

# **Geoquímica dos preenchimentos sedimentares de grutas: a matéria orgânica na gruta do Caldeirão**

**Géochimie des remplissages sédimentaires des grottes: la matière organique de la grotte du Caldeirão**

**Geochemistry of sedimentary deposits in caves: the organic matter in the cave of Caldeirão**

**António João de Carvalho da CRUZ\***

Centro de Química-Física e Radioquímica da Faculdade de Ciências

\* Bolseiro da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica

## **RESUMO**

O objectivo deste artigo é a identificação e caracterização dos processos geoquímicos associados à matéria orgânica presente nas amostras correspondentes a um perfil de cerca de 5 m, no qual se encontram testemunhos arqueológicos de ocupações humanas compreendidas entre o Paleolítico Superior e a actualidade. O perfil de concentração do carbono orgânico é discutido em termos das variáveis tempo, cobertura vegetal e temperatura e confrontam-se os resultados geoquímicos com os dados arqueológicos disponíveis. A concentração de manganésio, o pH e a humidade dos sedimentos são identificados como parâmetros que influenciam a dinâmica da matéria orgânica. O esquema interpretativo proposto considera que o gradiente de carbono orgânico correspondente ao perfil de concentração resulta da diminuição da velocidade de degradação com a profundidade em virtude da diminuição das condições de oxidação. Por outro lado, é identificada e caracterizada a acção da matéria orgânica sobre a textura dos sedimentos, a fracção de troca e o pH.

## **RÉSUMÉ**

Le but de ce travail c'est d'identifier et caractériser les processus géochimiques associés à la matière organique présente dans les prélèvements d'un profil de près de 5 m, dans lequel se trouvent des témoins archéologiques de l'occupation humaine depuis le Paléolithique jusqu'à l'actualité. Le profil de concentration du carbone organique est discuté en termes des variables temps, couvert végétal et température, tout en se confrontant les résultats de la géochimie avec les données archéologiques disponibles. La concentration en manganèse, le pH et l'humidité des sédiments sont identifiés en tant que paramètres qui influencent la dynamique de la matière organique. L'interprétation proposée considère que le gradient de carbone organique correspondant au profil de concentration est le résultat de la diminution de la vitesse de dégradation avec la profondeur, due à la diminution des conditions d'oxydation. En même temps, l'action de la matière organique sur la texture des sédiments, la fraction d'échange et le pH, est identifiée et caractérisée.

## **ABSTRACT**

The purpose of this paper is to identify and characterise the geochemical processes associated with organic matter present in samples corresponding to a profile of about 5 m, in which there are archaeological materials of human occupation between the Upper Paleolithic and the present. The concentration profile of organic carbon is discussed in terms of the variables time, vegetation and temperature and the geochemical results are compared with available archaeological data. The concentration of manganese, the pH and the humidity of the sediments are identified as parameters that influence the dynamics of organic matter. The proposed interpretative scheme considers that the gradient of organic carbon corresponding to the concentration profile results from the decrease of velocity of degradation with depth due to the decrease of oxidation conditions. In addition, the action of organic matter on the texture of sediments, fraction of exchange and pH is identified and characterised.

## INTRODUÇÃO

Embora, de um modo geral, esteja presente nos solos em pequenas quantidades (menos de 5%), a matéria orgânica tem uma importante acção sobre os outros constituintes dos solos (FERGUSON 1982, MASON & MOORE, 1982). Por exemplo, pode actuar como agente de cimentação ou de agregação (BRUCKERT 1979, JAMBU et al. 1987, OLSON & JONES 1988), pode modificar a capacidade de troca iónica (DUCHAUFOR 1970, GRIM 1968), pode formar complexos com as argilas (BRUCKERT 1979, BURFORD et al. 1964, DUCHAUFOR 1970, GRIM 1968) e com os metais de transição (ABREU 1986, BRUCKERT 1979, DUCHAUFOR 1970), pode interagir com os carbonatos de cálcio (DUCHAUFOR 1977, DUCLOUX & DUPUIS 1987).

As condições particulares que se encontram no interior das grutas, sobretudo as condições de humidade, de luz e de temperatura, levam, porém, a que os processos geoquímicos que aí ocorrem apresentem características próprias. Assim, enquanto nos solos a formação de crostas calcárias resulta, de um modo geral, dos fenómenos

de evaporação (FEDOROFF & COURTY 1989), nas grutas resulta sobretudo da libertação do dióxido de carbono das águas subterrâneas (HERMAN & LORAH 1986).

A dinâmica da matéria orgânica, bastante dependente de diversos factores (DUCHAUFOR 1970, 1977), deve, portanto, apresentar diferenças significativas entre os solos exteriores às grutas e os preenchimentos sedimentares, as quais deverão estar indirectamente relacionadas com os parâmetros ambientais acima mencionados e directamente com a diminuição da actividade microbológica e da vegetação.

Neste artigo, que se insere num projecto de estudo geoquímico de preenchimentos sedimentares de grutas e de abrigos com ocupação humana pré-histórica (CRUZ 1987, 1988), procede-se à identificação e caracterização dos processos geoquímicos associados à matéria orgânica que faz parte do preenchimento sedimentar da gruta do Caldeirão.

Como índice do teor da matéria orgânica utiliza-se o teor de carbono orgânico.

## AMOSTRAS

A gruta do Caldeirão é uma estação arqueológica situada no concelho de Tomar (Portugal), próximo do rio Nabão, num planalto de calcários dolomíticos do Jurássico Inferior, a uma altitude de uma centena de metros (fig. 1).

O preenchimento sedimentar apresenta testemunhos de ocupações humanas que vão do Paleolítico Superior aos

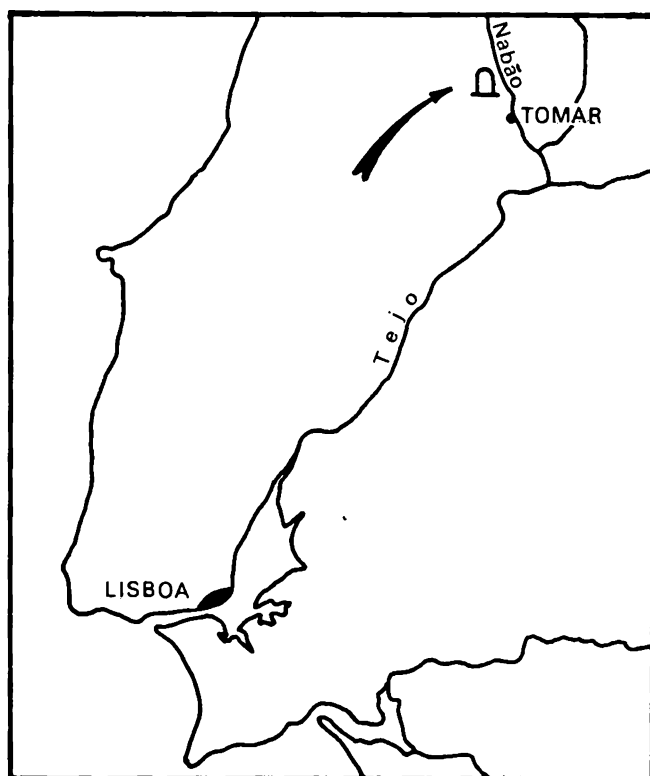


Fig. 1 — Localização da gruta do Caldeirão.  
Localisation de la grotte du Caldeirão.  
Location of the Caldeirão cave.

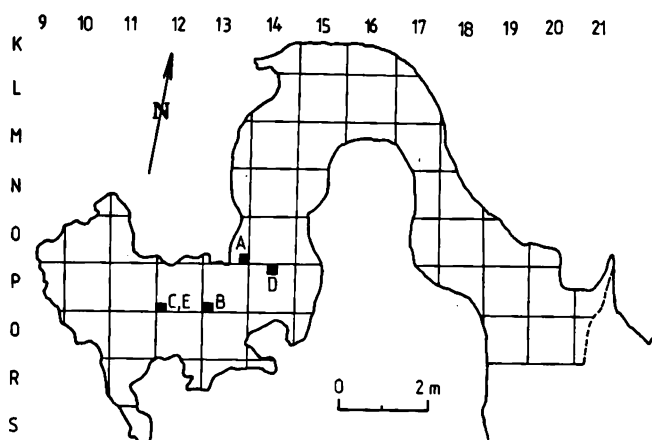


Fig. 2 — Planta da gruta do Caldeirão e locais de amostragem (A, B, C, D e E).

Plan de la grotte du Caldeirão et localisation des prélèvements (A, B, C, D et E).

Plan of the Caldeirão cave and location of the cores (A, B, C, D and E).

nossos dias, das quais as do Neolítico Antigo e do Solutrense são as mais importantes (REAL 1985, ZILHÃO 1985).

As amostras analisadas, num total de 61, pertencem às colunas de amostragem A, B, C, D e E (fig. 2), correspondentes a uma sequência estratigráfica de cerca de 5 m, das quais as colunas A, B e C já foram objecto de estudo sedimentológico (REAL 1985, 1988) e as colunas D e E de interpretação geoquímica (CRUZ 1989, n.d.c., n.d.d., CRUZ & CARVALHO n.d.), ainda que parcelar no caso da coluna E.

As amostras D1 e D5 correspondem à camada superficial A/B/C/D, muito remexida e com materiais arqueológicos que vão do Neolítico Médio ou Final ao presente, as amostras D6 e D7 à camada Ea, do Neolítico Antigo, as amostras D8 a D10, A1 a A9, B1 a B13 e C1 a C7 às camadas Eb, Fa, Fb, Fc, H e I, Solutrenses, e as amostras C8 a C20 e E1 a E9 às camadas Ja, Jb, K, L e M, pré-Solutrenses (CRUZ n.d.d., ZILHÃO 1985, 1987, 1989).

Os espectros de difractometria de raios X obtidos para amostras das colunas D e E mostram que as principais espécies mineralógicas presentes são o quartzo e a calcite. A concentração desta varia entre 4 e 35 % enquanto nas colunas D e A a concentração de silício, na forma

de óxido, varia entre 31 e 48 %. O pH varia entre 7,68 e 8,54. Os resultados obtidos para as colunas de amostragem D e E mostram que existe continuidade mineralógica ao longo de toda a sequência (CRUZ n.d.c., n.d.d., CRUZ & CARVALHO n.d.) e a classificação das propriedades determinadas para as amostras da coluna D sugerem três origens distintas para os materiais mineralógicos que constituem o preenchimento sedimentar: uma, na gruta, para a calcite; outra, no exterior, para o quartzo; e uma terceira origem, também no exterior, para os restantes materiais (minerais de argila e óxidos) (CRUZ n.d.c., n.d.d.).

## MÉTODOS

As amostras foram sujeitas a um esquema analítico já descrito (CRUZ n.d.c., n.d.d.).

Foi utilizada a fracção com granulometria inferior a 2 mm seca a 105°C e, para cada amostra, foi determinado o pH em água (razão amostra/água = 10/25) e, além do carbono orgânico, foi doseado o cálcio, o magnésio, o potássio e o sódio na fracção solúvel em água (fracção IV) e esses elementos e o fósforo, o ferro, o manganésio e o alumínio na fracção solúvel em ácido clorídrico (fracção II).

Nas amostras das colunas A, D e E foram doseados os elementos de troca (Ca, Mg, K, Na e P) por extracção com acetato de amónio 1N e pH neutro (fracção III) e o fósforo na fracção IV.

Para as amostras das colunas A e D procedeu-se à determinação da composição total (fracção I), por solubilização em mistura de ácido fluorídrico e água régia numa autoclave de digestão de amostras, embora não tenha sido possível resolver alguns problemas analíticos.

Procedeu-se à caracterização textural das amostras das colunas D e E por adsorção de azoto a 77 K utilizando um método volumétrico (CRUZ & CARVALHO n.d.).

O carbono orgânico foi doseado pelo método de Walkley-Black (CRUZ 1989, WALKLEY 1947), o fósforo por espectrometria de absorção molecular e os restantes

elementos por espectrometria de absorção atómica de chama. De um modo geral, procedeu-se, para qualquer um dos elementos, a duas determinações independentes, sendo o desvio-padrão relativo, em média, de 6,1 % para o carbono orgânico e de 7,3 % para os restantes elementos nas fracções II, III e IV.

As propriedades determinadas foram classificadas por um método de taxonomia numérica (método UPGMA), utilizando o coeficiente de correlação e a distância euclidiana como medidas de semelhança (CRUZ n.d.b.). De um modo geral, os parâmetros de semelhança não interferem na classificação das propriedades, mas a classificação das amostras da coluna D mostrou que o coeficiente de correlação era o parâmetro mais adequado (CRUZ n.d.c., n.d.d.). No caso da coluna de amostragem D, procedeu-se, também, à classificação das propriedades por análise de componentes principais, a qual, no essencial, não difere da obtida por taxonomia numérica (CRUZ n.d.c.). Em qualquer um dos casos, utilizaram-se valores centrados e expressos em unidades de desvio-padrão.

Procedeu-se, igualmente, à representação gráfica do teor de carbono orgânico em função de outras propriedades, ou vice-versa, e à determinação do coeficiente de correlação e da recta de regressão. Tais representações foram feitas utilizando o conjunto das 61 amostras ou apenas subconjuntos.

## ASSOCIAÇÕES E ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA

O carbono orgânico surge associado, de um modo geral, às propriedades das fracções III e IV, em particular ao magnésio e ao fósforo, e ao pH. Outras associações igualmente fortes foram encontradas em algumas das colunas de amostragem: com o manganésio da fracção II e com a área específica das amostras (área B.E.T.).

Estes resultados põem em evidência um conjunto de interacções que, adiante, irão ser interpretadas.

O caso particular da associação às concentrações de magnésio nas fracções III e IV, sobretudo à primeira (fig. 3, tabelas I e II), é interpretado como o resultado

de a matéria orgânica presente nos sedimentos da gruta do Caldeirão ter origem vegetal. No entanto, esta atribuição suscita alguns comentários.

Embora, de um modo geral, a principal fonte da matéria orgânica dos solos esteja na vegetação (DUCHAUFOR 1977, JENNY et al. 1949), a ocupação da gruta pelo homem ou por outros animais poderia estar na origem da matéria orgânica dos sedimentos (GRIFFITH 1981). Tal possibilidade teria a seu favor o facto de ao carbono orgânico estarem associadas algumas das fracções de fósforo (cf. tabelas I e II) e de este elemento ser um impor-

tante indicador das acções antrópicas (CRADDOCK 1982, EIDT 1977, GRIFFITH 1981).

Acontece, porém, que o valor de 1,5 correspondente à média da razão Mg/P na fracção III é bastante mais semelhante ao valor de 1,4 correspondente ao valor médio da razão M/P nas plantas do que ao valor dessa razão nos animais — por exemplo, mais de 200 vezes inferior no caso do homem (MASON & MOORE 1982). O facto de a razão Mg/P ter na fracção IV um valor superior ao da fracção III, em média 10,8, pode ser explicado pela menor solubilidade dos fosfatos de cálcio relativamente ao carbonato de magnésio (cf. à frente).

Além disso, a correlação forte entre o magnésio na fracção III e o carbono orgânico (fig. 3 e tabela II) está de acordo com o facto de o magnésio que retorna ao solo por decomposição da matéria vegetal se encontrar complexado com a matéria orgânica (DUCHAUFOR 1977).

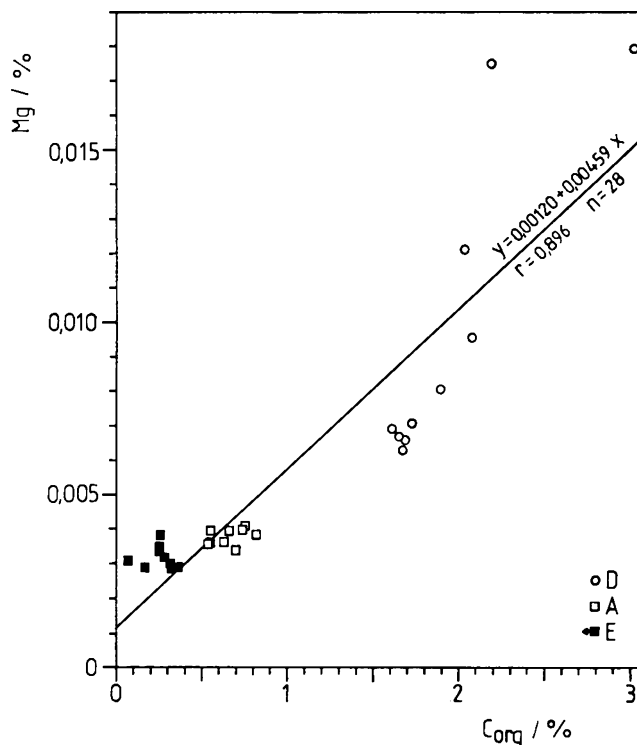


Fig. 3 — Concentração de magnésio de troca em função da concentração de carbono orgânico (colunas D, A e E).  
Concentration de magnésium échangeable en fonction de la concentration de carbone organique (prélèvements D, A et E).  
Exchangeable magnesium concentration plotted against organic carbon concentration (cores D, A and E).

TABELA I

Coefficientes de correlação, significativos para uma probabilidade superior a 99,9%, para a relação entre a concentração em carbono orgânico e a concentração dos elementos doseados na fracção IV

Elemento	Amostras	n	r
K	A, B, C, E	51	0,640
Ca	A, B, C, E	51	0,562
Ca	A, B, C, E2-E3, E5-E9	49	0,762
Mg	D, A, B, C, E	61	0,697
Mg	D	10	0,960
P	D, A2-A8, E2-E9	25	0,795

n: número de amostras

r: coeficiente de correlação

TABELA II

Coefficientes de correlação, significativos para uma probabilidade superior a 99,9%, para a relação entre a concentração em carbono orgânico e a concentração dos elementos doseados na fracção III

Elemento	Amostras	n	r
Na	A, E	18	0,771
Ca	D, A, E	28	0,841
Mg	D, A, E	28	0,896
Mg	D4-D10, A, E	25	0,962
P	D, A, E	28	0,592
P	D, A	19	0,978

n: número de amostras

r: coeficiente de correlação

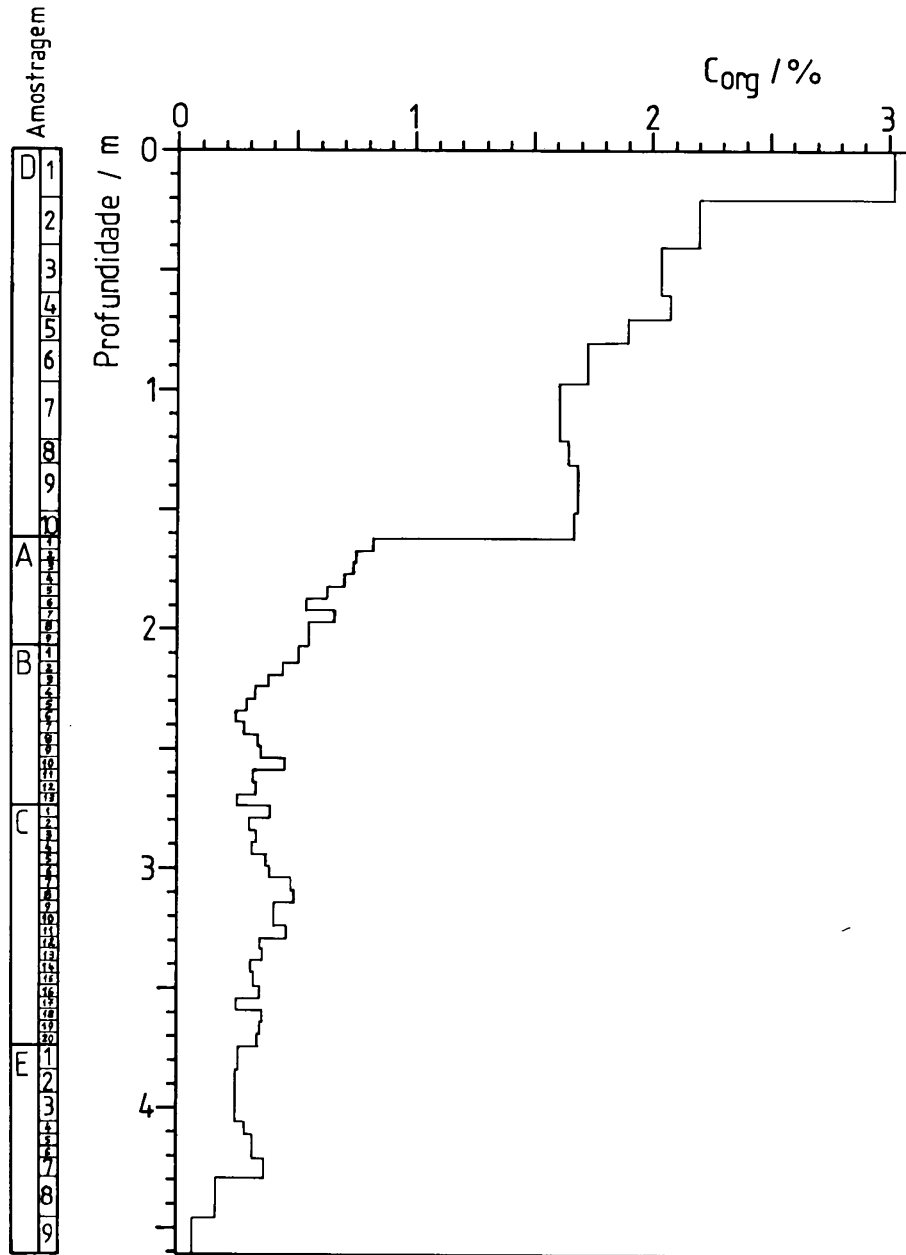


Fig. 4 — Perfil de concentração do carbono orgânico.  
 Profil de concentration du carbone organique.  
 Concentration profile of organic carbon.

## DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA

### Efeito do tempo

O perfil de concentração do carbono orgânico é um perfil típico de um solo pois é caracterizado por uma diminuição significativa da concentração com a profundidade (fig. 4). Embora no conjunto da sequência estratigráfica não se possa considerar a profundidade directamente proporcional à idade (CRUZ n.d.d.), essa diminuição assinala o efeito do tempo e resulta da degradação da matéria orgânica (CRUZ 1989, DUCHAUFOR 1970, 1977).

É possível distinguir no perfil duas zonas distintas

segundo a importância actualmente desempenhada pela variável tempo (fig. 4).

As amostras das colunas D e A, correspondentes à parte superior do perfil, constituem, *grosso modo*, a zona onde ainda se manifesta o efeito do tempo e onde, portanto, ainda hoje são activos os processos de mineralização — sobretudo nas amostras da coluna D.

Pelo contrário, a concentração nas amostras das colunas B, C e E não apresenta qualquer variação regular com a profundidade.

### Efeito da cobertura vegetal e da temperatura

Nas amostras das colunas D e A a concentração actual de carbono orgânico depende de três factores: a concentração inicial de carbono orgânico, a velocidade de degradação e o tempo decorrido desde a deposição do nível correspondente a cada uma das amostras. Embora não se disponha de datações absolutas seguras para as amostras dessas colunas, atendendo à lei da sedimentologia segundo a qual a idade dum depósito aumenta do topo para a base, é possível interpretar as excepções à diminuição da concentração de carbono orgânico entre a amostra D1 e a amostra A9 em termos das variáveis dependentes do ambiente (CRUZ n.d.a.) — sobretudo nas amostras da coluna D, em virtude de o efeito da vegetação ser mais visível nos sedimentos mais recentes (YALON 1975).

Assim, a diminuição da concentração do carbono orgânico entre a amostra D4 e a amostra D3 já foi interpretada como o resultado da diminuição da cobertura vegetal após a ocupação Neolítica da gruta — uma hipótese que está de acordo com a interpretação proposta para outros resultados geoquímicos independentes (CRUZ n.d.d.).

De igual modo, a diminuição entre as amostras D8 e D10 e a amostra D7 pode ser interpretada como devida à diminuição da densidade de vegetação entre o final da deposição da camada Eb e o início da deposição da camada Ea (CRUZ 1989, n.d.c., n.d.d.). Porém, segundo os resultados arqueológicos, entre as suas camadas existe um hiato de alguns milénios (ZILHÃO 1989), pelo que tal explicação não é suficiente. Há, no entanto, outros factores que podem conciliar os resultados geoquímicos com os dados arqueológicos. Por um lado, a existência de condições muito frias após a deposição da camada Eb poderia ser responsável pela diminuição da velocidade de degradação da matéria orgânica. Por outro lado, a diminuição da velocidade de sedimentação poderia dar ori-

gem a uma sobre-acumulação de matéria orgânica (CRUZ 1989, n.d.c., n.d.d.).

Uma terceira e última anomalia é a que se traduz pela diminuição da concentração de carbono orgânico entre as amostras A7 e A9 e a amostra A6. Em virtude de a interpretação geoquímica da coluna de amostragem A não estar tão avançada como a da coluna D, não é possível, neste momento, propor uma interpretação para o facto. No entanto, em princípio, quer uma interpretação baseada em mudanças na cobertura vegetal, quer outra baseada nas condições climáticas ou simultaneamente nas duas poderá ser aceitável. Para já, pode notar-se que as evidências sedimentológicas de acentuado arrefecimento durante a deposição dos níveis correspondentes às amostras A1 e A5 (REAL 1985, 1988), parecem, precisamente apontar para esta última possibilidade.

Um outro tipo de singularidade do perfil é o que corresponde à variação rápida entre a coluna D e a coluna A (fig. 4), para o qual, pelo menos, quatro interpretações são possíveis. Em primeiro lugar, pode corresponder apenas a uma variação horizontal (cf. fig. 2). Em segundo lugar, pode ser devida à existência de um hiato entre a camada Eb e a camada Fa (CRUZ n.d.d., ZILHÃO 1989). Em terceiro lugar, pode ser interpretada através da sobre-acumulação de matéria orgânica na camada Eb (CRUZ n.d.d.). Finalmente, essa singularidade pode traduzir modificações importantes na cobertura vegetal. Destas quatro hipóteses, a última é a que parece ser a menos provável enquanto as restantes não são independentes das interpretações propostas para a variação do perfil entre as amostras D8 a D10 e a amostra D7.

Neste momento, julga-se que a eliminação de algumas das hipóteses relacionadas com a camada estratigráfica Eb só se poderá fazer quando se dispuser de datações absolutas seguras, tanto mais que há alguns atritos entre a interpretação geoquímica e a interpretação arqueológica.

### Efeito da humidade

Os resultados obtidos para a coluna de amostragem D levaram à conclusão de que o aumento da concentração dos elementos na fracção IV corresponde a um aumento da humidade (CRUZ n.d.c.). Os resultados obtidos para o conjunto das 5 colunas de amostragem confirmam aquela conclusão.

Assim, a associação entre a concentração de carbono orgânico e os elementos da fracção IV, em geral (cf.

tabela I), pode ser interpretada como significando que a humidade dificulta a degradação da matéria orgânica o que, por sua vez, pode ser explicado considerando que a humidade opõe-se à circulação do ar nos sedimentos, em particular do oxigénio. Esta interpretação, que pressupõe a existência de condições relativamente húmidas (DUCHAUFOR 1977), está de acordo com as observações sedimentológicas (ZILHÃO 1987).

### Efeito do manganésio

Na coluna de amostragem E — na qual, relativamente às outras colunas, há uma grande variação da concentração de manganésio na fracção II (entre 0,041 e 0,242 % contra 0,070 a 0,116 %) — existe uma correlação estatisticamente significativa para uma probabilidade superior

a 99,9 % entre o manganésio na fracção II e o carbono orgânico.

A diminuição da concentração de carbono orgânico com a concentração de manganésio (fig. 5) pode ser interpretada considerando que o manganésio participa na oxi-

dação da matéria orgânica, o que, por sua vez, pressupõe que o manganésio está presente sobretudo num estado de oxidação superior ao II, provavelmente no estado de oxidação IV (FERGUSON 1982, JENNE 1968, MASON & MOORE 1982). Este pressuposto em parte é confirmado pelo facto de a fracção grosseira das amostras da base do perfil (amostras E8 e E9, aquelas a que correspondem as maiores concentrações de manganésio) apresentar uma cor negra intensa (ZILHÃO 1989), que é a cor do óxido de manganésio no estado de oxidação IV,

$MnO_2$  (COTTON & WILKINSON 1962).

A presença do manganésio num estado de oxidação superior ao II implica a existência de condições oxidantes, o que está de acordo com o facto de se verificar a oxidação da matéria orgânica (MASON & MOORE 1982).

O efeito do manganésio é particularmente visível na coluna de amostragem E. No entanto, para o conjunto das amostras das colunas A e C a correlação também é estatisticamente significativa para uma probabilidade superior a 99,9% (fig. 6).

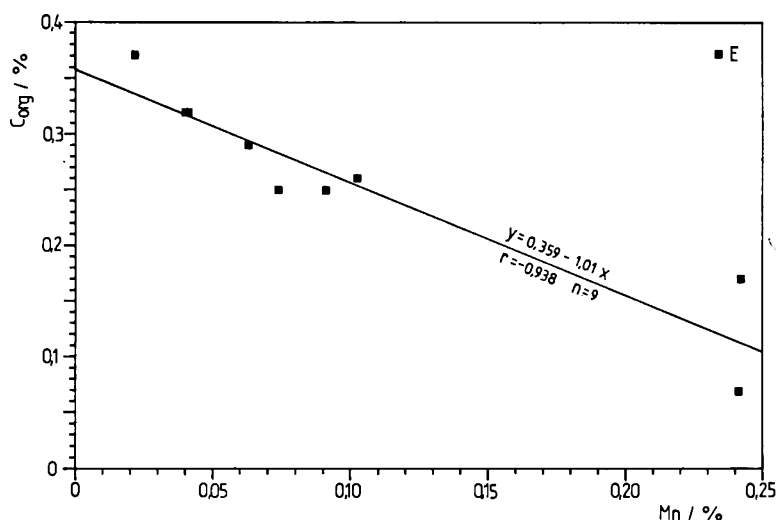


Fig. 5 — Concentração de carbono orgânico em função da concentração de manganésio na fracção II (coluna E).

Concentration de carbone organique en fonction de la concentration de manganèse dans la fraction II (prélèvement E).  
Organic carbon concentration plotted against manganese concentration in fraction II (core E).

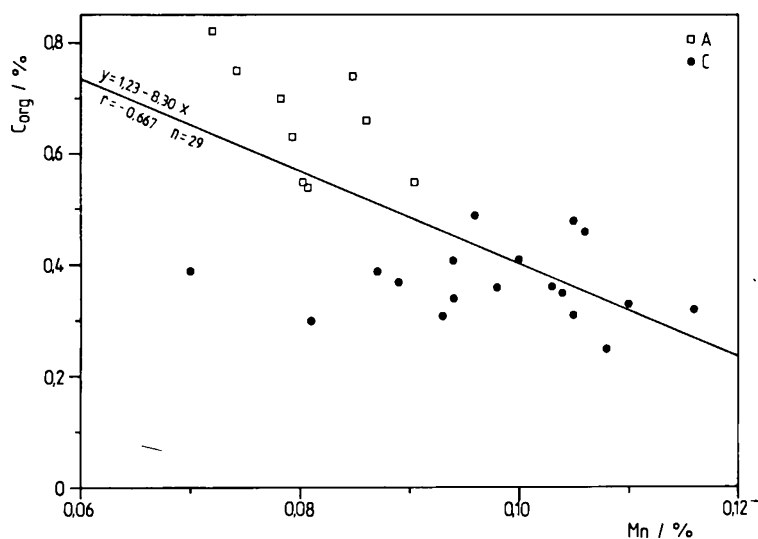


Fig. 6 — Concentração de carbono orgânico em função da concentração de manganésio na fracção II (colunas A e C).

Concentration de carbone organique en fonction de la concentration de manganèse dans la fraction II (prélèvements A et C).  
Organic carbon concentration plotted against manganese concentration in fraction II (cores A and C).

## Efeito do pH

No gráfico da fig. 7 faz-se a representação da concentração de carbono orgânico em função do pH para as amostras das colunas A, B, C e E. O coeficiente de correlação é, para esse conjunto, estatisticamente significativo para uma probabilidade superior a 99,9% mas obtém-se uma correlação ainda mais forte considerando apenas as colunas A, B e C (fig. 7). No caso da coluna D a correlação é significativa para uma probabilidade superior a 99% mas inferior a 99,9%.

Os resultados obtidos mostram que a degradação da matéria orgânica é favorecida pelo aumento do pH (fig. 7) — o que está de acordo com outras observações (EDGERLEY et al. 1967).

Esse facto pode ser explicado notando-se que o aumento do pH favorece a formação das espécies oxidantes que participam na degradação da matéria orgânica. Tomando como exemplo a formação de  $MnO_2$ , a partir da espécie  $Mn^{+2}$ , por oxidação com oxigénio atmosférico (RANKAMA & SAHAMA 1950), verifica-se que a reacção directa é favorecida quando diminui a concentração de prótons:

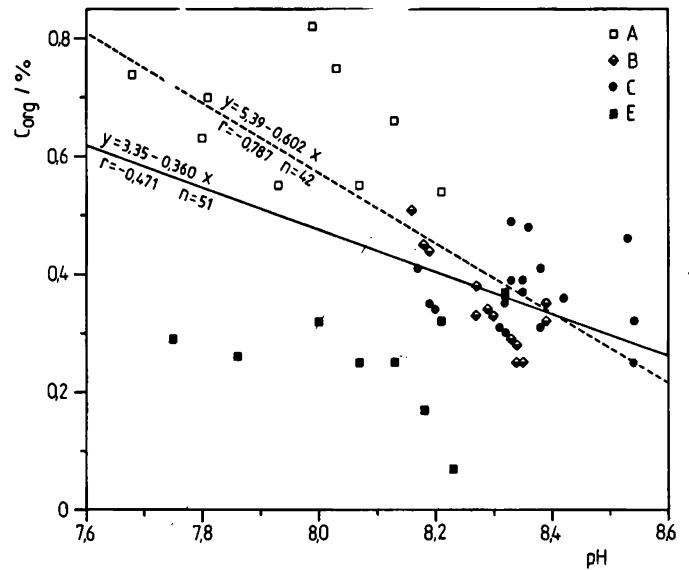
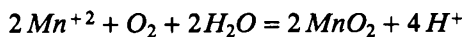


Fig. 7 — Concentração de carbono orgânico em função do pH (tracedado: colunas A, B e C; traço contínuo: colunas A, B, C e E). Concentration de carbone organique en fonction du pH (ligne pointillée: prélèvements A, B et C; ligne pleine: prélèvements A, B, C et E). Organic carbon concentration plotted against pH (broken line: cores A, B and C; solid line: cores A, B, C and E).

## ACÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

### Textura dos sedimentos

Nas amostras das colunas D e E, aquelas para as quais se procedeu à caracterização textural (CRUZ & CARVALHO n.d.), a concentração de carbono orgânico está correlacionada, de um modo significativo para uma probabilidade superior a 99,9%, com a área superficial específica das amostras, determinada pelo método B.E.T. (GREGG & SING 1982).

A diminuição da área específica com o teor de carbono orgânico (fig. 8) pode ser explicada considerando que, por um lado, a matéria orgânica tem uma área específica relativamente pequena (BURFORD et al. 1964); que, por outro lado, preenche os poros mais estreitos dos materiais com maior área específica (BURFORD et al. 1964); que, finalmente, funciona como agente de agregação ou de cimentação, dando origem a um aumento do tamanho médio das partículas (BRUCKERT 1979, JAMBU et al. 1987, OLSON & JONES 1988).

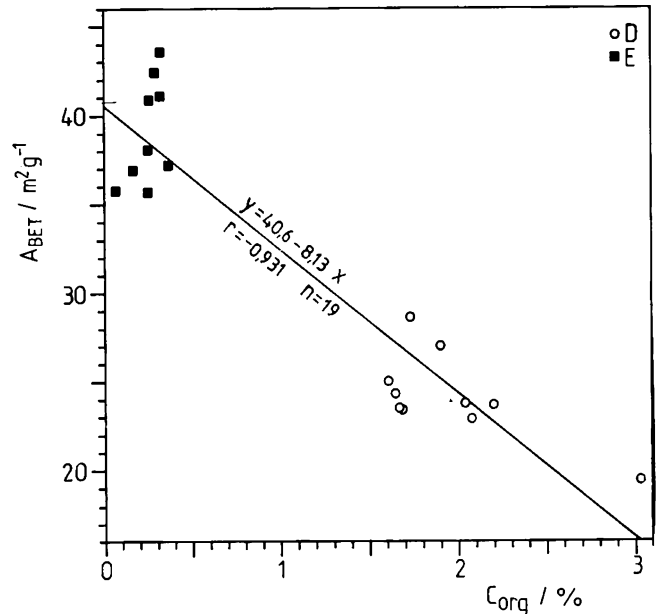


Fig. 8 — Área superficial específica (método BET) em função da concentração de carbono orgânico (colunas D e E). Aire superficial spécifique (méthode BET) en fonction de la concentration de carbone organique (prélèvements D et E). Specific surface area (BET method) plotted against organic carbon concentration (cores E and E).



## Elementos de troca

A correlação positiva, significativa para uma probabilidade superior a 99,9%, entre o carbono orgânico e os elementos doseados na fracção III mostra que a um aumento da matéria orgânica presente nos sedimentos corresponde um aumento da fracção de troca.

A extrapolação para o valor zero de concentração de carbono orgânico sugere que só 20% do magnésio de troca está adsorvido noutros materiais enquanto no caso do *Na*, *Ca* e *P* tal valor varia entre 60% e 80% (cf. tabela III). A situação inversa do *Mg* está de acordo com a origem vegetal da matéria orgânica (cf. atrás).

A correlação positiva entre a matéria orgânica e a fracção de troca, por um lado, e entre aquela e a fracção solúvel, por outro lado, implicam que as espécies adsorvidas na matéria orgânica e que são libertadas pela degradação desta não se adsorvam noutros materiais, como

por exemplo as argilas, mas sejam sujeitas a processos de mineralização. A sensibilidade à degradação da matéria orgânica é maior no caso do *Na* e do *Mg* do que no caso da *Ca* e do *P* (cf. tabela III), o que sugere que a energia correspondente à adsorção na matéria orgânica é maior no caso do *Ca* e do *P* do que no caso do *Na* e do *Mg*. As condições que se encontram nos sedimentos correspondentes às amostras analisadas devem conduzir, em resultado da degradação da matéria orgânica, à formação de carbonato de cálcio (produto de solubilidade =  $4,8 \times 10^{-9}$ ) e de magnésio (produto de solubilidade =  $1,0 \times 10^{-5}$ ), no caso, respectivamente, do *Ca* e do *Mg*, e de fosfatos de cálcio [produto de solubilidade =  $2,5 \times 10^{-7}$  e  $1,0 \times 10^{-26}$ , respectivamente, para  $CaHPO_4$  e  $Ca_3(PO_4)_2$ ], no caso do fósforo (KOLTHOFF et al. 1969).

TABELA III

Elementos de troca adsorvidos em materiais inorgânicos (extrapolação) e sensibilidade dos elementos de troca à degradação da matéria orgânica

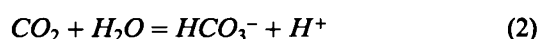
Elemento	Amostras	$E(C=0)/E$	$(dE/dC)/E$
Na	A, E	0,64	0,79
Ca	D, A, E	0,80	0,20
Mg	D, A, E	0,21	0,80
P	D, A, E	0,70	0,30

- E: concentração do elemento
- E: valor médio de E
- C: concentração de carbono orgânico

## pH

Atrás, a diminuição do carbono orgânico com o aumento do pH foi interpretada em termos do efeito do pH nas condições que influem na degradação da matéria orgânica. No entanto, a matéria orgânica também pode influenciar o pH, ainda que indirectamente.

Por um lado, o aumento da densidade da cobertura vegetal traduz-se num aumento de dióxido de carbono, o qual dá origem a uma diminuição do pH (BRUCKERT & ROUILLER 1979, SKIRROW 1965):



Portanto, a maior incorporação de matéria orgânica resultante do aumento da densidade de cobertura vegetal é acompanhada por uma diminuição do pH.

Por outro lado, quanto maior for a quantidade de matéria orgânica inicialmente presente nos sedimentos maior é a quantidade de  $CO_2$  que pode ser libertado

durante a degradação e, de acordo com a reacção (2), menor é o pH após a degradação. Porém, durante o próprio processo de degradação, a diminuição da concentração de carbono orgânico é acompanhada de uma diminuição do pH. Isto sugere que o  $CO_2$  libertado durante a degradação não contribui significativamente para o pH — o que é devido ao facto de o equilíbrio representado pela reacção (2) estar deslocado no sentido da reacção inversa (SKIRROW 1965).

Um terceiro efeito da matéria orgânica no pH é o que resulta do facto de a adsorção de catiões conduzir a um aumento do pH (FERGUSON 1982).

Finalmente, pode referir-se que a humidade, que dificulta a oxidação da matéria orgânica (cf. atrás), varia inversamente com o pH, seja na coluna de amostragem D (CRUZ n.d.c.), seja nas restantes colunas, pelo que a diminuição da matéria orgânica que resulta da diminuição da humidade é acompanhada por um aumento do pH.

## CONCLUSÃO

Os resultados atrás apresentados levam a propor um esquema para a dinâmica da matéria orgânica do preenchimento sedimentar da gruta do Caldeirão.

A matéria orgânica presente nos sedimentos analisados tem origem vegetal e entra na gruta juntamente com os restantes materiais que têm origem no exterior. A sua acção faz-se sentir no preenchimento dos poros dos materiais mais porosos, na cimentação e agregação das partículas, nas propriedades de troca e no pH. As condições de deposição são oxidantes e a degradação da matéria orgânica ocorre segundo a via microbiológica e segundo a via química, como na generalidade dos solos. As condições são relativamente favoráveis e a velocidade de degradação é relativamente rápida, embora em períodos mais frios possa ser retardada. A continuação do pro-

cesso de sedimentação leva a que a camada depositada em dado momento, com o passar do tempo, fique cada vez mais afastada da superfície. Em consequência, diminui a actividade microbiológica. Por outro lado, em virtude de os sedimentos se terem depositado sob condições húmidas, diminui a circulação de ar — o que conduz a uma diminuição das condições de oxidação e, indirectamente, a uma diminuição dos fenómenos químicos de degradação da matéria orgânica. Em resultado disso, estabelece-se um gradiente de concentração de matéria orgânica algo acentuado e, a partir de determinada profundidade, o processo de degradação torna-se praticamente inactivo, a menos que existam nos sedimentos materiais suficientemente oxidantes, como o dióxido de manganésio, que permitam a continuação do processo.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, M. M. (1986) — *Aspectos do Comportamento do Ferro na Crusta de Meteorização. Alto e Baixo Alentejo*, Lisboa, I.S.A.
- BRUCKERT, S. (1979) — «Analyse des complexes organo-minéraux des sols», in BONNEAU, M.; SOUCHIER, B. (eds.), *Pédologie 2. Constituants et Propriétés du Sol*, Paris, Masson: 187-209.
- BRUCKERT, S.; ROUILLER, J. (1979) — «Mécanismes de régulation du pH des sols», in BONNEAU, M.; SOUCHIER, B. (eds.), *Pédologie 2. Constituants et Propriétés du Sol*, Paris, Masson: 354-365.
- BURFORD, J. R.; DESHPANDE, T. L.; GREENLAND, D. J.; QUIRK, J. P. (1964) — «Influence of organic materials on the determination of the specific surface areas of soils», *J. Soil Sci.*, 15 (2): 192-201.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G. (1962) — *Advanced Inorganic Chemistry*, New York, Interscience.
- CRADDOCK, P. (1982) — «L'analyse des phosphates: une nouvelle façon d'aborder un site», *Recherche*, 13 (133): 666-667.
- CRUZ, A. J. C. (1987) — «Um projecto interdisciplinar para a arqueologia portuguesa», *Arqueologia*, 16: 130-134.
- CRUZ, A. J. C. (1988) — «Um projecto interdisciplinar para a arqueologia portuguesa», *Ler História*, 13: 143-146.
- CRUZ, A. J. C. (1989) — «O carbono orgânico e a arqueologia: interesse, métodos de doseamento e resultados», *Bol. Soc. Port. Quím.*, 36 (no prelo).
- CRUZ, A. J. C. (n.d.a.) — «Ainda têm valor os métodos relativos de datação?», *Informação Arqueológica* (no prelo).
- CRUZ, A. J. C. (n.d.b.) — «Taxonomia: Um algoritmo simples para a classificação de resultados», *Bol. Soc. Port. Quím.*, (submetido).
- CRUZ, A. J. C. (n.d.c.) — «Geoquímica e paleoambiente: o preenchimento sedimentar da gruta do Caldeirão — primeiros resultados», *Arqueologia* (submetido).
- CRUZ, A. J. C. (n.d.d.) — «Análise geoquímica da coluna de amostragem D», in ZILHÃO, J. (ed.), *Gruta do Caldeirão. Neolítico Antigo* (no prelo).
- CRUZ, A. J. C.; CARVALHO, M. M. B. (n.d.) — «Caracterização textural dos sedimentos de uma estação arqueológica e interpretação da relação entre a área B.E.T. e propriedades químicas» (em preparação).
- DUCHAUFOR, P. (1970) — *Précis de Pédologie*, 3<sup>me</sup> ed., Paris, Masson.
- DUCHAUFOR, P. (1977) — *Pédologie. Pédogenèse et Classification*, Paris, Masson.
- DUCLoux, J.; DUPUIS, T. (1987) — «Influence de la matière organique des sols sur la cristallogenèse des carbonates de calcium», in FEDOROFF, N.; BRESSON, L. M.; COURTY, M. A. (eds.), *Micromorphologie des Sols*, Paris, A.F.E.S.: 315-321.
- EDGERLEY, E.; SKRINDE, R. T.; RYCKMAN, D. W. (1967) — «The application of oxidizing chemicals to organic compounds», in FAUST, S. D.; HUNTER, J. V. (eds.), *Principles and Applications of Water Chemistry*, New York, Wiley: 405-432.
- EIDT, R. C. (1977) — «Detection and examination of anthrosols by phosphate analysis», *Science*, 197 (4311): 1327-1333.
- FEDOROFF, N.; COURTY, M. A. (1989) — «Indicateurs pédologiques d'aridification. Exemples du Sahara», *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5 (1): 43-53.
- FERGUSON, J. E. (1982) — *Inorganic Chemistry and the Earth*, Oxford, Pergamon.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. (1982) — *Adsorption. Surface Area and Porosity*, 2nd ed., London, Academic Press.
- GRIFFITH, M. A. (1981) — «A pedological investigation of an archeological site in Ontario, Canada. II. Use of chemical data to discriminate features of the Benson site», *Geoderma*, 25 (1/2): 27-34.
- GRIM, R. E. (1968) — *Clay Mineralogy*, 2nd ed., New York, McGraw-Hill.
- HERMAN, J. S.; LORAH, M. M. (1986) — «Groundwater geochemistry in Warm River Cave, Virginia», *Natl. Spel. Soc. Bull.*, 48: 54-61.
- JAMBU, P.; COULIBALY, G.; BERNIER, J. (1987) — «Etude expérimentale du rôle des lipides dans la micro-organisation des argiles», in FEDOROFF, N.; BRESSON, L. M.; COURTY, M. A. (eds.), *Micromorphologie des Sols*, Paris, A.F.E.S.: 475-480.
- JENNE, E. A. (1968) — «Controls on Mn, Fe, CO, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides», in GOULD, R. F. (ed.), *Trace Inorganics in Water*, Washington, A.C.S.: 337-387.
- JENNY, H.; GESSEL, S. P.; BINGHAM, F. T. (1949) — «Comparative study of decomposition rates of organic matter in temperate and tropical regions», *Soil Sci.*, 68 (6): 419-432.
- KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.; MEEHAN, E. J.; BRUCKENSTEIN, S. (1969) — *Quantitative Chemical Analysis*, 4th ed., London, Collier-Macmillan.
- MASON, B.; MOORE, C. B. (1982) — *Principles of Geochemistry*, 4th ed., New York, Wiley.
- MORGAN, J. J. (1967) — «Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters», in FAUST, S. D.; HUNTER, J. V. (eds.), *Principles and Applications of Water Chemistry*, New York, Wiley: 561-624.
- OLSON, K. R.; JONES, R. L. (1988) — «Effects of scrubber sludge on soil and dredged sediment aggregation and porosity», *Soil Sci.*, 145 (1): 63-69.
- RANKAMA, K.; SAHAMA, T. G. (1950) — *Geochemistry*, Chicago, Univ. Chicago Press.
- REAL, F. C. S. (1985) — «Sedimentologia e paleoclimatologia dos níveis Plistocénicos da gruta do Caldeirão — Primeiros resultados», in *Actas. I Reunião do Quaternário Ibérico*, Lisboa, vol. I: 127-139.
- REAL, F. (1988) — «Os sedimentos na reconstituição do clima», *Arqueologia*, 18: 5-7.
- SKIRROW, G. (1965) — «The dissolved gases — carbon dioxide», in RILEY, J. P.; SKIRROW, G. (eds.), *Chemical Oceanography*, London, Academic Press, vol. I: 227-322.
- WALKLEY, A. (1947) — «A critical examination of a rapid method for determination of organic carbon in soils», *Soil Sci.*, 63 (4): 251-264.
- YAALON, D. H. (1975) — «Conceptual models in pedogenesis: can soil-forming functions be solved?», *Geoderma*, 14 (3): 189-205.
- ZILHÃO, J. (1985) — «Néolithique Ancien et Paléolithique Supérieur de la gruta do Caldeirão», in *Actas. I Reunião do Quaternário Ibérico*, Lisboa, vol. II: 135-146.
- ZILHÃO, J. (1987) — *O Solutrense da Estremadura Portuguesa. Uma proposta de interpretação paleantropológica*, Lisboa, I.P.P.C.
- ZILHÃO, J. (1989) — Comunicação pessoal.