

A.

Análise geoquímica da coluna de amostragem D (camadas A/B/C – Eb) 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

203

No âmbito de um projecto de estudo geoquímico de preenchimentos sedimentares de grutas e de abrigos com vestígios de ocupação humana pré-histórica, que tem como objectivo a reconstituição paleoambiental (Cruz 1987, 1988a), procedeu-se à análise de 5 colunas de amostragem da Gruta do Caldeirão, num total de 61 amostras, correspondentes às camadas A/B/C a M.

Os resultados analíticos obtidos estão, neste momento, a ser objecto de interpretação. No entanto, já foram elaborados alguns artigos (Cruz 1989, s.d.b; Cruz e Carvalho s.d.) que se referem sobretudo à coluna de amostragem D (que contém as amostras correspondentes aos níveis holocénicos), onde se dá conta das conclusões a que entretanto se chegou e se propõem algumas hipóteses.

Apresentam-se aqui, resumidamente, aquelas conclusões, algumas das hipóteses são retomadas com novos dados, e procede-se à interpretação dos resultados analíticos segundo outras direcções.

1. Fraccionamento químico

Foram determinadas, para cada uma das 10 amostras da coluna de amostragem D, as concentrações de alguns elementos químicos na fracção solúvel em água (fracção IV), na fracção de troca (fracção III), na fracção obtida por extracção com ácido clorídrico (fracção II), e na fracção total (fracção I). Procedeu-se também à determinação do pH, do carbono orgânico (Corg), e de duas propriedades adsortivas relacionadas com a dimensão, forma e textura das partículas (área B.E.T. e parâmetro c) (Fig. 1).

Idealmente, o fraccionamento de elementos químicos deveria ser específico, permitindo a extracção quantitativa da fracção de um elemento presente sob determinada forma, não interferindo nas outras formas em que o elemento se encontra presente nem nos outros elementos. Na prática, porém, tal fraccionamento não é possível, uma vez que os agentes extractores baseiam-se em propriedades de dissolução e não em propriedades mineralógicas. Além disso, os sedimentos consistem em misturas heterogéneas, onde os mesmos materiais surgem, por exemplo, com diferentes granulometrias e com diferentes graus de cristalinidade (Borggard 1988).

Isso impede que seja possível caracterizar *a priori*, do ponto de vista mineralógico, as espécies presentes nas diferentes fracções. Só a utilização de outras técnicas, como por exemplo a difractividade de raios X (D.R.X), o pode permitir.

No presente caso, porém, a tentativa de identificação por D.R.X dos materiais presentes em cada uma das fracções não foi de um modo geral bem sucedida. Por isso, a caracterização das fracções foi feita sobretudo a partir das associações encontradas por

Por outro lado, o perfil da razão entre o manganésio e o ferro na fracção II (Fig. 6) permite abordar a questão por um outro prisma (não foram considerados os valores materiais na gruta. O resíduo da fracção II, correspondente essencialmente ao quartzo e aos minerais de argila, diminui com o aumento da razão entre o sódio e o potássio na fracção IV, o que pode ser explicado notando que as influências marinhas pressupõem ventos predominantes do sector oeste enquanto a entrada da gruta está voltada para sul.

Há, porém, uma diferença entre a forma como esse efeito se manifesta nas amostras D1 a D3 e a forma como se manifesta nas amostras D5 a D10. Uma possível explicação para o facto reside na hipótese de essa diferença resultar de modificações na cobertura vegetal e das consequentes modificações do grau de fixação dos solos. Nessa hipótese, as amostras D1 a D3 corresponderiam a um período de vegetação menos densa (e portanto de maior mobilidade dos solos) do que o período que viu a deposição dos níveis onde foram obtidas as amostras D5 a D10, e a amostra D4 corresponderia a uma fase de transição.

Ao sugerir que a cobertura vegetal não se terá modificado significativamente entre o fim do Paleolítico Superior e a fase final da ocupação neolítica, essa hipótese entra porém, aparentemente, em contradição com a explicação segundo a qual o hiato na estratigrafia se poderia dever ao desenvolvimento da vegetação entre o final do Paleolítico Superior e o início do Neolítico (Zilhão s.d.). Contudo, na ausência de registo sedimentar para o período compreendido entre o Paleolítico Superior e o Neolítico, a continuidade, sugerida pela Fig. 5, entre as amostras D5 e D10 pode não corresponder à realidade. A hipótese de a cobertura vegetal ter sido mais densa durante o período correspondente ao hiato na estratigrafia não é incompatível com a Fig. 5 e a interpretação que para ela é proposta. A única implicação que resulta dessa interpretação é a de que, em época posterior ao Neolítico (a que viu a deposição dos níveis correspondentes às amostras D1 a D3), a cobertura vegetal terá sido consideravelmente menos densa do que no Neolítico ou no Paleolítico Superior.

Contudo, é possível que também outros factores, como a pluviosidade, tenham influência significativa no transporte dos materiais para o interior da gruta. Como já foi mencionado, à amostra D1 correspondem condições consideravelmente mais húmidas do que às restantes amostras. Embora não seja possível distinguir nessa perspectiva as amostras D2 e D3 das amostras D5 a D10, deve notar-se que os indicadores utilizados se referem apenas ao interior da gruta, onde as condições ambientais não são um simples reflexo das vigentes no exterior (Cruz s.d.b; Zilhão 1987).

O perfil da concentração do carbono orgânico (Fig. 3) constitui em parte um argumento a favor da interpretação proposta para o gráfico da Fig. 5, pois a descontinuidade que naquele perfil se observa entre a amostra D3 e a amostra D4 sugere que a incorporação de matéria orgânica nos sedimentos foi menor durante o período correspondente às amostras D1 a D3 do que durante o período correspondente às amostras D4 a D7. Sendo a matéria orgânica presente nos sedimentos sobretudo de origem vegetal (o que é evidenciado pela correlação entre o carbono orgânico e o magnésio das fracções III e IV), desta leitura do perfil de concentração do carbono orgânico resulta que durante o período correspondente às amostras D1 a D3 a cobertura vegetal foi mais fraca.

dessa razão na fracção I devido aos problemas analíticos relacionados com esses resultados). De um modo geral, o manganésio surge associado ao ferro (Rankama e Sahama 1950), o que no presente caso é evidenciado pela classificação das propriedades (Fig. 2). Verifica-se porém que, durante os processos de meteorização, há um aumento da razão Mn/Fe na fase líquida relativamente à fase sólida. A diminuição que daí resulta da razão Mn/Fe nos materiais sólidos é favorecida pelo aumento da concentração de dióxido de carbono dissolvido na água. Assim, considerando que os materiais que entraram na gruta estiveram previamente sujeitos a acções de meteorização, a razão Mn/Fe nos sedimentos deve diminuir com o aumento da concentração de dióxido de carbono na água.

O que de mais interessante se observa no perfil da Fig. 6 é a diminuição relativamente acentuada da razão Mn/Fe na amostra D4, o que sugere um aumento significativo do dióxido de carbono na água durante a deposição do nível correspondente a essa amostra. Embora a concentração de dióxido de carbono na água dependa de diversos factores, como a temperatura, a pressão e a vegetação (Bruckert e Roiller 1979; Rankama e Sahama 1950), o aspecto brusco da variação da razão Mn/Fe e, conseqüentemente, da concentração de dióxido de carbono, pode ser interpretado como devido à actividade humana, ou seja, a queimadas intensivas.

Esta interpretação, além de explicar a diminuição da produção de matéria orgânica entre a amostra D4 e a amostra D3, está de acordo com a interpretação proposta para o gráfico da Fig. 5, pois permite explicar a descontinuidade entre as amostras D3 e D5 como o resultado da diminuição da cobertura vegetal.

Um outro perfil que reclama por interpretação é o do cálcio na fracção II (Fig. 7). Quando pela primeira vez foi observado que a concentração de cálcio nesta fracção, a partir da amostra D3, aumentava regularmente com a profundidade (Cruz s.d.b), foi sugerido que esse perfil poderia eventualmente estar relacionado com contrastes climáticos, embora tal hipótese estivesse aparentemente em contradição com outros resultados. Contudo, como então foi mencionado, tal interpretação pressupunha que esse aumento correspondesse a um aumento da concentração de carbonato de cálcio secundário. No entanto, como a análise mais pormenorizada dos resultados de adsorção veio a mostrar, não se pode aceitar esse pressuposto, pois a calcite presente na coluna de amostragem D está sobretudo relacionada com acções mecânicas de fragmentação e de desagregação e não com acções químicas de dissolução e precipitação *in situ* (Cruz e Carvalho s.d.).

Nestas circunstâncias, o aumento da concentração de cálcio na fracção II pode, eventualmente, estar relacionado com a intensidade da ocupação da gruta, embora não se possa ignorar a possibilidade de, por um efeito mássico, o aumento do cálcio resultar da diminuição dos restantes materiais (Fig. 7), possibilidade que está directamente relacionada com as dificuldades inerentes aos balanços geoquímicos (Feakes e Retallack 1988).

4. Conclusão

Os resultados geoquímicos obtidos para a coluna de amostragem D permitiram abordar

QUADRO 1

Valores (média \pm desvio-padrão) das concentrações de carbono orgânico e de magnésio na fracção III dos sedimentos, da concentração de flúor nos ossos, e do pH dos sedimentos, segundo a camada estratigráfica

Camada	Corg (%)	Mg (%)	F (%)	pH
Ea	1.67 \pm 0.09	0.00701 \pm 0.00011	0.025 \pm 0.008	8.19 \pm 0.03
Eb	1.67 \pm 0.02	0.00655 \pm 0.00021	0.039 \pm 0.012	8.24 \pm 0.02
Fa	0.69 \pm 0.09	0.00391 \pm 0.00030	0.177 \pm 0.144	7.95 \pm 0.19

QUADRO 2

Valores (média \pm desvio-padrão) da razão entre as concentrações de sódio e de potássio na fracção IV, segundo a camada estratigráfica

Camada	Na / K
A/B/C-D	8.4 \pm 1.2
Ea	8.7 \pm 1.6
Eh	12.3 \pm 1.0

dois tipos de problemas: problemas estratigráficos e cronológicos e problemas relacionados com a reconstituição do paleoambiente.

Em qualquer um dos aspectos foi possível chegar a algumas conclusões que se podem considerar seguras. É o caso da atribuição das amostras D6 e D7 à camada Ea, é o caso das conclusões relativas às continuidades mineralógica, de deposição e de clima no interior da gruta, é o caso da importância das influências marinhas.

Há porém problemas que, apesar de reformulados, ficaram por resolver, ou conclusões que necessitam de posterior abordagem. É o caso dos hiatos na estratigrafia, é o caso da interpretação do perfil da razão Mn/Fe na fracção II, e é o caso do aumento da concentração do cálcio na fracção II ao longo do perfil. A questão dos hiatos na estratigrafia não fica ainda resolvida porque nem os dados arqueológicos e cronológicos nem os dados geoquímicos são conclusivos sobre a importância relativa das descontinuidades identificadas entre as amostras D7 e D8, por um lado, e D10 e A1, por outro.

A interpretação que é proposta para o conjunto das Figs. 3, 5 e 6, segundo a qual a vegetação, que durante o final do Paleolítico Superior e durante a ocupação neolítica seria relativamente densa, foi em época pós-neolítica parcialmente destruída por queimadas intensivas, resultando numa significativa diminuição do grau de fixação dos solos, embora assente em interpretações parcelares de resultados independentes e consistentes entre si, não dispõe, neste momento, de um conjunto de outros resultados que permita fazer-lhe um teste rigoroso, tanto mais necessário quanto grandes são as implicações que tal interpretação tem na reconstituição arqueológica.

Há ainda o problema do aumento da concentração de cálcio na fracção II a partir da amostra D3. Embora os resultados da coluna D tenham permitido excluir algumas hipóteses anteriormente colocadas, é possível que só a análise pormenorizada dos resultados das restantes colunas de amostragem venha a permitir esclarecer definitivamente a questão, embora, neste momento, seja ponto assente que esse perfil não pode ser interpretado em termos de acções de dissolução-precipitação.

Finalmente, deve notar-se que o estudo geoquímico, mesmo no que se refere à coluna de amostragem D, não se encontra ainda concluído.

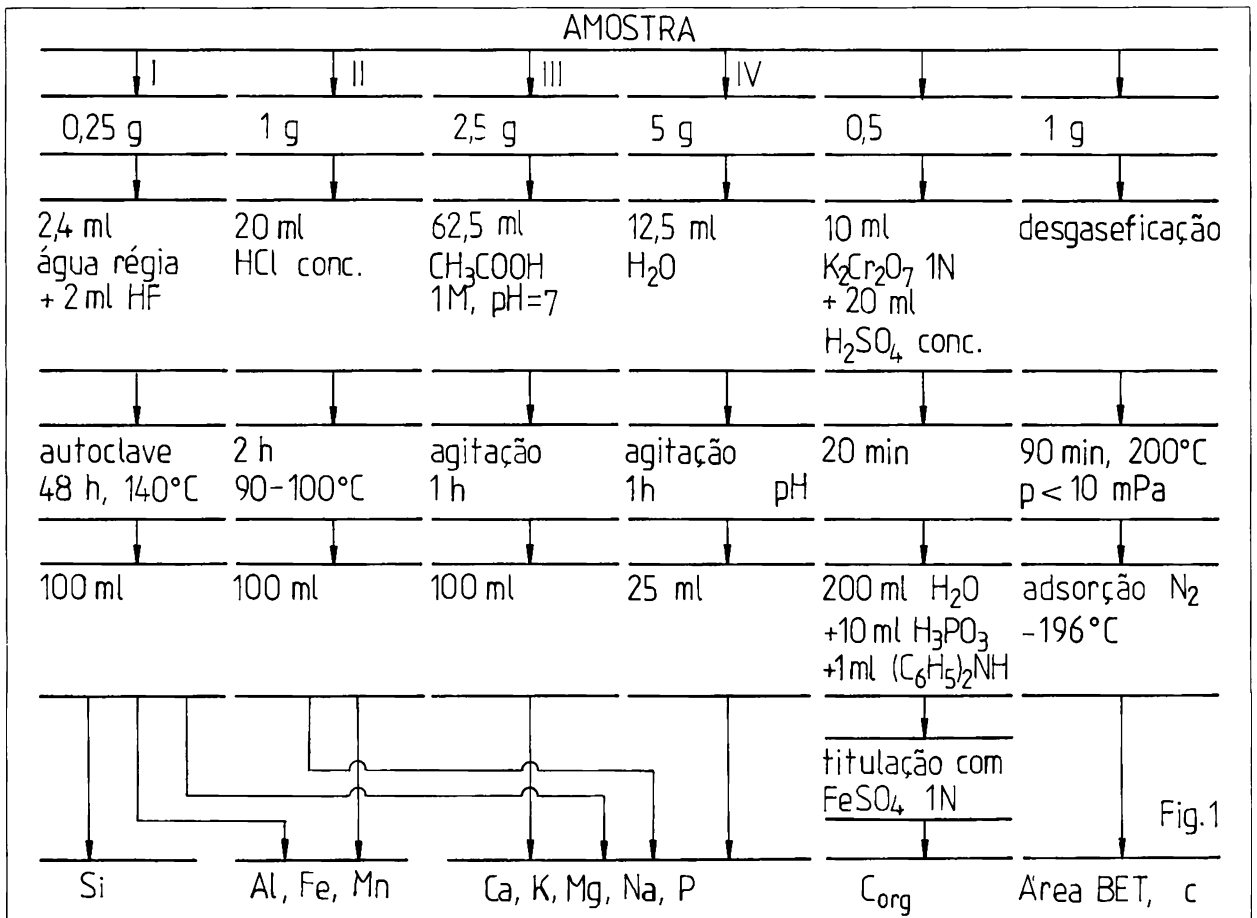


Fig. 1 - Esquema analítico

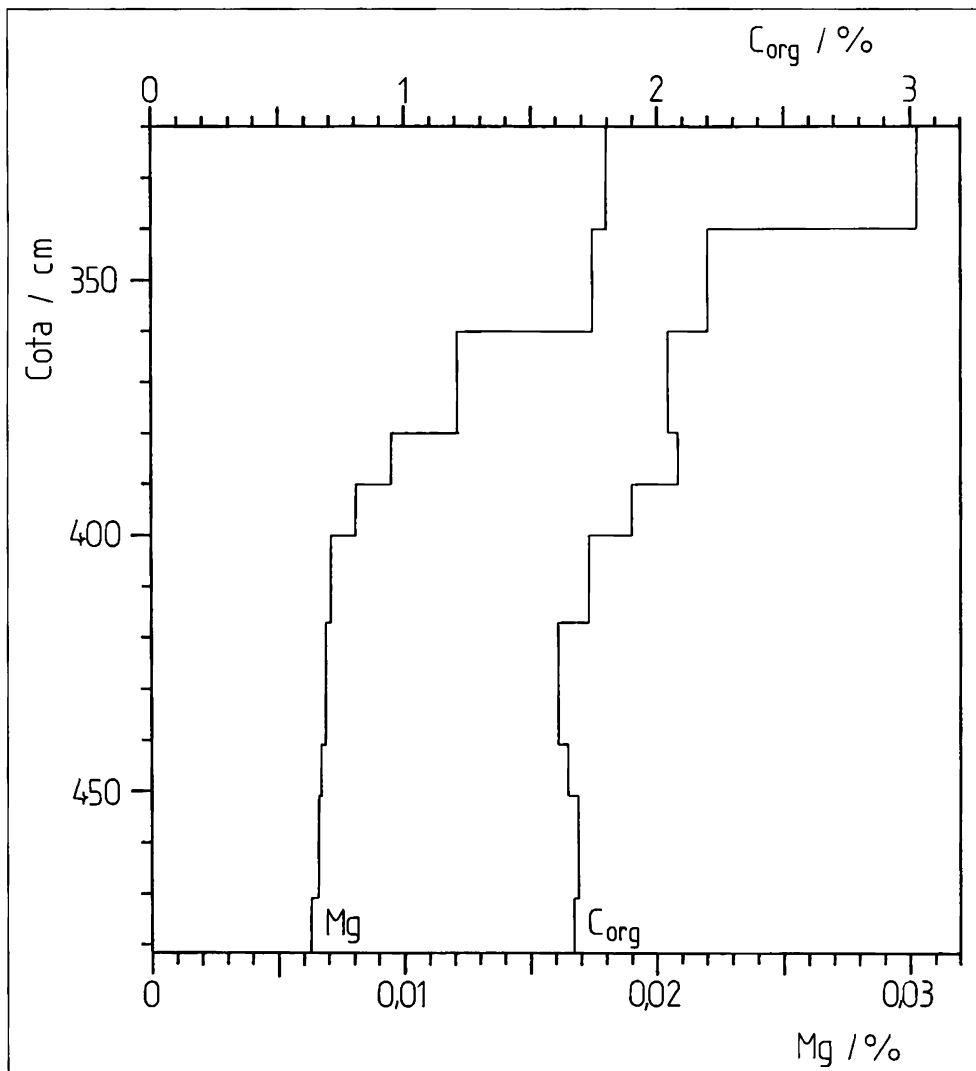
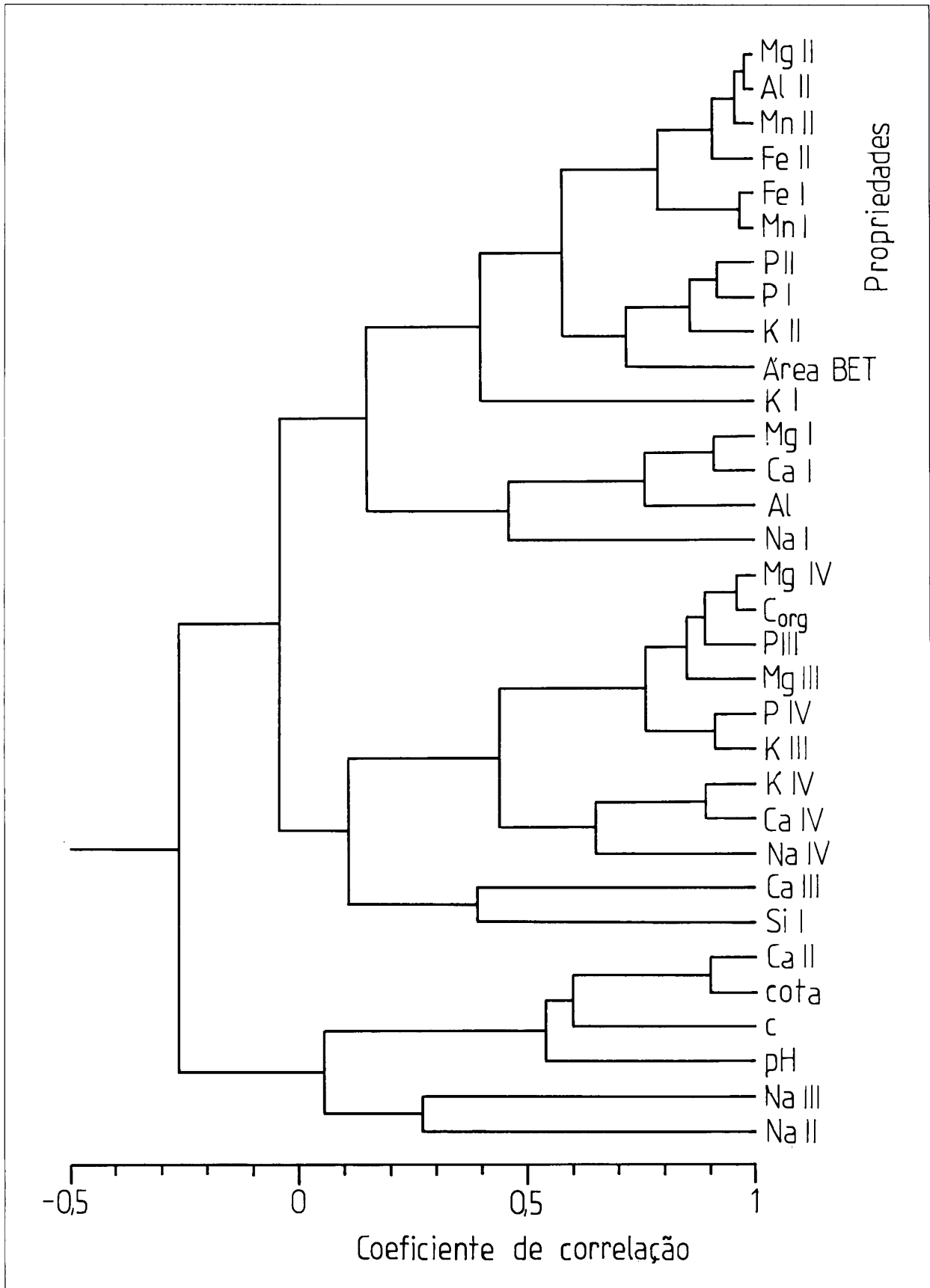


Fig. 3 - Perfis de concentração do carbono orgânico e do magnésio na fracção III.

Fig. 2 - Classificação das propriedades por taxonomia numérica utilizando o coeficiente de correlação como medida de semelhança.



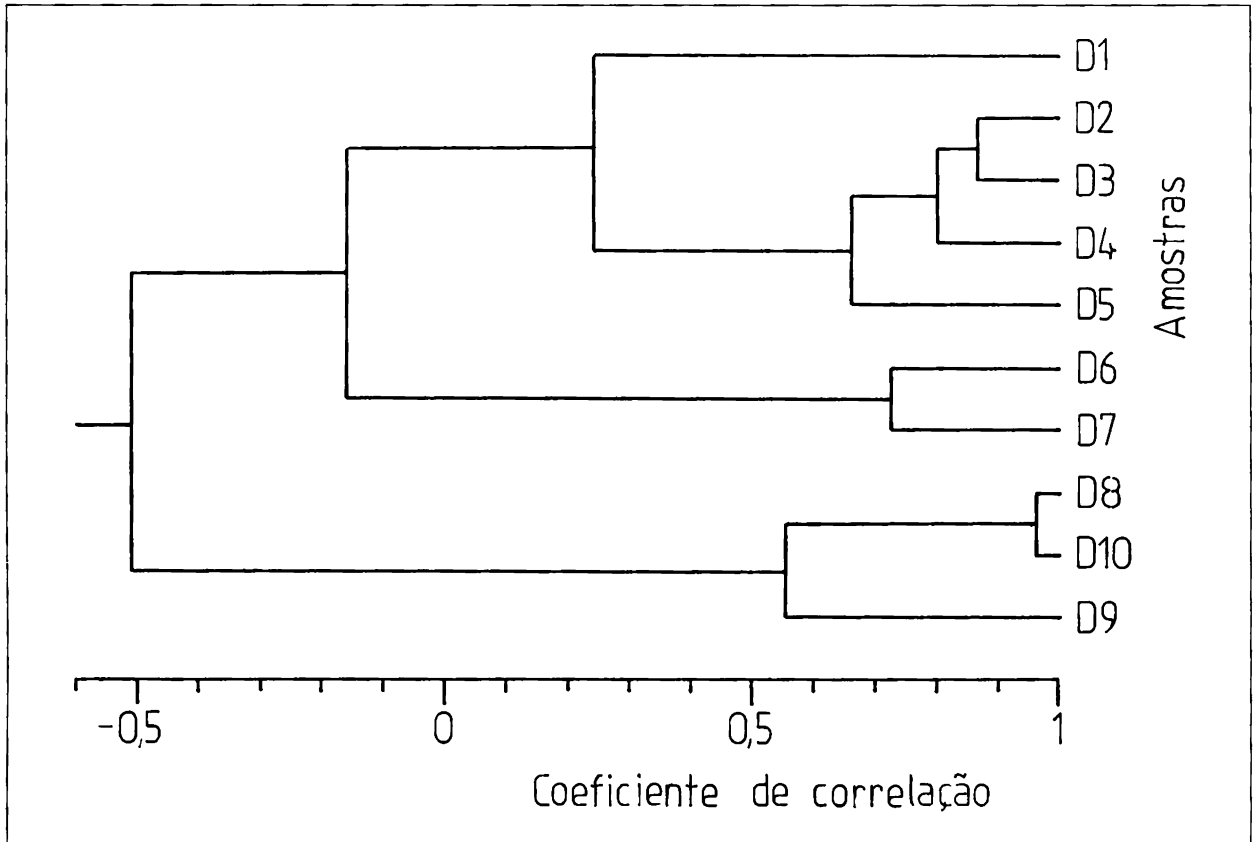
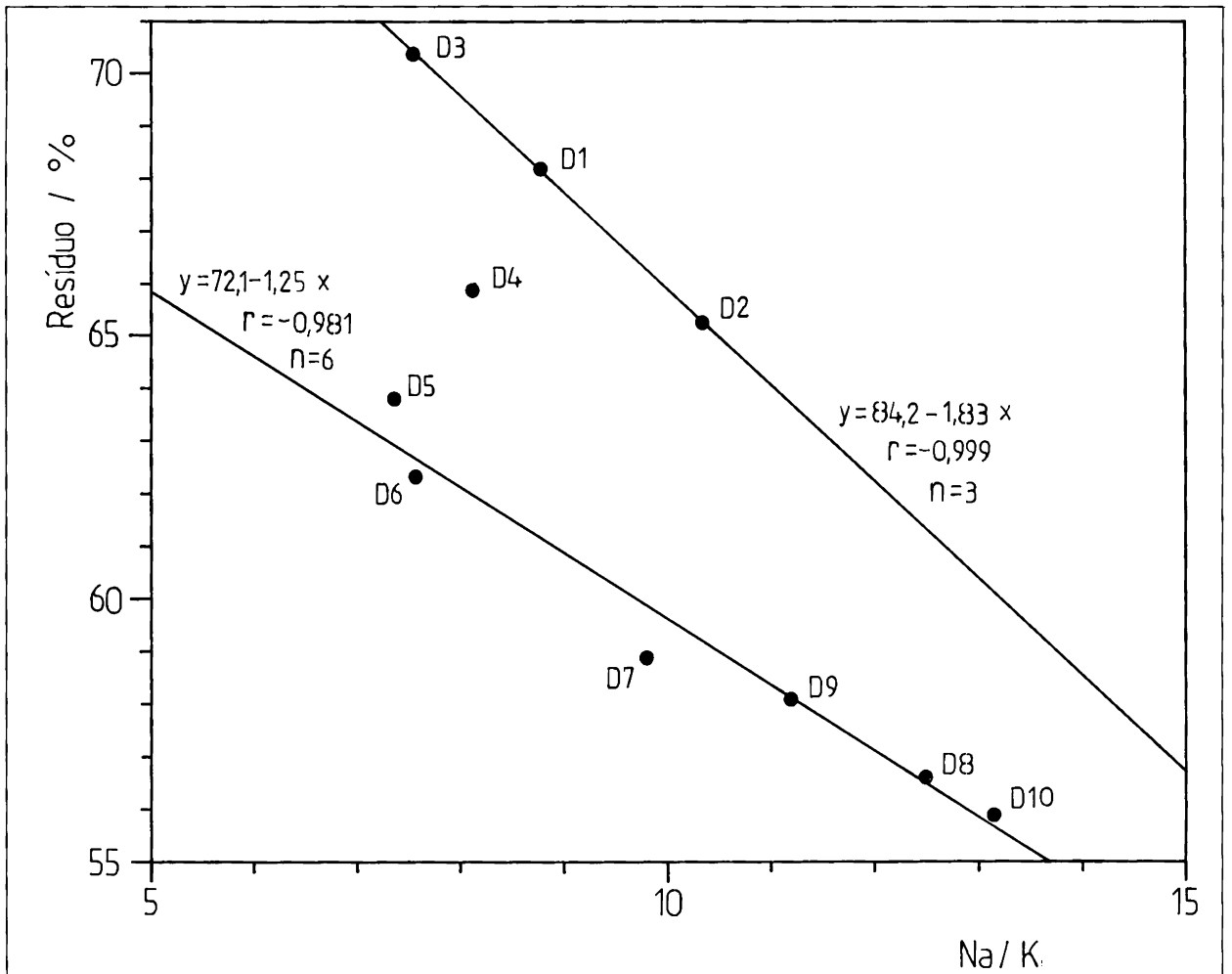


Fig. 4 - Classificação das amostras da coluna D por taxonomia numérica utilizando o coeficiente de correlação como medida de semelhança.

Fig. 5 - Resíduo insolúvel da fracção II em função da razão entre o sódio e o potássio na fracção IV.



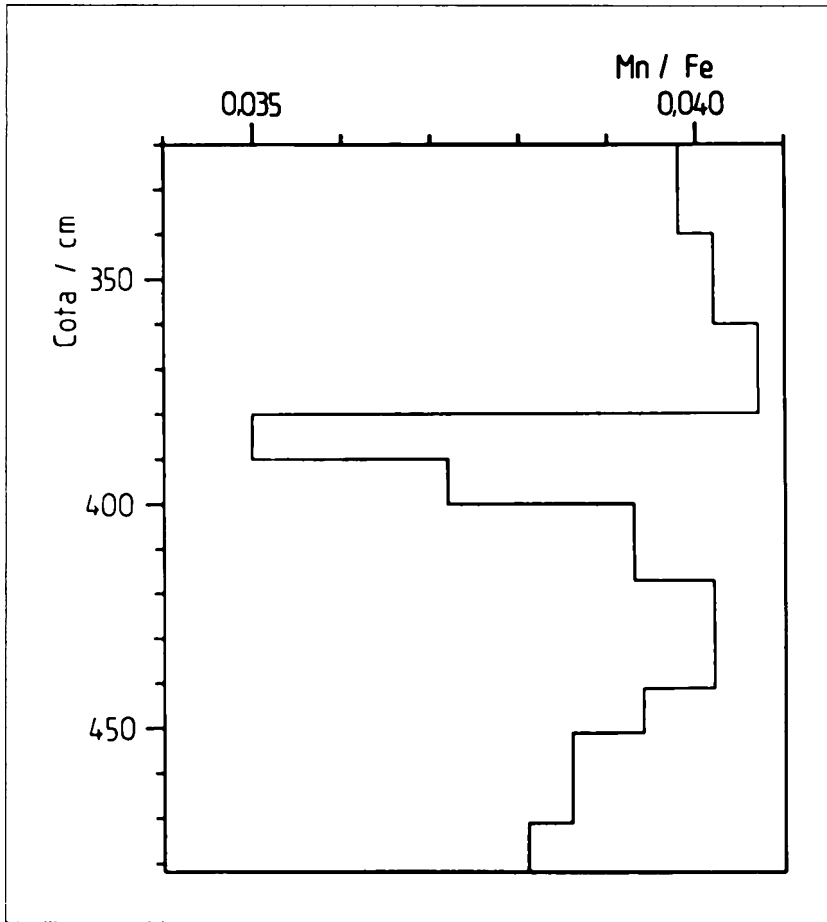


Fig. 6 - Perfil da razão das concentrações de manganésio e de ferro na fracção II.

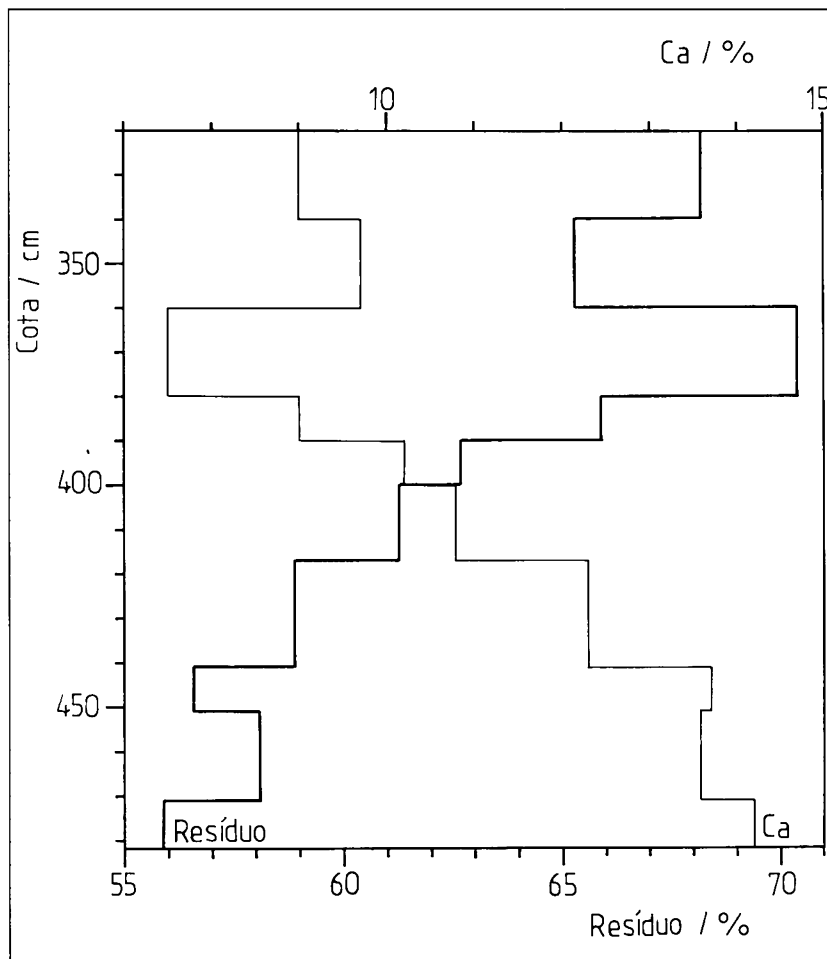


Fig. 7 - Perfis de concentração do cálcio e do resíduo insolúvel da fracção II.

Bibliografia

214 |

BORGGARD, O. K. (1988) -- *Phase identification by selective dissolution techniques*. in STUCKI, J. W., et al. (eds.), «Iron in Soils and Clay Minerals», Bad Windsheim, D. Reidel, p. 83–98.

BRUCKERT, S.; ROUILLER, J. (1979) -- *Mécanismes de régulation du pH des sols*. BONNEAU, M.; SOUCHIER, B. (eds.), «Pédologie. 2. Constituants et Propriétés du Sol», Paris, Masson, p. 354–365.

CRUZ, A. J. C. (1987) -- *Um projecto interdisciplinar para a arqueologia portuguesa*. «Arqueologia», Porto, 16, p. 130–134.

CRUZ, A. J. C. (1988a) -- *Um projecto interdisciplinar para a arqueologia portuguesa*. «Ler História», 13, p. 143–146.

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. (1989) -- *O carbono orgânico e a arqueologia -- interesse, métodos de doseamento e resultados*. «Boletim da Sociedade Portuguesa de Química», 36, p. 33–36.

CRUZ, A. J. C. (s.d.a) -- *TAXONOMIA: Um algoritmo simples para a classificação dos resultados*. «Boletim da Sociedade Portuguesa de Química» (submetido).

CRUZ, A. J. C. (s.d.b) -- *Geoquímica e paleoambiente: o preenchimento sedimentar da gruta do Caldeirão -- primeiros resultados*. «Arqueologia», Porto (submetido).

CRUZ, A. J. C.; CARVALHO, M. M. B. (s.d.) -- *Textural characterization of sediments from an archaeological site and interpretation of the relationships between BET area and chemical properties*. «Anales de Química» (submetido).

FEAKES, C. R.; RETTALLACK, G. J. (1988) -- *Recognition and chemical characterization of fossil soils developed on alluvium; a Late Ordovician example*. «Geol. Soc. Am. Spec. Paper», 216, p. 35–48.

STATISTICAL GRAPHICS SYSTEM (1986) -- *Statgraphics. Statistical Graphics System. User's guide*, Rockville, STSC.

RANKAMA, K.; SAHAMA, Th. G. (1950) -- *Geochemistry*, Chicago, University of Chicago Press.

ZILHÃO, J. (1987) -- *O Solutrense da Estremadura Portuguesa. Uma proposta de interpretação paleoantropológica*, Lisboa, Departamento de Arqueologia do Instituto Português do Património Cultural.

ZILHÃO, J. (s.d.) -- *The Upper Paleolithic of Portugal: past research and current perspectives*. in WEBB, E. (ed.), «Recent Research on the European Paleolithic» (no prelo).

Summary

The chemical, textural and adsorptive properties determined for the 10 samples of sampling column D (corresponding to the upper part, including the Holocene levels, of the sedimentary filling of Gruta do Caldeirão) have made possible the discussion of stratigraphical and environmental problems.

The concentration profile of the organic carbon and the classification of the samples (for the fraction extracted with hydrochloric acid) through a numerical taxonomy procedure, have shown that samples D5 and D6 belonged to layer Ea, and not to an upper, disturbed, part of layer Eb, as initially thought (Zilhão, chapter 3).

The geochemical results also show the existence of mineralogical continuity throughout the sedimentary sequence sampled in column D, and, consequently, the absence of significant changes in the structure of the sediment catchment of the cave. There is also no evidence for significant climatic changes inside the cave, except for a slight increase in humidity at the top of the superficial layer. There is no evidence for leaching either.

The classification of the properties suggests a twofold origin for the different components of the sediment: an endogenous one, for calcite, and an exogenous one, for quartz and the other materials. The accumulation of the latter inside the cave was conditioned by the action of maritime winds blowing from the west, as shown by the sodium/potassium ratio (Table 2), and by the development of the vegetation, while the variations in the concentration of the calcite may be due to mechanical processes connected with the human occupation.

Figs. 3, 5 and 6 are interpreted as indicating that vegetation was relatively dense at the end of the Paleolithic as well as during the Neolithic. However, extensive burning has partially destroyed it in post-Neolithic times, originating a significant increase in soil mobility.