aos grandes aceleradores de partículas, passando pela espectrometria de massa, um vasto leque de técnicas (Regert et al 2006, Pollard et al 2007), mais ou

Docimastique. In Mémoires de l'Académie Royal des Sciences et Belles Lettres (Berlin: Classe de Philosophie Expérimentale), 97-113.

Pollard A.M., Batt C.M., Stern B., Young S.M.M. 2007. Analytical chemistry in archaeology, Cambridge Manuals in Archaeology Series. Cambridge University Press.

Rapson R.W., 1990. The Metallurgy of the Coloured Carat Gold Alloys, Gold Bulletin 23,4, 128-133

Rathgen F. 1898. Die Konservierung von Altertumsfunden, Berlin (traduzido em inglês em 1905: The preservation of Antiquities)

Regert M., Guerra M.F., Reiche I. 2006. Analyses physico-chimiques des matériaux du patrimoine culturel : Objectifs, principes, méthodes et exemples d'application. Techniques de l'Ingénieur: partie 1: P 3780 (pages 1 à 21); partie 2: P 3781 (pages 1 à 11).

Riederer J. 1976. The Rethgen Research Laboratory at Berlin. Studies in Conservation 21:2, 67-73.

Stutz F., Bell B., Guerra M.F. in press. Petites fibules ansées à tête triangulaire : étude technique, In Louviers (Eure) au haut Moyen Age. Découvertes anciennes et fouilles récentes de la rue du Mûrier, F. Caré & F. Jimenez eds., Gallia.

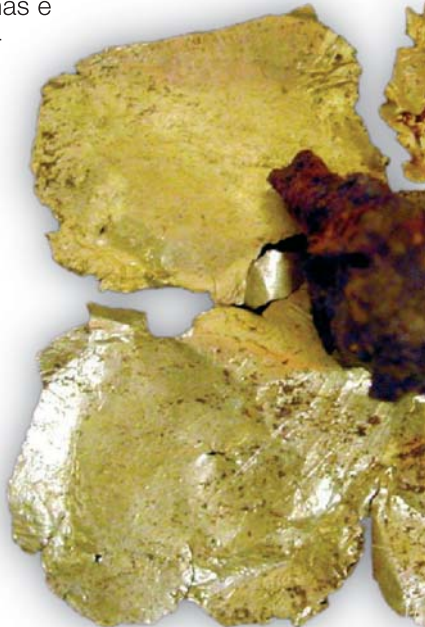
Untrach O., 1982, Jewelry Concepts and Technology, Doubleday, New York.

menos superficiais para este material pesado, medem, com limites de detecção que podem ir além de 0.01 ppm, os vários elementos que entram na composição das ligas de ouro. De um modo geral, as técnicas mais utilizadas para a análise dos objectos de ouro do património são: XRF, SEM-EDX (Guerra 2006), IBA (sobretudo PIXE, PIGE e RBS, Guerra 2004a), ICP-MS (Guerra 2005), por vezes, ICP-AES e ICP-OES (Hall et al 1998), e SR-XRF (Guerra et al 2005).

Infelizmente, e como no caso dos outros materiais do património cultural, não existe nenhuma "técnica milagre" nem nenhum "protocolo de rotina". A combinação das técnicas de exame e de análise é o único modo de abordar as questões frequentes vinculadas ao ouro, tais como a autenticidade de jóias e moedas, as técnicas da fabricação das filigranas e da granulação, as ferramentas utilizadas na gravura e estampagem de motivos, as técnicas de acabamento de jóias, a proveniência do ouro utilizados para fabricar moedas e jóias...

EXEMPLOS

1. (Fig. 1.1 e 1.2) A decoração em bandas e flores de ouro de túmulos da necrópole Xiongnu (povo nómada que viveu no lado asiático da grande estepe euro-asiática) de Gol Mod, escavada pela missão arqueológica francesa na Mongólia, foi analisada por PIXE com um filtro selectivo de Cu (Guerra 2005a). O ouro utilizado para fabricar as ligas é de tipo aluvial e a qualidade destas ligas (quantidade de ouro) é variável com a forma da folha de ouro (banda ou folha) e com o estrato social do personagem enterrado (Guerra et al 2005).



1.2. Flor em ouro de Gol Mod (fotografia D. Bagault)

IBA: *Ion Beam Analysis* – termo geral utilizado para designar as técnicas de análise por feixes de iões, tais o PIGE, o PIXE e o RBS, obtidos em aceleradores de partículas.

PIGE: *Particle Induced Gamma-ray Emission* – emissão de radiação X característica dos elementos que constituem o alvo bombardeado com um feixe de partículas incidentes, em geral prótons.

PIXE: *Particle Induced X-ray Emission* – emissão de radiação γ por desexcitação dos átomos dos elementos que constituem o alvo, bombardeado com um feixe de partículas incidentes.

RBS: *Rutherford Backscattering* – detecção das partículas retrofundidas por bombardeamento de um alvo com um feixe de partículas incidentes.

ICP análise: *Inductively Coupled Plasma* – ionização de uma amostra num plasma indutivo para determinar os elementos traço de uma amostra por associação com as técnicas AES, MS, OES.

ICP -AES: associação com a técnica de espectrometria atómica de emissão.

ICP-MS: associação com a técnica de espectrometria de massa.

ICP-OES: associação com a técnica de espectrometria de emissão óptica.

MC-ICP-MS: a utilização de um multicolector (MC) e de uma ablação laser (LA) permite a medida directa sobre a amostra das razões isotópicas e elementares.

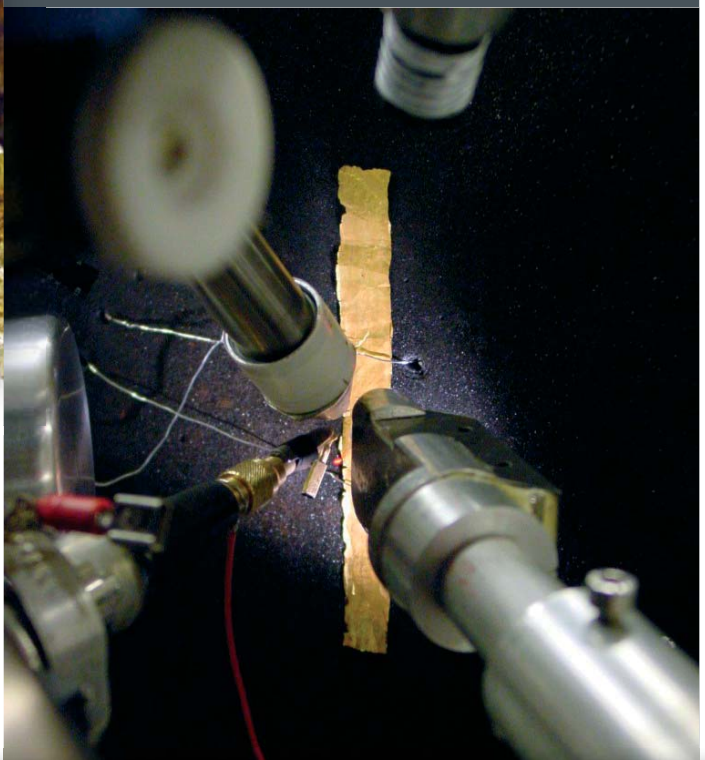
SEM-EDX: *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Microanalysis* – a microscopia electrónica de varrimento permite obter uma imagem de electrões da superfície da amostra e a associação de um sistema de fluorescência de raios X em dispersão de energia fornece a composição da zona analisada.

SR-XRF: *synchrotron radiation XRF* – fluorescência de raios X provocada num alvo por bombardeamento com radiação electromagnética proveniente de um sincrotrão.

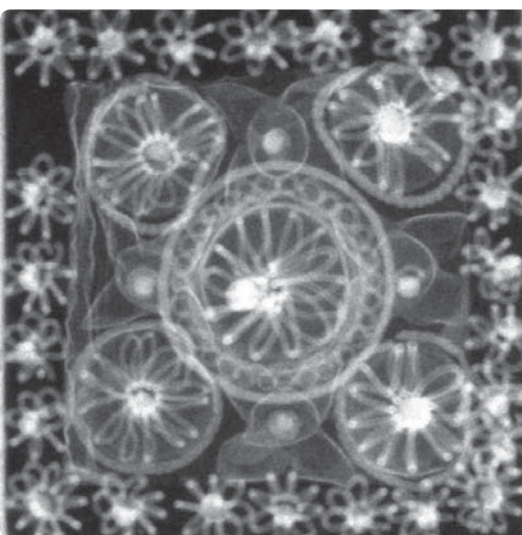
TIMS: *Thermal Ionisation Mass Spectrometry* – espectrometria de massa associada à ionização térmica para a determinação das razões isotópicas de uma amostra.

XRD: *X-ray Diffraction* – difracção de um feixe de raios-X num sistema cristalino para análise estrutural de uma amostra

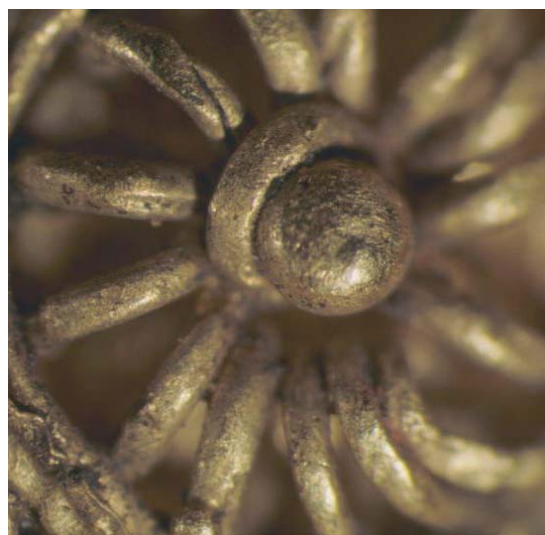
XRF: *X-ray Fluorescence* – fluorescência de raios X provocada por bombardeamento de um alvo com radiação de tipo electromagnético (em geral um tubo de raios X ou uma fonte radioactiva anelar)



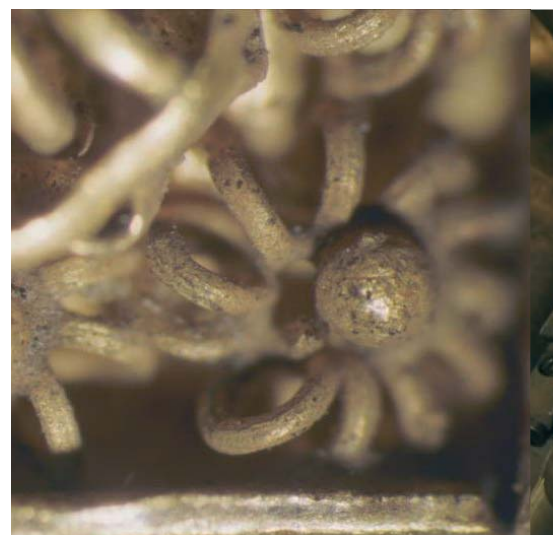
1.1. Análise por PIXE-PIGE no acelerador AGLAE do C2RMF de uma banda de ouro de Gol Mod



2.1. Radiografia X de um quadrado de bracelete (radiografia Th. Borel)



2.3. e 2.4. Pormenores de quadrados de bracelete observados com uma binocular (fotografias D. Bagault)



2. (Fig. 2.1 a 2.4) Uma simples radiografia de um bracelete em ouro, datado do século VI a.C., constituído de motivos em filigrana e granulação, mostra a existência de duas partes diferentes: uma placa central quadrada, tipologicamente semelhante às placas de brincos etruscos, enquadrada por uma série de motivos florais alinhados.

A simples observação com uma lupa binocular das filigranas destas duas partes mostra que as que constituem a parte central são ocas torcidas, típicas da ourivesaria etrusca, enquanto as do contorno são realizadas com uma feira típica do século XIX. O bracelete é um pastiche, isto é, uma montagem moderna, mas de inspiração antiga, de peças modernas e antigas (Guerra 2006).



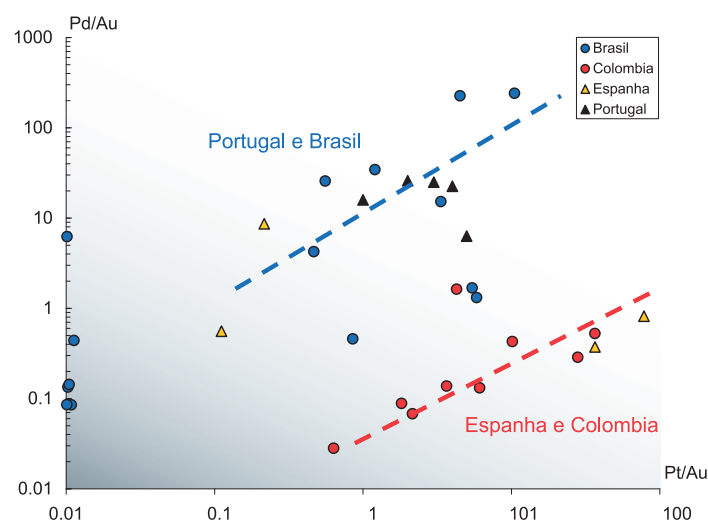
2.2. Brinco etrusco (fotografia D. Bagault)

3. (Fig. 3.1 e 3.2) A determinação das concentrações de platina e paládio nas ligas de ouro dos lingotes fabricados no Brasil após a descoberta de minas de ouro em Minas Gerais, mostra que este ouro é caracterizado por quantidades elevadas de platina e muito elevadas de paládio. A medida destes elementos característicos da proveniência geoquímica do ouro nas moedas portuguesas, espanholas e colombianas da mesma época mostra que o numerário cunhado na Península Ibérica tem uma relação directa com as colónias sul-americanas. No entanto, se Portugal utiliza um ouro brasileiro a Espanha utiliza um ouro colombiano (Guerra 2004).

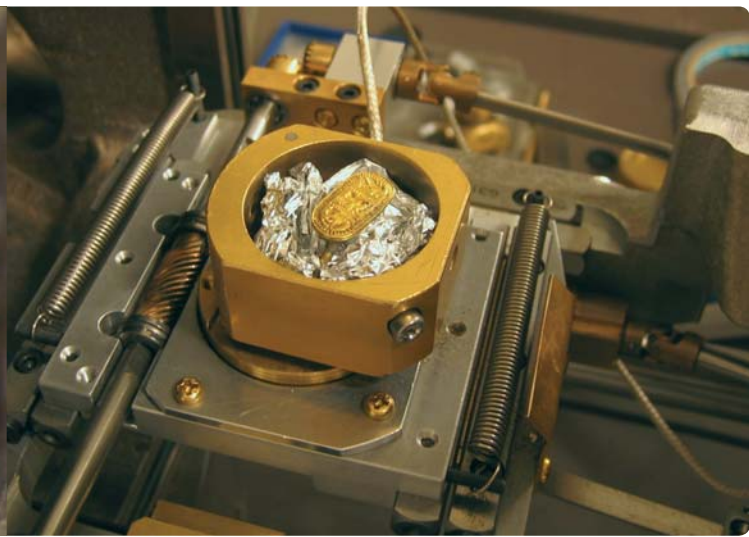
3.1. Lingote de ouro feito em Sabará, Brasil, em 1867



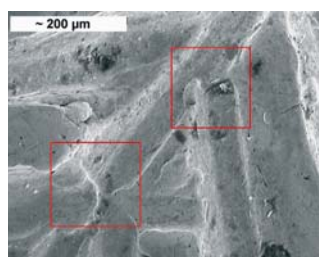
4. (Fig. 4.1 a 4.5) As jóias guardam traços do trabalho do artista que são revelados pelos estudos topográficos. A técnica utilizada (gravura, cinzeladura, estampagem...), o tipo e dimensões da ferramenta e o gesto do ourives são assim identificáveis. A observação ao microscópio electrónico de varrimento do cartucho de um anel fabricado em cerca de 650 a.C., mostra a história da fabricação do motivo graças à sobreposição dos traços deixados pela ferramenta. As flechas indicam os traços que são feitos à segunda passagem (Di Mantova&Guerra 2005).



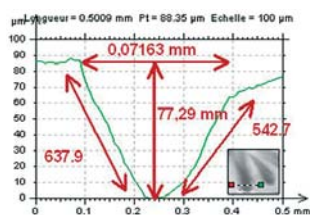
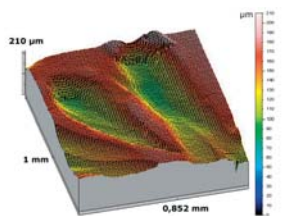
3.2. Gráfico representando as quantidades de platina e de paládio normalizadas à concentração em ouro para as moedas de Portugal, Espanha e Colômbia e os lingotes do Brasil.



4.1. Anel etrusco analisado por SEM-EDX

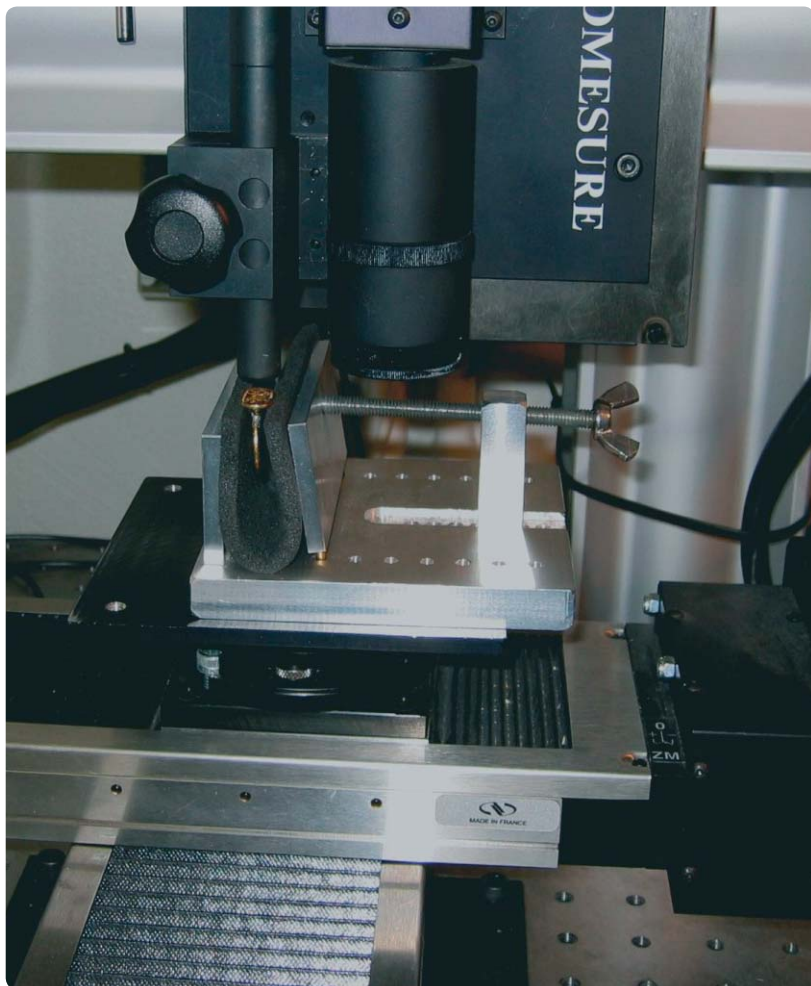


4.2. Traços de ferramenta identificados no SEM



4.3. Imagem 3D digitalizada de um pormenor de uma asa da esfinge do motivo

4.4. Perfil extraído numa secção da asa do motivo



4.5. Anel etrusco analisado por rugosimetria óptica sem contacto

A análise topográfica da superfície deste anel, em regiões seleccionadas, com uma técnica de rugosimetria óptica sem contacto com digitalização 3D mostra, por um lado, o volume do trabalho do artista, graças a uma representação a 3D em escala de cor dos dados obtidos em ponto por ponto e, por outro lado, a forma da ferramenta e as suas dimensões, assim como o tipo de técnica utilizada graças à extração de um perfil em secção (Guerra 2006). No caso do anel, a asa de uma esfinge é realizada com um cinzel triangular cujas arestas são de cerca de 1mm, e que fazem entre elas um ângulo de cerca de 95°.

5. (Fig. 5.1 e 5.3) O ouro é um metal caro, sobretudo em períodos de carência, o que leva à produção de objectos que, não sendo em ouro, têm uma aparência dourada. Sob os Romanos, é corrente a utilização de latão (liga de cobre-zinco de aspecto dourado) assim como de bronzes e prata total ou parcialmente dourados.

As jóias douradas são correntes na alta antiguidade. Uma observação e análise ao microscópio electrónico de varrimento com um sistema EDX de uma fibula aviforme do século V mostra por um lado uma folha de ouro sobre um substrato de uma liga de prata e cobre e por outro lado a presença entre os dois de mercúrio. Estes elementos são típicos da técnica de douradura à amalgama de mercúrio daquela época (Stutz et al. no prelo).

5.1. Pormenor da cabeça de uma pequena fibula aviforme observado com uma binocular

5.2. Folha de ouro identificada no SEM sobre um substrato em prata

5.3. Espectro EDX da zona dourada mostrando a presença de mercúrio.

