

# DA DATAÇÃO À PALEOCLIMATOLOGIA: O TEOR EM FLÚOR NOS OSSOS DA GRUTA DO CALDEIRÃO

por

António João de Carvalho da Cruz (\*)

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento que nas últimas décadas se verificou no domínio dos métodos absolutos de datação tem levado a arqueologia a dispensar os resultados obtidos por métodos relativos (1).

De facto, as datações absolutas admitem a possibilidade de estabelecimento de uma cronologia universal, que as datações relativas não permitem. Contudo, do ponto de vista laboratorial, os métodos relativos apresentam características como a acessibilidade e a rapidez, propriedades que tornam estes métodos adequados a situações em que é necessário efectuar um número elevado de datações. A combinação dos dois tipos de métodos pode, por isso, ser vantajosa.

A dependência que os métodos relativos mostram relativamente às condições ambiente pode, no entanto, representar algo com interesse. Quando é assumida a complementaridade entre métodos absolutos e métodos relativos, os resultados obtidos por estes podem ser explorados no sentido da reconstituição paleoclimática. Por exemplo, a existência de uma correlação entre o teor em azoto nos ossos e as variações do clima (2) permite utilizar o método de datação pelo azoto (3) como método de reconstituição paleoclimática. Os resultados já obtidos sobre o alumínio, o ferro e o cálcio nos ossos (2) e por análise química dos preenchimentos sedimentares de grutas e de abrigos pré-históricos (4 - 7) sugere que qualquer métodos de datação relativa que se baseie na variação da concentração de um elemento com o tempo poderá ser útil à abordagem ecológica do homem pré-histórico.

De entre os métodos relativos de datação, o do flúor (3,8) verifica a condição de a concentração do elemento nos ossos variar com o tempo de deposição no solo. Na sua origem está o facto de a hidroxiapatite, que faz parte da composição dos ossos, se transformar em fluorapatite em contacto com as águas naturais (9). O aumento do teor em flúor com o tempo está dependente quer do teor em flúor nas águas naturais, geograficamente bastante variável (10), quer das condições geológicas e climáticas.

Neste artigo interpretam-se segundo o ponto de vista da reconstituição paleoclimática os valores obtidos para o teor em flúor em 12 ossos provenientes da estação arqueológica da gruta do Caldeirão (Tomar) (8).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de osso (0,3 g), previamente trituradas e secas em estufa a 110°C, foram dissolvidas em 5 ml de

HCl 2,5 M. A fracção insolúvel foi separada por centrifugação. Ajustou-se o pH da solução para um valor compreendido entre 5,3 e 5,4 com NaOH 1 M e fez-se a diluição para 50 ml. A este volume adicionou-se 50 ml de uma solução de citrato de sódio 1 M com pH entre 5,3 e 5,4 ajustado com uma solução saturada de ácido cítrico.

Para cada osso prepararam-se 4 soluções, para cada solução tomaram-se 4 alíquotas de 20 ml e para cada alíquota procedeu-se a 9 adições de 0,1 ml de uma solução padrão de NaF 0,02 M preparada por diluição 1:1 de uma solução de NaF 0,04 M com a solução de citrato/ácido cítrico.

Todas as soluções foram preparadas com água bidestilada e guardadas em frascos de polietileno. Foram utilizados reagentes AnalR sem posterior purificação. O NaF foi seco a 110°C antes de preparação da solução.

O flúor foi determinado potenciometricamente com um eléctrodo selectivo de fluoreto e um eléctrodo saturado de calomelanos, com agitação e à temperatura de  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . As leituras potenciométricas antes e após cada adição só foram efectuadas quando  $|dE/dt| \leq 0,03 \text{ mV min}^{-1}$  (8).

A optimização dos resultados permitiu estabelecer um procedimento experimental mais rápido (1 solução para cada osso e 4 adições de padrão para cada alíquota) para trabalhos sistemáticos (8, 11).

Os resultados potenciométricos foram tratados por um programa adaptado do programa ADDFIT apresentado por Brand e Rechnitz (8, 12).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são apresentados na tabela I para uma probabilidade de 95%.

Salvo a excepção representada pelo osso n.º 4, é nítida a tendência de aumento do teor em flúor da camada E<sub>a</sub> (a mais recente) para a camada F<sub>a</sub> (a mais antiga). A excepção referida explica-se pela grande porosidade do osso n.º 4 relativamente aos restantes — facto que foi observado macroscopicamente antes de realizadas as determinações.

Desprezando o valor obtido para esse osso, verifica-se que o teor em flúor nos ossos da camada E<sub>a</sub> varia entre

(\*) Bolseiro da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica. Centro de Química-Física e Radioquímica (I.N.I.C.). Faculdade de Ciências, Rua da Escola Politécnica, Lisboa.

TABELA I

O TEOR EM FLÚOR NOS OSSOS ANALISADOS.

N.º	OSSO	CAMADA	F / %
1	CAL-010-SC255-E9	E <sub>a</sub>	0,015 ± 0,001
2	CAL-R14-2	E <sub>a</sub>	0,019 ± 0,001
3	CAL-P11-94	E <sub>a</sub>	0,031 ± 0,002
4	CAL-R12-26	E <sub>a</sub>	0,054 ± 0,001
5	CAL-013-64-E4	E <sub>b</sub>	0,026 ± 0,001
6	CAL-013-57-E4	E <sub>b</sub>	0,029 ± 0,000
7	CAL-Q14-SC37	E <sub>b</sub>	0,041 ± 0,002
8	CAL-Q11-100	E <sub>b</sub>	0,041 ± 0,003
9	CAL-Q11-80	E <sub>b</sub>	0,058 ± 0,003
10	CAL-Q12-SC197	E <sub>b</sub>	0,067 ± 0,002
11	CAL-P11-243	F <sub>a</sub>	0,075 ± 0,003
12	CAL-P11-255	F <sub>a</sub>	0,278 ± 0,003

0,015 ± 0,001 e 0,031 ± 0,002, nos ossos da camada E<sub>b</sub> entre 0,026 ± 0,001 e 0,067 ± 0,002 e nos ossos da camada F<sub>a</sub> entre 0,075 ± 0,003 e 0,278 ± 0,003. Para a camada E<sub>c</sub>, existente entre a camada E<sub>b</sub> e a camada F<sub>a</sub>, correspondem os valores compreendidos entre cerca de 0,067 e cerca de 0,075%.

O estudo tipológico dos materiais arqueológicos recolhidos e a observação estratigráfica permitem atribuir a camada E<sub>a</sub> ao Neolítico Antigo e as camadas E<sub>b</sub>, E<sub>c</sub> e F<sub>a</sub> ao Solutrense Superior (Paleolítico Superior) (13 - 14). As 3 datas de carbono-14 obtidas não são, no entanto, inteiramente concordantes com essas atribuições: enquanto a data de 14.500 ± 890 B.P. obtida para uma amostra da base de E<sub>b</sub> é coerente com aquele esquema, a data obtida para uma amostra do topo de E<sub>b</sub> (10.700 ± 380 B.P.) e a obtida para uma amostra do topo de F<sub>a</sub> (15.170 ± 740 B.P.) levantam alguns problemas pois são demasiado recentes (14).

Ignorando, por esse motivo, as datações por carbono-14 e admitindo que a duração dos períodos correspondentes às camadas E<sub>a</sub>, E<sub>b</sub>, E<sub>c</sub> e F<sub>a</sub> são da mesma ordem de grandeza, pode-se observar o contraste existente entre a variação do teor em flúor nos ossos da camada F<sub>a</sub> (0,203 ± 0,006) e a variação nas restantes camadas (va-

lor máximo: 0,041 ± 0,003). Se o teor em flúor nas águas naturais não variou significativamente durante esses períodos, essa grande variação só pode ser explicada por uma grande infiltração de água na gruta durante a formação da camada F<sub>a</sub>. De facto, os estudos sedimentológicos já empreendidos na gruta do Caldeirão fazem corresponder à camada F<sub>a</sub> um período frio e húmido (15).

Aparentemente, as camadas E<sub>a</sub>, E<sub>b</sub> e E<sub>c</sub>, segundo este esquema, devem corresponder a períodos menos húmidos. Porém, neste caso, como as variações do teor em flúor nos ossos de cada camada são bastante menores e como se desconhece a duração correspondente a cada uma das camadas, essa interpretação não é segura. Além disso, deve notar-se que também a temperatura pode condicionar a entrada de água na gruta, dado que a vegetação é dependente da temperatura e modifica localmente a quantidade de água absorvida pelo solo (pode diminuí-la se absorver parte das precipitações ou, pelo contrário, aumentá-la se captar gotas resultantes da neblina ou das nuvens circundantes) (16). Essa importância da temperatura é posta em evidência pela comparação de alguns períodos da história da vegetação da região centro e norte de Portugal: por exemplo, enquanto entre 20.000 e 15.000 B.P. abundantes quedas de neve alimentaram alguns glaciares e deram

origem a vertentes despidas de vegetação até 700 ou 800 metros de altitude, o clima no litoral era suficientemente moderado para que existisse ao nível do actual mar florestas de amieiros e de pinheiros mas, em contrapartida, entre 12.000 e 11.000 B.P., quando os glaciares já tinham desaparecido, o arrefecimento acentuado das águas atlânticas, provocado pela fusão do *inlandsis* norte europeu,

deu origem a um deserto costeiro, enquanto as florestas começaram a ocupar as alturas (14, 17-18).

Portanto, enquanto não existirem datações absolutas para a gruta do Caldeirão mais seguras do que as existentes, não se pode avançar mais na reconstituição paleoclimática a partir das determinações do flúor nos ossos.

## REFERÊNCIAS

- (1) Taylor, R.E., "Dating techniques in archaeology and palaeoanthropology", *Analytical Chemistry*, 59 (4), 317A - 331A (1987).
- (2) Buczko, Cs. M.; Vas, L., "Effect of climate on chemical composition of fossil bones", *Nature*, 269, 792 - 793 (1977).
- (3) Oakley, K.P., "Relative dating of the fossil hominids of Europe", *Bulletin of the British Museum. Natural History (Geology)*, 34 (1), 1-63 (1980).
- (4) Le Tensorer, J.-M., "Analyse des remplissages quaternaires. Méthodes et premiers résultats. Interprétation paléoclimatique", *Bulletin de l'Association Française pour l'Étude du Quaternaire*, 3, 155-169 (1972).
- (5) Le Tensorer, J.-M., "Le gisement du Martinet a Sauveterre-la-Lemance (Lot-et-Garonne). Étude géologique et géochimique", *Bulletin de l'Association Française pour l'Étude du Quaternaire*, 4, 215-237 (1973).
- (6) Le Tensorer, J.-M., "L'analyse chimique des remplissages des grottes et abris. Principes et limites", in Laville, Henri; Renault-Miskovsky, J. (eds.), *Approche Écologique de l'Homme Fossile*, Paris, A.F.E.Q., 23-27 (1977).
- (7) Boudin-Colle, Renée-Claude; Miskovsky, Jean-Claude, "Géochimie élémentaire", in Miskovsky, Jean-Claude (ed.), *Géologie de la Préhistoire: méthodes, techniques, applications*, Paris, Association pour l'Étude de l'Environnement de la Préhistoire, 541-553 (1987).
- (8) Cruz, António João de Carvalho, *Determinação do Teor em Flúor nos Ossos Provenientes de Escavações Arqueológicas (gruta do Caldeirão, Tomar)*, Lisboa, Faculdade de Ciências (1986).
- (9) Maiti, Gobiuda C.; Freund, Friedemann, "Incorporation of chlorine into hydroxy-apatite", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43 (11), 2633-2637 (1981).
- (10) Carvalho, A. Herculano de, "Le fluor dans les eaux minérales portugaises", *Revista Portuguesa de Química*, 10, 145-148 (1968).
- (11) Cruz, António João de Carvalho, "Química e arqueologia: o doseamento do flúor nos ossos provenientes de escavações arqueológicas", submetido ao *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* (1987).
- (12) Brand, M.J.D.; Rechnitz, G.A., "Computer approach to ion-selective electrode potentiometry by standard addition methods", *Analytical Chemistry*, 42 (11), 1172-1177 (1970).
- (13) Zilhão, J., "Néolithique ancien et paléolithique supérieur de la gruta do Caldeirão (Tomar, Portugal) - Fouilles 1979-1984", in *Actas. I Reunião do Quaternário Ibérico*, Lisboa (1985).
- (14) Zilhão, J., *O Solutrense da Estremadura Portuguesa. Esboço de interpretação paleoantropológica*, Lisboa, Faculdade de Letras (1987).
- (15) Real, Fernando C. de S., "Sedimentologia e paleoclimatologia dos níveis plistocénicos da gruta do Caldeirão - Primeiros resultados", in *Actas. I Reunião do Quaternário Ibérico*, Lisboa (1985).
- (16) Lemonnier, Pierre, "Clima", in Romano, Ruggiero (ed.), *Enciclopédia Einaudi*, Lisboa, Imprensa Nacional - Casa da Moeda, vol. 8, 37-57 (1986).
- (17) Daveau, Suzanne, "Espaço e tempo. Evolução do ambiente geográfico de Portugal ao longo dos tempos pré-históricos", *Clio*, 2, 13-37 (1980).
- (18) Zilhão, J., "The portuguese Estremadura at 18.000 BP", in *The Pleistocene Perspective*, Southampton, World Archaeological Congress (1986).

## RESUMO:

O teor em flúor nos ossos tem sido utilizado pela arqueologia como método de datação relativa. Segundo essa perspectiva, uma das limitações do método é a sua sensibilidade às condições geológicas e climáticas locais. Neste artigo, pretende-se mostrar que a sensibilidade às condições climáticas permite usar o teor em flúor nos ossos como método de reconstituição paleoclimática. São utilizados os resultados obtidos com um conjunto de 12 ossos, atribuíveis ao Paleolítico Superior e ao Neolítico Antigo, provenientes da Gruta do Caldeirão (Tomar).