

O Carbono Orgânico e a Arqueologia — interesse, métodos de doseamento e resultados

António João de Carvalho da Cruz ^a

Embora não seja frequente a determinação do teor em carbono orgânico em materiais arqueológicos, há algumas situações em que essa análise pode fornecer informações úteis aos arqueólogos.

É o que sucede, por exemplo, quando é necessário estimar as quantidades de amostras, no caso em que estas são constituídas essencialmente por materiais inorgânicos, necessárias para a datação por carbono-14.[1]. Outras situações são aquelas em que se procede à análise química de estruturas arqueológicas [2] ou à análise química dos preenchimentos sedimentares de grutas e de abrigos.

O carbono orgânico nos sedimentos

A determinação do carbono orgânico em sedimentos pode ter vários objectivos.

Quando a pesquisa é feita segundo uma estratigrafia horizontal, a variação do teor em carbono orgânico numa camada pode ajudar à delimitação de espaços ocupados e de zonas de actividade [3]. Por outro lado, nos casos em que é seguida uma estratigrafia vertical, o teor em carbono orgânico, como medida da quantidade de matéria orgânica, pode ser relacionado com o tipo de clima e de vegetação [4-5] ou pode ser utilizado como um parâmetro a ter em conta na interpretação de perfis geoquímicos, pois a forma em que alguns elementos se encontram no solo é condicionada pela presença de matéria orgânica [6-8].

Essa acção da matéria orgânica manifesta-se através de dois tipos de reacções: reacções de oxidação-redução, pelas quais a matéria orgânica (tal como os outros constituintes do solo) desloca o equilíbrio entre as formas oxidada e reduzida das espécies que podem ter diferentes estados de oxidação; reacções de complexação, pelas quais se formam compostos organometálicos. Estas reacções surgem frequentemente associadas no mesmo processo [8] e têm consequências na mobilidade dos diferentes elementos; conforme as espécies oxidadas ou as espécies complexadas são mais ou menos solúveis que as espécies reduzidas ou as espécies não complexadas, a matéria orgânica acelera ou retarda, respectivamente, a velocidade de migração.

O que sucede com o ferro é um exemplo dessa acção da matéria orgânica.

O ferro está presente nos minerais primários, sobretudo, na forma reduzida. Devido às condições oxidantes do meio, para as quais se estiver presente no solo, contribui a matéria orgânica, o ferro liberta-se, de um modo geral, na forma oxidada, a qual se hidroliza e dá origem a geles ou compostos policatiónicos que, sendo altamente instáveis, evoluem para formas cristalinas. A matéria orgânica, quando existe, inibe a recristalização do ferro através da formação de compostos organometálicos, os quais, porque são solúveis, permitem a migração do ferro no estado de oxidação

+3 [8]. No caso do ferro a migração é, portanto, favorecida pela presença de matéria orgânica, mas com outros metais é o contrário que se verifica [7-9].

Os métodos de determinação do carbono orgânico

A determinação, de um modo sistemático, do teor em carbono orgânico em sedimentos com interesse arqueológico pressupõe a utilização duma técnica rápida, acessível e que, evidentemente, permita obter resultados com precisão e rigor adequados a cada caso [10].

Existem dois grandes tipos de métodos para a determinação do carbono orgânico no solo [11]: os métodos de combustão, em que se procede à calcinação das amostras e à determinação, normalmente por gravimetria, da quantidade de CO₂ libertado; e os métodos de oxidação por via húmida, os quais recorrem a um agente fortemente oxidante (permanganato de potássio, dicromato de potássio ou persulfato de potássio), para a oxidação do carbono orgânico, e ao doseamento do CO₂ libertado ou ao doseamento, frequentemente por titulação de retorno, do excesso de oxidante.

De um modo geral, os métodos de combustão são mais rigorosos e bastante mais lentos, enquanto, para a comparação de resultados, os métodos de oxidação por via húmida recorrem à utilização de um factor de conversão que dá conta do facto de, neste caso, a oxidação não ser completa.

Os métodos de combustão são usualmente utilizados como métodos de referência, enquanto os métodos por via húmida são utilizados nas análises de rotina.

Métodos ensaiados, amostras e resultados

Procedeu-se à determinação do carbono orgânico em amostras recolhidas na gruta do Caldeirão (Tomar), no âmbito de um projecto de estudo geoquímico de preenchimentos sedimentares com vestígios de ocupação humana pré-histórica [12-13].

As amostras analisadas, correspondentes à fracção inferior a 2 mm, foram previamente trituradas num almofariz de ágata e secas em estufa a 105°C.

As primeiras determinações foram feitas recorrendo a um método, proposto pela Estação Agronómica Nacional, que utiliza o permanganato de potássio como agente oxidante [14-15].

^a Bolseiro da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica. Centro de Química-Física e Radioquímica da Universidade de Lisboa (INIC), Faculdade de Ciências — 1294 Lisboa Codex.

Segundo esse método, o carbono inorgânico é eliminado por tratamento, a quente, com ácido sulfúrico e ácido nítrico e a oxidação da matéria orgânica é realizada, também a quente, pelo permanganato. O excesso de oxidante é titulado com ácido oxálico.

Relativamente à técnica original, introduziu-se uma modificação, que consistiu na filtração da solução antes da titulação, que teve como objectivo o melhoramento das condições de determinação do ponto de equivalência. Na Tabela 1 apresentam-se os resultados obtidos em diferentes ensaios referentes à amostra D2. Outros ensaios realizados com outras amostras levaram à conclusão de que a falta de precisão evidenciada por esses resultados era consequência da auto-decomposição do ião permanganato — reacção que ocorre em meio ácido, por aquecimento, com evolução de oxigénio [16-17].

TABELA 1

Teor em carbono orgânico na amostra D2 (método de $KMnO_4$)

Ensaio	Massa / g	C / %
1	0,97356	2,74
2	0,57137	2,80
3	0,33094	2,39
4	0,29118	2,98
5	0,31119	2,68
6	0,21391	3,15
7	0,26051	2,17
8	0,25111	2,17
9	0,19925	2,56
Média		2,6 ± 0,3

Foi experimentado, então, o método de Walkley-Black, pelo qual a matéria orgânica é oxidada com dicromato de potássio, a quente [18]. Neste caso, porém, o aquecimento faz-se, apenas, aproveitando o calor libertado pela reacção com ácido sulfúrico concentrado, o qual é utilizado, também, para a eliminação dos carbonatos. A titulação do excesso de dicromato é feita com sulfato de ferro (II).

Os resultados obtidos, em diferentes ensaios, para a amostra D2 são apresentados na Tabela 2.

Como o método de Walkley-Black se mostrou mais preciso (a diferença entre os dois valores de variância é significativa, segundo o teste F, para uma probabilidade superior a 99%) e mais simples e rápido do ponto de vista laboratorial, foi adoptado para as restantes análises.

TABELA 2

Teor em carbono orgânico na amostra D2 (método de Walkley-Black)

Ensaio	Massa / g	C / %
1	0,60752	2,18
2	0,32216	2,20
3	0,37935	2,22
4	0,37343	2,01
5	0,32041	2,30
6	0,37263	2,25
7	0,46264	2,20
8	0,48483	2,22
Média		2,20 ± 0,08

Na Tabela 3 mostram-se os valores médios e o respectivo desvio-padrão obtidos para o teor em carbono orgânico em 19 amostras.

TABELA 3

Teor em carbono orgânico nas amostras analisadas (valores médios)

Amostra	Cota / cm	n	C / %	s
D1	320-340	2	3,03	0,01
D2	340-360	8	2,20	0,08
D3	360-380	5	2,04	0,04
D4	380-390	3	2,08	0,05
D5	390-400	2	1,90	0,03
D6	400-417	6	1,73	0,06
D7	417-441	3	1,61	0,07
D8	441-451	2	1,65	0,00
D9	451-471	3	1,69	0,04
D10	471-482	2	1,67	0,01
E1	733-743	3	0,26	0,03
E2	743-753	2	0,25	0,02
E3	753-765	2	0,25	0,01
E4	765-770	2	0,29	0,00
E5	770-775	2	0,32	0,03
E6	775-780	2	0,32	0,01
E7	780-788	2	0,37	0,04
E8	788-805	2	0,17	0,01
E9	805-820	2	-0,07	0,03

n: número de determinações

s: desvio-padrão

Essas amostras formam duas colunas, respectivamente com 162 e 87 cm, separadas na vertical por 251 cm e na horizontal por cerca de 2,5 m. Segundo a mais recente interpretação estratigráfica, as amostras D1 a D5 correspondem a uma camada (A/B/C/D), superficial, muito remexida e com materiais arqueológicos de todas as épocas que vão do Neolítico médio ou final aos nossos dias. As amostras D6 a D10 correspondem à camada E₆, atribuída ao Solutrense (Paleolítico Superior), com duas datações por carbono-14: 10 700 ± 380 BP e 14 450 ± 890 BP. As amostras da coluna E correspondem às camadas K (E1 a E3), L (E4 a E7) e M (E8 e E9), Pré-solutrenses [19-21].

Problemas e limitações

A interpretação dos resultados depara, logo de início, com dois problemas, um inerente ao doseamento, o outro inerente aos métodos.

O primeiro consiste no facto de que não se sabe o que é que se doseou: a matéria orgânica presente no solo é uma mistura heterogénea de compostos de diversos tipos, com diferentes grupos funcionais, com reactividades diferentes e com um número variável de átomos de carbono por cada molécula [22]. A identificação e a determinação dos diferentes tipos de compostos é tecnicamente possível, mas não é viável integrá-la num esquema analítico, que se quer rápido e acessível, voltado para as análises de rotina.

Como consequência, os teores em carbono orgânico não podem ser interpretados como teores da matéria orgânica no solo, mas apenas como índices dessa quantidade.

O segundo problema reside no facto de o método analítico utilizado, como todos os métodos de oxidação por via húmida, permitir apenas o doseamento de uma fracção do carbono orgânico — aquela que é mais facilmente oxidada [11]. Esse problema pode, contudo, ser ultrapassado, procedendo-se, para cada tipo de amostra, à calibração do método de oxidação por via húmida por um método de combustão, e pelo cálculo de um factor de conversão (ou factor de recuperação) [11-18]. Frequentemente, esse factor toma um valor compreendido entre 1 e 2 [14-23].

Esta, porém, não foi a solução adoptada no presente caso.

mais do que valores absolutos, aqui, interessam variações de amostra para amostra ou de camada para camada, ou cálculos de correlações com outras propriedades, pelo que não existe qualquer vantagem em multiplicar os valores obtidos por um factor constante. Além do mais, se os próprios valores experimentalmente obtidos não são mais do que índices do teor em matéria orgânica, quaisquer cálculos desse tipo são inconsequentes — excepto no caso em que se quer comparar valores obtidos por diferentes métodos.

Pode notar-se que a utilização de índices no estudo dos solos não introduz nenhuma limitação a objectivos ou a programas; pelo contrário, permite abordagens quantitativas que doutro modo não seriam possíveis [24].

Interpretação dos resultados

A diminuição do teor em carbono orgânico com a profundidade é uma característica comum aos perfis pedológicos e é consequência dos processos de mineralização [2, 22, 25, 26]. No presente caso, os resultados podem ser ajustados por diversas equações lineares (Tabela 4), obtendo-se valores de correlação significativos para uma probabilidade superior a 99%. A equação que melhor correlaciona os resultados (equação tipo 2) é aquela que, de um modo geral, dá origem aos valores mais elevados do coeficiente de correlação quando propriedades do solo são representadas em função do tempo (cronofunções) [27]. A equação tipo 3 permite descrever o teor em azoto nos ossos em função do tempo que estiveram depositados no solo [28]. Por outro lado, a equação tipo 4 tem a mesma forma que uma equação de velocidade de primeira ordem, se a profundidade X for substituída pelo tempo [29].

TABELA 4

Parâmetros das equações ajustadas aos resultados da Tabela 3

Equação	a ± s	b ± s	r
1: $Y = a + bX$	3,8 ± 0,2	-0,0047 ± 0,0003	-0,975
2: $Y = a + b \log X$	17,8 ± 0,8	-6,1 ± 0,3	-0,983
3: $\log Y = a + b \log X$	8,5 ± 0,7	-3,1 ± 0,2	-0,953
4: $\log Y = a + b X$	1,3 ± 0,1	-0,0025 ± 0,0002	-0,963

X: valor médio da cota (em cm)

Y: teor em carbono orgânico (em %)

a, b: parâmetros obtidos por ajuste de mínimos quadrados

s: desvio-padrão

r: coeficiente de correlação

Numa sequência estratigráfica sem hiatos, a substituição, numa cronofunção, do tempo pela profundidade ou cota de camada não deve originar alterações significativas nos valores de correlação. No caso da sequência estratigráfica da gruta do Caldeirão essa substituição coloca alguns problemas: entre a amostra D5 e a amostra D6, segundo a mais recente interpretação da estratigrafia e da arqueologia [21], há um hiato de alguns milénios, para o qual não existe registo estratigráfico.

A ausência de descontinuidade geoquímica entre essas duas amostras, seja no que se refere ao carbono orgânico, seja no que se refere a outras propriedades geoquímicas [30], ou significa que essas propriedades, em geral, e o teor em carbono orgânico, em particular, são funções directas da profundidade e não do tempo — hipótese sem justificação do ponto de vista químico —, ou significa que entre as amostras D5 e D6 não existe um hiato — hipótese que contraria as evidências arqueológicas e sedimentológicas.

Esta contradição pressupõe, no entanto, que a velocidade a que ocorre a mineralização é independente da matriz e do tipo de matéria orgânica — situação que pode não se verificar no presente caso.

Assim, se os processos de mineralização forem mais rápidos nas camadas correspondentes à amostra D5 e superiores do que nas camadas correspondentes à amostra D6 e inferiores é possível, ao fim de algum tempo, encontrar-se um perfil contínuo se, entretanto, os factores que contribuíram para o gradiente de velocidade deixarem de actuar. A temperatura e a humidade são dois factores, de que depende a velocidade de degradação da matéria orgânica, que podem verificar a condição, acima mencionada, de a sua contribuição para o gradiente de velocidade diminuir com o tempo.

Para o intervalo de temperaturas a que os solos estão sujeitos, a intensidade da degradação da matéria orgânica diminui com a diminuição da temperatura e com a existência de excessiva humidade no solo [4, 6, 22].

Embora, de um modo geral, as camadas da gruta do Caldeirão se tenham depositado em condições húmidas [21], não se encontram na coluna D vestígios de acções de lixiviação intensas [30], pelo que o factor humidade não pode, neste caso, explicar o gradiente da velocidade de mineralização. Sendo assim, essa explicação terá que se basear na temperatura.

Será necessário, então que as camadas correspondentes à amostra D6 e inferiores tenham estado expostas a temperaturas bastante baixas e durante um período de tempo extenso (relativamente ao hiato existente entre as amostras D5 e D6), sem que as camadas correspondentes à amostra D5 e superiores tenham sido submetidas a essas condições. Esta hipótese é aceitável uma vez que a camada E₆ é contemporânea da última glaciação.

Assim, a matéria orgânica existente na camada E₆, durante o tempo em que a temperatura foi muito baixa, esteve sujeita a processos de mineralização bastante lentos, pelo que após o período glacial estava presente em concentração superior àquela a que temperaturas moderadas teriam conduzido. Os fenómenos de erosão que vieram a dar origem ao hiato entre as camadas e oscilações no teor inicial de carbono orgânico, quer por causas bioclimáticas quer por acções humanas, são outros factores que podem ter diminuído ainda mais a diferença de concentração do carbono orgânico entre a amostra D5 e superiores e a amostra D6 e inferiores.

Aceitando-se a diminuição da temperatura como a principal causa para a existência de camadas com teores em carbono orgânico superiores àqueles que resultariam de uma velocidade de mineralização constante, a camada L deve ser contemporânea de um mínimo de temperatura.

Há, porém, uma terceira explicação possível para o perfil obtido para a coluna de amostragem D: existe o hiato na estratigrafia, mas não entre as amostras D5 e D6. A observação da Figura 1 sugere que, sendo válida essa hipótese, a descontinuidade situa-se entre as amostras D7 e D8, pois as três últimas amostras da coluna apresentam uma concentração em carbono orgânico superior àquela que a diminuição que se verifica entre a amostra D2 e a amostra D7 poderia levar a prever.

Nesta situação, esse excesso interpretar-se-ia como resultado de uma sobre-exposição das camadas correspondentes às amostras D8 a D10 às fontes de matéria orgânica, em resultado dos fenómenos que conduziram à descontinuidade estratigráfica. Por exemplo, essas camadas podem ter sido camadas superficiais durante um tempo demasiado

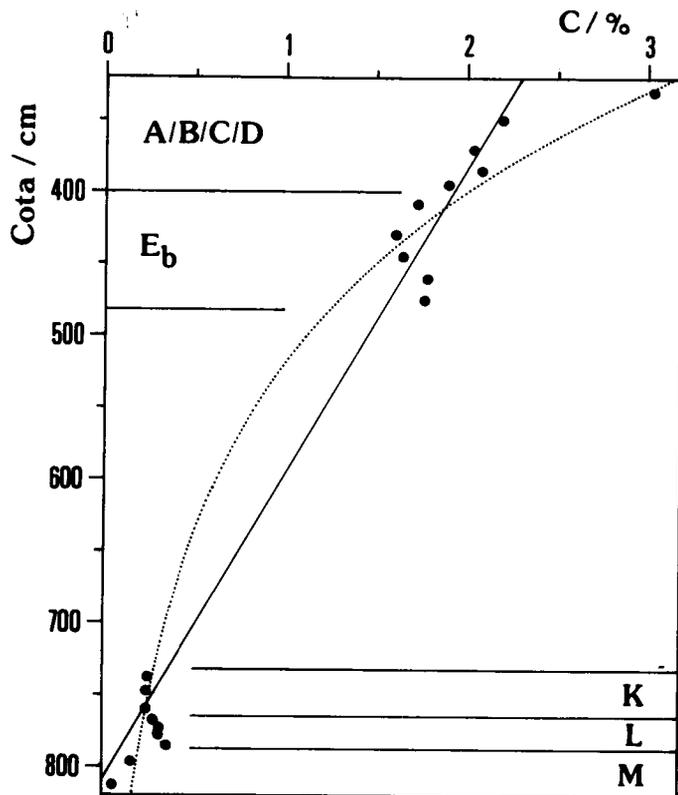


FIGURA 1

O teor em carbono orgânico na coluna de amostragem D da gruta do Caldeirão: estão traçadas as equações 1 (traço contínuo) e 2 (traço interrompido) (ver Tabela 4). As letras nas zonas superior esquerda e inferior direita indicam as camadas estratigráficas

longo ou por mais de uma vez. Esta hipótese implica que, de algum modo, exista uma diminuição considerável da concentração do carbono orgânico na camada imediatamente abaixo da camada E_b .

Segundo esta perspectiva, o aumento do teor em carbono orgânico nas amostras correspondentes à camada L seria resultado de um aumento da quantidade de matéria orgânica existente na gruta durante a formação dessa camada, seja como consequência de uma maior actividade vegetal, seja como consequência de acções humanas.

A avaliação das três hipóteses aqui avançadas (não existe o hiato; existe entre as amostras D5 e D6; existe entre as amostras D7 e D8) só é possível, porém, após a interpretação dos outros resultados geoquímicos obtidos para a colu-

na D (30) e depois de analisadas amostras recolhidas nas camadas imediatamente inferiores a E_b .

Referências

- [1] Dorn, Ronald I.; *et alli*, *Science*, 231, 830-833 (1986).
- [2] Ricardo, R. Pinto; Madeira, Manuel A.V., *Arqueologia*, 17, 179-189 (1988).
- [3] Griffith, M.A., *Geoderma*, 25(1/2), 27-34 (1981).
- [4] Jenny, Hans; Gessel, S.P.; Bingham, F.T., *Soil Sci.*, 68(6), 419-432 (1949).
- [5] Grim, Ralph E., *Clay Mineralogy*, New York, McGraw-Will, 2nd ed. (1968).
- [6] Duchaufour, Philippe, *Pédologie I. Pédogénese et classification*, Paris, Masson (1977).
- [7] Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M., *Anal Chem*, 51(7), 844-851 (1979).
- [8] Abreu, Maria Manuela Silva Reis, *Aspectos do Comportamento do Ferro na Crusta de Meteorização. Alto e Baixo Alentejo*, Lisboa, I.S.A. (1986).
- [9] Khan, Samiullah; Nandan, Devki; Khan, N. Nazar, *Environ Pollut Ser. B*, 4, 119-125 (1982).
- [10] Popper, Karl R., *O Realismo e o Objectivo da Ciência*, Lisboa, Dom Quixote (1987).
- [11] Charles, M. Judith; Simmons, Milagros S., *Analyst*, 111(4), 385-390 (1986).
- [12] Cruz, António João de Carvalho, *Arqueologia*, 16, 130-134 (1987).
- [13] Cruz, António João de Carvalho, *Ler História*, 13, 143-146 (1988).
- [14] Malha, Victor H.S. Ferreira, *Agronomia Lusit*, 25(6), 981-989 (1963).
- [15] Silva, A. Antunes; Alvim, A.J. Sousa; Santos, Maria Júlia (org.), "Métodos de análise de solos, plantas e águas", *Pedologia, Oeiras*, 10(3), 1-668 (1975).
- [16] Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.; Meehan, E.J.; Bruchenstein, Satantley, *Quantitative Chemical Analysis*, London, Collier-Macmillan, 4th ed. (1969).
- [17] Vogel, Arthur I. *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis*, London, Longmans, 3rd ed. (1961).
- [18] Walkley, Allan, *Soil Sci.*, 63(4), 251-264 (1947).
- [19] Real, Fernando C. de S., in *Actas. I Reunião do Quaternário Ibérico*, Lisboa, vol. I, 127-139 (1985).
- [20] Zilhão, J. in *Actas. I Reunião do Quaternário Ibérico*, Lisboa, vol. II, 135-146 (1985).
- [21] Zilhão, João, *O Solutrense da Estremadura Portuguesa. Uma proposta de interpretação paleoantropológica*, Lisboa, IPPC (1987).
- [22] Costa, Joaquim Botelho da, *Caracterização e Constituição do Solo*, 3.ª ed., Lisboa, Fund. Calouste Gulbenkian (1985).
- [23] Gillman, G.P.; Sinclair, D.F.; Beech, T.A., *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 17(8), 885-892 (1986).
- [24] Harden, Jennifer W., *Geoderma*, 28(1), 1-28 (1982).
- [25] Yonker, C.M.; Schimel, D.S.; Paroussis, E.; Heil, R. D., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52(2), 478-483 (1988).
- [26] Aguilar, R.; Heil, R.D., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52(4), 1076-1081 (1988).
- [27] Bockhein, J. G., *Geoderma*, 24(1), 71-85 (1980).
- [28] Buczko, Cs. M.; Vas, L., *Nature*, 269, 792-793 (1977).
- [29] Laidler, Keith, *Chemical Kinetics*, New York, McGraw-Will, 2nd ed. (1965).
- [30] Cruz, António João de Carvalho, "Análise geoquímica do preenchimento sedimentar da gruta do Caldeirão: coluna D" (em preparação).