

B.

O teor em flúor nos ossos da Gruta do Caldeirão

António João de Carvalho da CRUZ
Bolseiro da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica
Centro de Química-Física e Radioquímica (I. N. I. C.)
Faculdade de Ciências de Lisboa

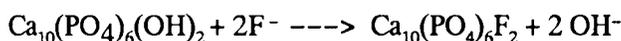
217

A determinação do teor em flúor de alguns ossos da Gruta do Caldeirão, efectuada no Centro de Química-Física da Universidade de Lisboa, teve diversos objectivos (Cruz 1986, 1988a, 1988b), mas aquele que mais directamente esteve na origem desse trabalho foi o de averiguar a consistência das atribuições, baseadas em critérios morfológicos, de alguns ossos a épocas diferentes daquelas a que pertenciam as camadas estratigráficas em que tinham sido recolhidos (Zilhão, capítulo 4). É nessa perspectiva que aqui são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

1. O método de datação pelo flúor

O método de datação pelo flúor foi pela primeira vez proposto em 1844 (Middleton 1844), mas só em finais do século e, sobretudo, de 1948 até à vulgarização dos métodos radiométricos de datação (Carbono 14, sobretudo), conheceu alguma divulgação e alguma importância (Cruz 1986; Oakley 1969, 1980). Entre os resultados mais relevantes que o método forneceu contam-se aqueles que tornaram evidente que o homem de Piltdown não era contemporâneo de um conjunto de ossos vilafranquianos a que tinha sido associado (Oakley e Hoskins 1950), conclusão mais tarde confirmada pelos métodos absolutos de datação.

Este método baseia-se, tal como os outros métodos físicos e químicos de datação, na variação de uma propriedade com o tempo. Neste caso é o teor em flúor nos ossos que aumenta com o tempo que estes estiveram depositados no solo em consequência, sobretudo, da transformação da hidroxiapatite (um dos principais componentes dos ossos) em fluorapatite, passando pela hidroxifluorapatite, de acordo com a seguinte reacção:



A velocidade a que ocorre a substituição dos grupos hidróxido pelos iões fluoreto, presentes nas águas naturais, está dependente de factores como a maior ou menor exposição dos ossos à água, a concentração em fluoreto e a temperatura, além de parâmetros biológicos e geológicos. Em meios ricos em fluoreto (África) pode haver simultaneamente formação de compostos de elevado teor em flúor, como CaF_2 e $\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_3\text{F})_6\text{O}_2$. Esta dependência das condições ambiente torna o método de datação pelo flúor apenas válido localmente.

Devido à estabilidade de fluorapatite, na ausência de formação de compostos ricos em flúor (situação que se verifica na Europa), o teor em flúor num osso fóssil deve estar compreendido entre 0 (hidroxiapatite) e 3.8% (fluorapatite) (Cruz 1986, 1988a, 1988b; Middleton 1844; Oakley 1969, 1980; Oakley e Hoskins 1950; Young *et al.* 1969; Mehta e Simpson 1975; Maiti e Freund 1981; Deer *et al.* 1981).

2. Técnica experimental e resultados

As determinações do flúor em 12 ossos provenientes da Gruta do Caldeirão foram efectuadas segundo uma técnica analítica desenvolvida para o efeito (Cruz 1986, 1988a, 1988b).

Utilizaram-se amostras de 0.3 gramas de osso, solubilizadas em HCl. Separou-se a fracção insolúvel por centrifugação e acertou-se o pH e a força iónica da solução, respectivamente com NaOH e com uma solução de citrato de sódio/ácido cítrico. Procedeu-se à determinação do fluoreto por potenciometria (eléctrodo selectivo de fluoreto e eléctrodo saturado de calomelanos), utilizando a técnica de adição de padrão (9 adições de 0.1 ml de NaF 0.02 M). Como regra, tomaram-se 4 amostras de cada osso e para cada amostra procedeu-se a 4 determinações (é possível, em análises de rotina, utilizar apenas uma amostra e efectuar um menor número de adições de padrão).

No Quadro 1 apresentam-se os resultados obtidos para um conjunto de 9 ossos que, tendo sido considerados *in situ* pela análise morfológica, não levantaram o problema do remeximento. Como se observa no Quadro 2, à excepção de uma pequena sobreposição de valores entre a camada Ea e a camada Eb, verifica-se um aumento do teor em flúor de Ea para Fa. No Quadro 3 apresentam-se os resultados obtidos para 3 ossos que foram atribuídos a época diferente daquela a que pertenciam as camadas estratigráficas em que foram encontrados.

3. Interpretação dos resultados

Em relação aos resultados do Quadro 1 deve notar-se que, embora a técnica analítica tenha permitido uma boa precisão, o número de ossos analisados é bastante diminuto, o que é particularmente evidente no caso das camadas Ea e Fa. Por outro lado, deve ter-se presente que a amplitude dos valores de flúor correspondentes a uma camada não pode ser relacionada com o tempo que essa camada demorou a formar-se, pois ela está dependente sobretudo das condições climáticas sob as quais se formou (Cruz 1988b, s.d.). De qualquer modo, pode observar-se uma descontinuidade de valores entre a camada Ea e a camada Fa relacionada com a descontinuidade estratigráfica existente entre essas duas camadas.

O simples confronto dos resultados do Quadro 3 com os resultados do Quadro 2 mostra que o teor em flúor dos ossos 10 e 12 não está de acordo com os valores obtidos para as camadas em que esses ossos foram recolhidos. Em contrapartida, o teor em flúor do osso 11, recolhido na camada Eb, está de acordo com os teores obtidos para os restantes ossos dessa camada. Há que referir, no entanto, que este mesmo osso apresentava uma porosidade muito superior aos outros, facto que foi observado macroscopicamente mesmo antes de feitas as determinações analíticas. Ora, numa reacção do tipo daquela que pela qual a hidroxiapatite é transformada em fluorapatite, isto é, numa reacção que se dá entre uma fase sólida (osso) e uma fase líquida (águas naturais), a velocidade da reacção aumenta com a área em contacto com a fase líquida (Formosinho 1983:37-39; Laidler 1965:316-318), a qual, por sua vez, aumenta com a porosidade do sólido. A elevada porosidade desse osso impede, por isso, qualquer comparação com os restantes

ossos, pois neste caso não é possível admitir que o enriquecimento em flúor se processou a velocidade idêntica.

Ignorando, assim, o osso 11, confirma-se que a atribuição dos outros ossos (10 e 12) a época diferente daquela a que pertenciam as camadas estratigráficas em que foram encontrados teve fundamento. A definição precisa de uma outra camada como lugar de origem destes ossos em posição secundária é porém já outra questão.

De facto, segundo o Quadro 2, um osso com um teor em flúor de 0.015% deve ser mais recente que a camada Ea, enquanto que um osso com um teor de 0.067% deve ser mais antigo que a camada Eb, embora mais recente que a camada Fa. Porém, devido ao escasso número de ossos analisados, os limites do Quadro 2 não são de modo algum definitivos. Isto é sobretudo importante no que se refere aos limites superiores de Eb e de Fa, e aos limites inferiores de Ea e de Fa. A análise de um maior número de ossos pode vir a estender o limite inferior de Ea a 0.015% ou menos e a estender o limite superior de Eb a 0.067% ou um pouco mais.

Se os resultados obtidos não permitem portanto definir com precisão a camada que terá constituído o lugar de origem dos ossos 10 e 12, confirmam pelo menos, no caso do primeiro, que ele é mais recente que a época em que se formou a camada em que estava contido, e, no caso do segundo, que ele é mais antigo que a época em que se formou a camada em que estava contido. Confirma-se deste modo a explicação que a observação morfológica, conseguindo detectar diferenças entre esses ossos e aqueles que se encontravam in situ na mesma camada em que eles foram encontrados, havia inspirado.

Pode referir-se que, por vezes, um observador experiente consegue, quando colocado perante um conjunto não muito alargado de opções, determinar a origem dos diversos objectos apenas por análise visual, chegando a resultados idênticos aos obtidos por análise química (Kowalski *et al.* 1972).

QUADRO 1

O teor em flúor nos ossos utilizados como padrão

Amostra	Nº de ordem	Camada	Teor (%)
1	CAL-R14-2	Ea	0.019±0.001
2	CAL-P11-94	Ea	0.031±0.002
3	CAL-013-64	Eb	0.026±0.001
4	CAL-013-57	Eb	0.029±0.000
5	CAL-Q14sc37	Eb	0.041±0.002
6	CAL-Q11-100	Eb	0.041±0.003
7	CAL-Q11-80	Eb	0.058±0.003
8	CAL-P11-243	Fa	0.075±0.003
9	CAL-P11-255	Fa	0.278±0.003

QUADRO 2

Variação dos teores em flúor nas camadas estratigráficas

Camada	Período	Teor (%)
Ea	Neolítico antigo	$0.019 \pm 0.001 - 0.031 \pm 0.002$
Eb	Paleolítico superior	$0.026 \pm 0.001 - 0.058 \pm 0.003$
Fa	Solutrense superior	$0.075 \pm 0.003 - 0.278 \pm 0.003$

QUADRO 3

Teor em flúor dos ossos em posição secundária

Amostra	Nº de ordem	Posição	Atribuição	Teor (%)
10	CAL-010sc255	Eb	Neolítico	0.015 ± 0.001
11	CAL-R12-26	Eb	Neolítico	0.054 ± 0.001
12	CAL-Q12sc197	Ea	Paleolítico	0.067 ± 0.002

Bibliografia

- CRUZ, A. J. C. (1986) -- *Determinação do teor em flúor nos ossos provenientes de escavações arqueológicas (Gruta do Caldeirão, Tomar)*, Lisboa, Faculdade de Ciências.
- CRUZ, A. J. C. (1988a) -- *Química e Arqueologia: o doseamento do flúor nos ossos provenientes de escavações arqueológicas*. «Boletim da Sociedade Portuguesa de Química», 31, p. 29–31.
- CRUZ, A. J. C. (1988b) -- *Da datação à paleoclimatologia: o teor em flúor nos ossos da Gruta do Caldeirão*. «Arqueologia», Porto, 17, p. 208–210.
- CRUZ, A. J. C. (s.d.) -- *Are relative dating methods still useful?*. Manuscrito não publicado.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. (1981) -- *Minerais das rochas. Uma introdução*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- FORMOSINHO, S. (1983) -- *Fundamentos de Cinética Química*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- KOWALSKI, B. R.; SCHATZKI, T. F.; STROSS, F. H. (1972) -- *Classification of archaeological artifacts by applying pattern recognition to trace element data*. «Analytical Chemistry», 44(13), p. 2176–2180.
- LAILER, K. J. (1965) -- *Chemical Kinetics*, New York, Mc Graw-Hill, 2ª edição.
- MAITI, G. C.; FREUND, F. (1981) -- *Incorporation of chlorine into hydroxy-apatite*. «Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry», 43(11), p. 2633–2637.
- MEHTA, S.; SIMPSON, D. R. (1975) -- *Fluoride in apatite: substitution of monofluorophosphate for orthophosphate*. «American Mineralogist», 60, p. 134–138.
- MIDDLETON, J. (1844) -- *On fluorine in bones, its source, and its application to the determination of the geological age of fossil bones*. «Proceedings of the Geological Society of London», 4, p. 431–433.
- OAKLEY, K. P. (1969) -- *Analytical methods of dating bones*. in D. BROTHWELL; E. HIGGS (eds.) -- *Science in Archaeology*, Londres, Thames and Hudson, p.
- OAKLEY, K. P. (1980) -- *Relative dating of the fossil hominids of Europe*. «Bulletin of the British Museum. Natural History (Geology)», 34(1), p. 1–63.
- OAKLEY, K. P.; HOSKINS, C. R. (1950) -- *New evidence on the antiquity of Piltown man*. «Nature», 165(4193), p. 379–382.
- YOUNG, R. A.; VAN DER LUGT, W.; ELLIOTT, J. C. (1969) -- *Mechanism for fluorine inhibition of diffusion in hydroxyapatite*. «Nature», 223, p. 729–730.

Summary

222 |

At Gruta do Caldeirão, layer Ea, which was thought to have been deposited in Early Neolithic times, contained some bones that were thought to be derived from the underlying Paleolithic stratigraphic units; layer Eb, which was thought to have been deposited in Late Paleolithic times, contained bones that were thought to be intrusive from an overlying Early Neolithic occupation. These diagnosis were based on the analysis of the surface appearance of the bones (Zilhão, chapters 3 and 4). Fluorine content determinations were undertaken to seek support for them.

The results obtained showed that, for bones considered to be *in situ* in layers Ea, Eb and Fa, there was a steady increase in fluorine content with depth, that is, with time, and that a distinctive cluster of values characterized each one of these three layers (Tables 1 and 2). One bone (sample 10), thought to be of Neolithic age and therefore intrusive in layer Eb, had a fluorine content much lower than the *in situ* Paleolithic Eb bones; one bone (sample 12), thought to be of Paleolithic age and therefore in a disturbed position in layer Ea, had a fluorine content much higher than the *in situ* Neolithic Ea bones; sample 11 gave an anomalous result due to its high porosity (Table 3).