

GEOQUÍMICA E PALEOAMBIENTE: O PREENCHIMENTO SEDIMENTAR DA GRUTA DO CALDEIRÃO — PRIMEIROS RESULTADOS

por António João de Carvalho da Cruz *

1. INTRODUÇÃO

O estudo geoquímico de sedimentos de estações arqueológicas, em geral, e dos preenchimentos sedimentares de grutas e de abrigos com ocupação humana pré-histórica, em particular, é um dos poucos modos de abordagem de contextos de uma forma independente da análise arqueológica¹.

Deixando de lado as técnicas isotópicas, com objectivos mais ambiciosos mas com diferentes necessidades de equipamento, sem preocupações de exaustão, podem referir-se, nesse domínio, os estudos baseados na determinação de um conjunto de elementos¹⁻⁶ ou no fracionamento do fósforo⁷⁻¹⁰ e os estudos realizados numa perspectiva pedológica¹¹⁻¹³.

Da multiplicidade de perspectivas possíveis, as direcções privilegiadas são as que se voltam para a identificação dos vestígios antrópicos e para a reconstrução paleoambiental.

Este artigo insere-se num projecto, já apresentado¹⁴⁻¹⁵, que consiste no estudo geoquímico de preenchimentos sedimentares com vestígios de ocupação humana pré-histórica com o fim da reconstrução paleoambiental, em geral, e paleoclimática, em particular.

O seu primeiro objectivo é o de tentar um primeiro balanço, seja no que se refere à metodologia, seja no que se refere aos resultados.

As dificuldades e as limitações apresentadas, de um modo geral, por este tipo de estudos^{1, 16-18} levaram à formulação de um conjunto de questões: As propriedades determinadas permitem uma interpretação paleoambiental? Quais os aspectos que permitem abordar? Quais as propriedades mais úteis à reconstrução?

A um outro nível, há algumas questões que parecem igualmente pertinentes: Quais as vantagens do estudo geoquímico relativamente a outros tipos de estudo? Permite abordar outros aspectos? Permite formular novas questões e novos problemas?

Todas estas interrogações, contudo, pressupõem um segundo objectivo: a reconstrução do paleoambiente durante os períodos correspondentes às amostras analisadas. Como entre estas se encontram as respeitantes à camada superficial, para a reconstrução tomaram-se

como referência as actuais condições climáticas.

2. AMOSTRAS

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

A sequência estratigráfica, com cerca de 5 m, apresenta testemunhos de ocupações humanas que vão do Paleolítico Superior aos nossos dias, das quais as do Neolítico Antigo e do Solutrense são as mais importantes.

A coluna de amostragem D, com 162 cm de altura, é constituída por 10 amostras que correspondem à camada superficial A/B/C/D (amostras D1 a D5) e à camada E_b (amostras D6 a D10). A primeira, muito remexida e com materiais arqueológicos de todas as épocas que vão do Neolítico Médio ou Final ao presente, é constituída por uma matriz areno-silto-argilosa castanha escura com blocos esparsos que aumentam em número e tamanho com a profundidade. A camada E_b que, segundo a mais recente interpretação estratigráfica, é atribuída ao Solutrense, é formada por uma matriz areno-silto-argilosa de cor castanho-avermelhado claro com poucos blocos¹⁹⁻²¹.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras, com uma granulometria inferior a 2 mm, foram previamente trituradas num almofariz de ágata e secas a 105° C.

(*) Bolseiro da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica
Centro de Química-Física e Radioquímica da Universidade de Lisboa Faculdade de Ciências
1294 Lisboa Codex

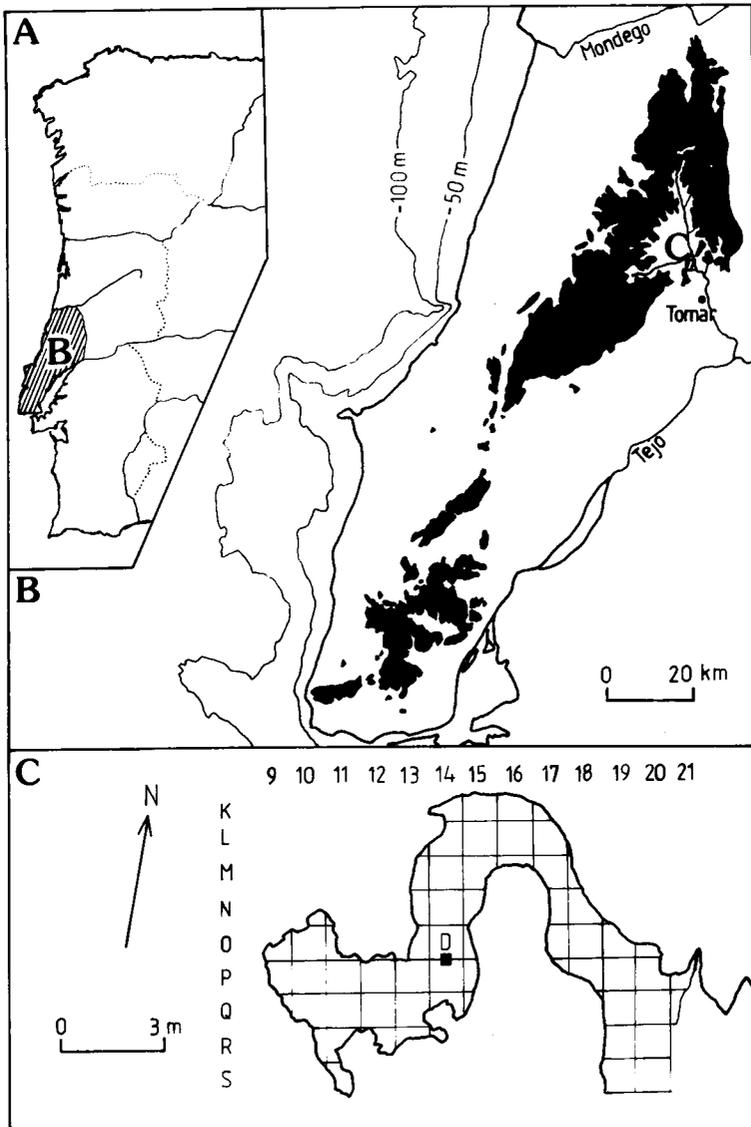


Fig. 1 — a) Estremadura portuguesa: região onde se situa a gruta do Caldeirão. b) A gruta do Caldeirão na Estremadura portuguesa (a preto estão assinaladas as zonas com altitude superior a 200m). c) A gruta do Caldeirão: planta: quadrados e local de amostragem (D).

Para cada amostra procedeu-se: à extracção de 1 g de sedimento com 20 ml de ácido clorídrico 12 N, em ebulição, durante 2 horas (fracção II); à extracção de 2,5 g de sedimento com 62,5 ml de acetato de amónio 1 M com pH neutro, com agitação, durante 1 hora (fracção III); e à extracção de 5 g de sedimento com 12,5 ml de água bidestilada, com agitação, durante 1 hora (fracção IV). As soluções obtidas foram filtradas num cadinho de Buchner, com papel Whatman n.º 542, e diluídas^{1-2, 22}.

Procedeu-se ao doseamento, nas soluções diluídas, do alumínio, do cálcio, do ferro, do potássio, do magnésio, do manganésio, do silício, do sódio e do titânio, por espectrometria de absorção atómica de chama, e do fósforo, por espectrometria de absorção molecular (método do azul) de molibdénio com redução com cloreto de estanho²³.

Para a amostra D10, fez-se a determinação desses elementos na solução obtida por ataque de 0,25 g de sedimento com uma mistura de ácido fluorídrico com água régia (contudo, a solubilização não foi completa)²⁴⁻²⁶.

Procedeu-se, também, para todas as amostras, à determinação do pH na suspensão aquosa (razão água/amostra = 5/2)²², ao doseamento do carbono orgânico segundo o método de Walkley-Black²⁷⁻²⁸ e à determinação da área BET e do parâmetro *c* por adsorção de azoto a 77 K numa instalação volumétrica convencional, após degaseificação a 200° C durante 2 horas²⁹⁻³¹.

Foram obtidos alguns espectros de difracção de raios X para a amostra D5.

4. RESULTADOS

O espectro de difracção de raios X apresentado na fig. 2, referente à amostra D5, mostra que os minerais mais abundantes são a calcite e o quartzo³²⁻³³. Pode-se estimar a concentração de calcite na amostra D10 em cerca de 35% e a de quartzo, no máximo, em cerca de 40%. Em menor quantidade, nessa amostra, segundo os resultados provisórios obtidos para a fracção I, surge o alumínio (8% como Al₂O₃) e o ferro (3% como Fe₂O₃).

No conjunto das amostras, o valor do pH varia entre 7,9 e 8,3 — valores que estão de acordo com a importância do carbonato de cálcio³⁴.

Os resultados apresentados nas tabelas I a III, salvo outra indicação, referem-se ao valor médio de três determinações independentes. Dos elementos doseados, aqueles que não estão registados surgem em concentração não determinável, pela técnica utilizada, na respectiva fracção.

Na tabela I apresentam-se os resultados obtidos para a fracção IV. Os valores referentes às amostras D1 e D3 dizem respeito, apenas, a uma determinação,

enquanto os valores correspondentes às amostras D2 e D6 se referem a duas determinações.

Na tabela II registam-se os resultados respeitantes à fracção III. No caso da amostra D1 os valores referem-se, apenas, a uma determinação e no caso das amostras D2, D3 e D6 a duas determinações.

Na tabela III apresentam-se os resultados referentes à fracção II, os quais, no caso da amostra D1, respeitam apenas a duas determinações.

Na tabela IV registam-se o teor em carbono orgânico, o pH, o valor da área BET e o correspondente parâmetro *c* e o valor médio da cota respeitante a cada amostra. No primeiro caso, procedeu-se a um número variável de determinações (entre 2 e 8), sendo o desvio-padrão relativo, em média de 2%²⁸. O pH foi determinado durante a obtenção da fracção IV, pelo que o valor médio respeita ao mesmo número de determinações que os valores das concentrações dos elementos naquela fracção. O valor médio do módulo da diferença entre determinações é de 1,0% e o desvio-padrão de 0,6%. Os valores da área BET e do parâmetro *c* respeitam apenas a uma determinação, mas feita com um número de pontos compreendido entre 7 e 10. A partir do desvio-padrão dos parâmetros de regressão obtém-se, para a área BET, um desvio-padrão relativo, em média, de 9% e, para o parâmetro *c*, de 6%.

A partir das tabelas I e II foi calculado, para cada amostra, a soma das bases de troca, obtendo-se valores que variam entre 47,6 e 59,8 meq/100g, mas dependentes quase exclusivamente da concentração de cálcio na fracção III. A soma das bases de troca tem um valor bastante elevado (em média 56 meq/100g, quando, em geral, nos solos minerais não ultrapassa os 60 meq/100g³⁴), o que tanto pode significar que o complexo de troca se encontra saturado (situação normal em solos com excesso de cálcio³⁴) como pode ser resultado de uma sobredeterminação do cálcio de troca.

5. TRATAMENTO DOS RESULTADOS

Os resultados foram tratados por dois programas estatísticos³⁵.

Com o programa TAXONOMIA³⁶ procedeu-se à classificação dos resultados com um método UPGMA-tipo de métodos frequentemente aplicados em arqueometria³⁷⁻³⁸. Utilizaram-se resultados centrados e expressos em unidades de desvio-padrão *e*, como medida de semelhança, o coeficiente de correlação e a distância euclídeana.

Com o programa STATGRAPHICS³⁹ procedeu-se à análise de componentes principais, utilizando-se, também, resultados centrados e expressos em unidades de desvio-padrão.

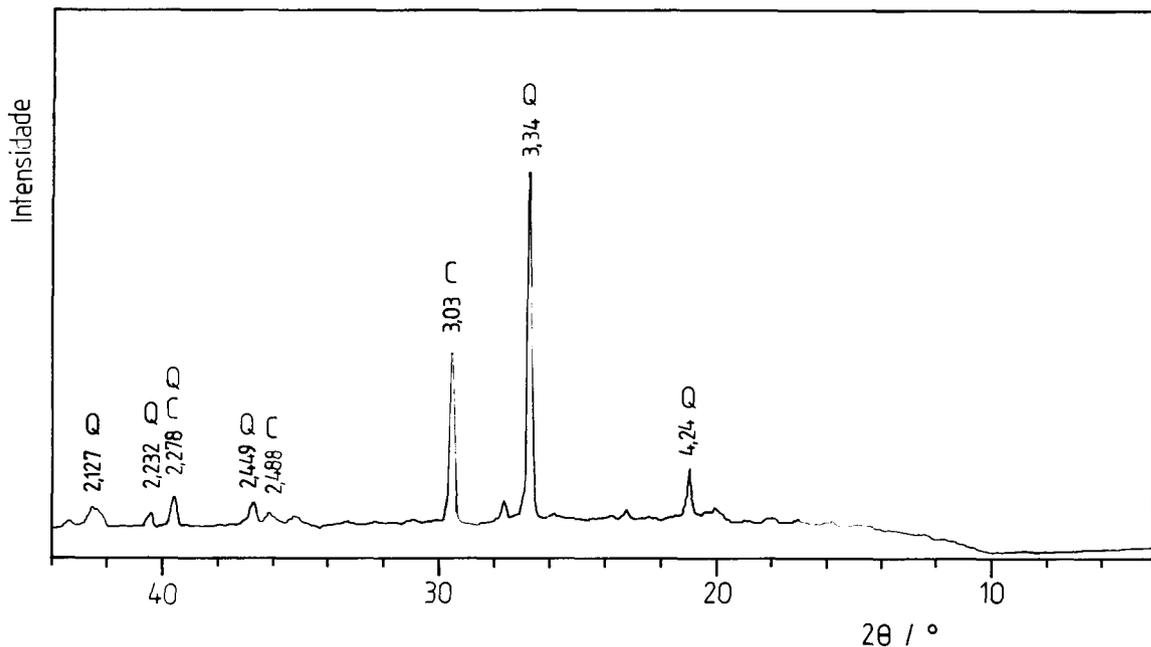


Fig. 2 — Espectro de difração de raios X da amostra D5 (Q=quartzo; C=calcite).

6. CLASSIFICAÇÃO E SIGNIFICADO DAS PROPRIEDADES DETERMINADAS

O fracionamento adoptado no presente estudo é, no essencial, o fracionamento proposto por Le Tensorer, assim como a própria designação das fracções¹⁻⁴. Contudo, por um lado, a análise das fracções III e IV é corrente no estudo dos solos^{11, 13, 22, 34, 40-41}; por outro, a análise da fracção solúvel em ácido clorídrico (fracção II), ainda que menos frequente e com algumas diferenças de estudo para estudo, não é estranha aos esquemas de análise dos solos^{8, 41-43}. A fracção I, de que não se apresentam aqui resultados à excepção dos dados semiquantitativos obtidos para a amostra D10, corresponde à composição total das amostras e a sua análise frequentemente faz parte dos estudos mineralógicos^{22, 24-25, 43-45}.

6.1 Fracção IV

A fracção IV é constituída pelas formas solúveis em água, portanto pelas formas de maior mobilidade.

No essencial, formam-na cloretos, sulfatos, carbonatos e bicarbonatos dos quatro catiões doseados^{1-2,4,41}. No espectro de raios X obtido para a fracção IV da amostra D5 é possível identificar os picos correspondentes à calcite (carbonato de cálcio), que é ligeira-

mente solúvel em água, à halite (cloreto de sódio) e, possivelmente, ao gesso (sulfato de cálcio).

No caso do fósforo inorgânico são extraídas as fracções mais lábeis dos fosfatos adsorvidos⁴⁶.

O dendrograma da fig. 3 mostra que os elementos desta fracção surgem associados entre si e associados a um conjunto de propriedades entre as quais se encontra o carbono orgânico. O dendrograma traçado utilizando a distância euclideana como parâmetro de semelhança é, no essencial, idêntico a este. A fig. 4, onde se faz a representação das propriedades determinadas e da cota em função das duas primeiras componentes principais, no essencial idêntica à fig. 3, mostra que, à excepção do sódio, todos os elementos desta fracção fazem parte do conjunto relacionado com a matéria orgânica.

6.2 Fracção III

A fracção III é constituída pelos elementos solúveis (fracção IV) — os quais representam 5% da fracção ou menos no caso do cálcio, do potássio e do fósforo, cerca de 10% no caso do magnésio e entre 30% e 40% no caso do sódio — e pelos elementos de troca^{34,41,47}. As figs. 3 e 4 sugerem que estes se encontram preferencialmente adsorvidos na matéria orgânica. A presença de grandes quantidades de carbonato de cálcio conduz a uma sobredeterminação do cálcio adsorvido⁴⁸, o que justifica que o CaIII surja em posição excêntrica relativa-

mente ao fósforo, magnésio e potássio da fracção (figs. 3 e 4). Por outro lado, a importância dos sais solúveis na fracção III do sódio e as características estruturais deste elemento⁴⁹⁻⁵⁰ permitem explicar o facto de, em qualquer uma das classificações (figs 3 e 4), o NaIII não se encontrar associado aos restantes elementos da fracção.

Com a degradação da matéria orgânica a fracção adsorvida de magnésio e de fósforo dá origem, respectivamente, a carbonato de magnésio e a fosfato de cálcio secundários⁵¹.

Como os elementos solúveis e os elementos de troca estão em equilíbrio — o qual pode ser perturbado pela vegetação, pelas acções de lixiviação (que, ao retirarem os elementos solúveis, tendem a deslocar o equilíbrio no sentido que favorece a sua reposição) e pelas mudanças de força iónica das águas de percolação (a remoção dos elementos adsorvidos é favorecida pelo aumento da força iónica)⁵² —, a fracção III também está relacionada com as acções de lixiviação.

6.3 Fracção II

A fracção II é constituída pela fracção III — cerca de 30% no caso do sódio e cerca de 10% ou menos no caso dos restantes elementos — e por carbonatos de metais alcalino-terrosos, de ferro e de manganésio, por óxidos e hidróxidos de ferro, magnésio e alumínio e por fosfatos

de cálcio, ferro e alumínio^{8, 13, 53}. Contém ainda bases removidas das argilas⁵⁴. O cálcio deve estar presente nesta fracção sobretudo na forma de carbonato (fig. 2).

No essencial, corresponde à reserva mineral de não silicatos^{1-2, 4} e, das três fracções de que aqui se apresentam resultados, é a fracção mais relacionada com a composição mineralógica.

As figs. 3 e 4 mostram que, à excepção do cálcio e do sódio, os elementos desta fracção surgem associados. O afastamento do sódio, porém, em grande parte é resultado do facto de o peso da fracção III na fracção II ser, para este elemento, relativamente elevada. O afastamento do cálcio pode ser interpretado em termos de origem diferente (cf. secção 8.).

6.4 Outras propriedades

A área BET, um parâmetro que é função da dimensão, forma e textura das partículas²⁹, apresenta algumas semelhanças com a fracção II — o que facilmente se compreende, uma vez que a dimensão, a forma e a textura das partículas são dependentes das espécies mineralógicas.

O parâmetro *c*, que, segundo a teoria BET está relacionado com os calores de adsorção²⁹, é dependente das espécies mineralógicas, pelo que a previsão da existência de associação entre *c* e os elementos na

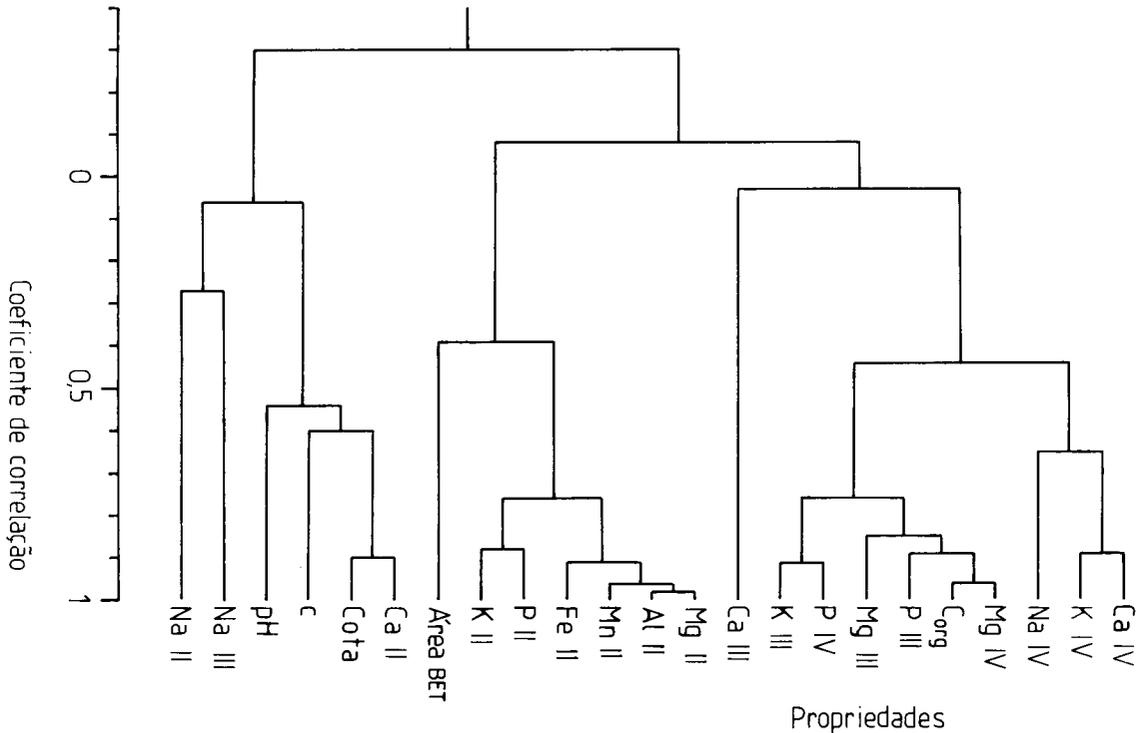


Fig. 3 — Classificação das propriedades (método UPGMA, coeficiente de correlação como medida de semelhança). Os números romanos referem-se à fracção.

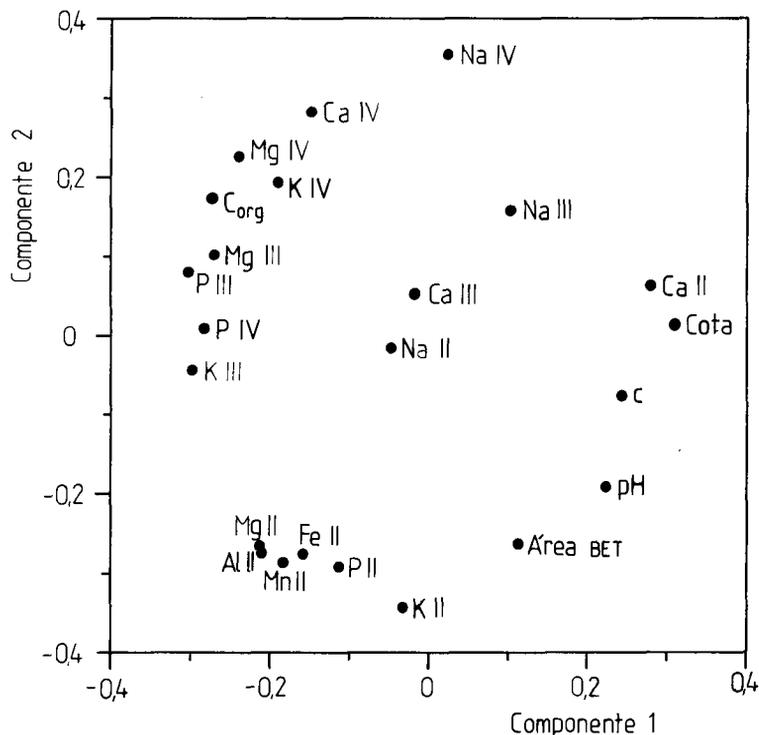


Fig. 4 — Classificação das propriedades (análise de componentes principais). Os números romanos referem-se à fracção

fracção II é justificada. Porém, não é isso o que mostram as figs. 3 e 4.

De igual modo, a separação do pH dos elementos na fracção IV, como se observa nas figs. 3 e 4, é algo que está em contradição com o que, em princípio se poderia prever considerando que as concentrações dos elementos solúveis e o pH diminuam com as acções de lixiviação^{34, 41, 47}. Porém, o pH e o valor médio das concentrações (valores centrados e expressos em unidades de desvio-padrão) dos elementos na fracção IV estão correlacionados negativamente de um modo significativo para uma probabilidade superior a 99,9%. Este facto constitui uma confirmação da interpretação do perfil dos elementos solúveis (cf. secção 9.2.1.) — a qual, por sua vez, explica aquela aparente contradição.

7. CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As 22 propriedades determinadas permitem distinguir, por análise de componentes principais ou por taxonomia numérica, 3 conjuntos de amostras: amostra D1, amostras D2 a D7, amostras D8 a D10. Porém, como estas propriedades são de natureza bastante heterogénea, é possível que tal classificação não tenha grande significado.

Como as propriedades que se referem à fracção II são aquelas que estão mais relacionadas com a minera-

logia das camadas (cf. secção 6.), a classificação das amostras deve ser feita com base nelas.

A análise de componentes principais (fig. 5) mostra que só as amostras D2, D3, D4, D5 e D7 apresentam alguma semelhança entre si. Contudo a essa representação só corresponde uma variância de 85%³⁵.

A taxonomia numérica permite duas classificações diferentes, conforme a medida de semelhança seja o coeficiente de correlação ou a distância euclideana. No primeiro caso (fig. 6-a), podem-se considerar os seguintes conjuntos: amostra D1, amostras D2 a D5, amostras D6 e D7 e amostras D8 a D10. No segundo caso (fig. 6-b), talvez se possam considerar dois grupos: amostras D2 a D7 e amostras D1 e D8 a D10. Em termos matemáticos, porém, não há contradição entre os dois resultados, uma vez que os dois parâmetros não medem a mesma propriedade³⁵⁻³⁶.

Uma vez que, das três classificações, apenas a que se baseia no coeficiente de correlação é compatível com as observações estratigráficas, verifica-se *a posteriori* que é esse o parâmetro mais adequado à identificação das camadas.

Embora o dendrograma da fig. 6-a seja, portanto, compatível com a interpretação estratigráfica estabelecida no campo com base em critérios sedimentológicos, coloca algumas questões.

Constituem as concentrações na fracção II e o coeficiente de correlação, de facto, um critério adequado à identificação das camadas? Ou, apenas, o critério mais adequado do conjunto de critérios experimentados? A

utilização dos resultados respeitantes à fracção I (composição total), por um lado, e a aplicação desta metodologia a outras amostras, por outro lado, poderá ajudar a decidir entre essas duas hipóteses.

Em qualquer um dos casos, porém, é necessário explicar porque é que as amostras da camada E_b são separadas em dois conjuntos — amostras D6 a D7, por um lado; amostras D8 a D10, por outro.

Considerar que a camada E_b é, de facto, um conjunto de duas camadas — uma correspondente às amostras D6 e D7 e outra correspondente às amostras D8 a D10 — é, provavelmente, a explicação mais simples. Além de estar de acordo com a classificação da fig. 6-a, essa hipótese está de acordo com a data de 10.700 ± 380 B.P., obtida para uma amostra do topo de E_b , a qual, obviamente, é demasiado recente para uma camada solutrense²¹. Admitindo que apenas as amostras D8 a D10 são solutrenses, aquela data já não levanta qualquer problema uma vez que, nessa hipótese, se refere a uma amostra pós-solutrense. Por outro lado, aquela suposição permite ainda interpretar facilmente o perfil do teor em carbono orgânico — o qual, doutro modo, é de difícil explicação (cf. secção 10.)²⁸. Porém, embora esteja de acordo com todos estes dados, essa hipótese não está de acordo com o facto de os materiais arqueológicos solutrenses terem sido recolhidos em toda a camada E_b e não apenas na metade inferior⁶⁵. No entanto, a camada E_b foi inicialmente descrita como pertencente ao Neolítico Antigo e só a continuação das escavações no «corredor» levou a atribuí-la ao Solutrense e a explicar a presença de materiais neolíticos na

«sala do fundo» como devida a acções de remeximento²¹. Ter-se-á que esperar, portanto, que outras datações absolutas venham a esclarecer esta questão.

8. ORIGENS DOS MATERIAIS

As figs. 3 e 4 sugerem duas origens mineralógicas distintas para os materiais que constituem as amostras.

Por um lado, há os materiais em que o catião dominante é o cálcio. Sendo a gruta de natureza calcárea, esses materiais devem ter nela a sua origem.

Por outro lado, há os materiais que correspondem aos restantes elementos da fracção, os quais são estranhos à gruta. O residuo insolúvel (calculado por diferença, contabilizando o cálcio na forma de carbonato e todos os restantes elementos da fracção II na forma de óxido), que está correlacionado com este conjunto de um modo significativo para uma probabilidade de cerca de 90%, de certo modo, reforça essa atribuição.

A pequena variação de concentração apresentada pelos elementos da fracção II sugere a existência de continuidade mineralógica ao longo da coluna D e, portanto, a ausência de modificações importantes na estrutura de alimentação sedimentar, o que está de acordo, também, com o facto de as isotérmicas de adsorção, a partir das quais foi determinada a área BET, serem completamente sobreponíveis⁵⁵.

Há, no entanto, pequenas variações na proporção

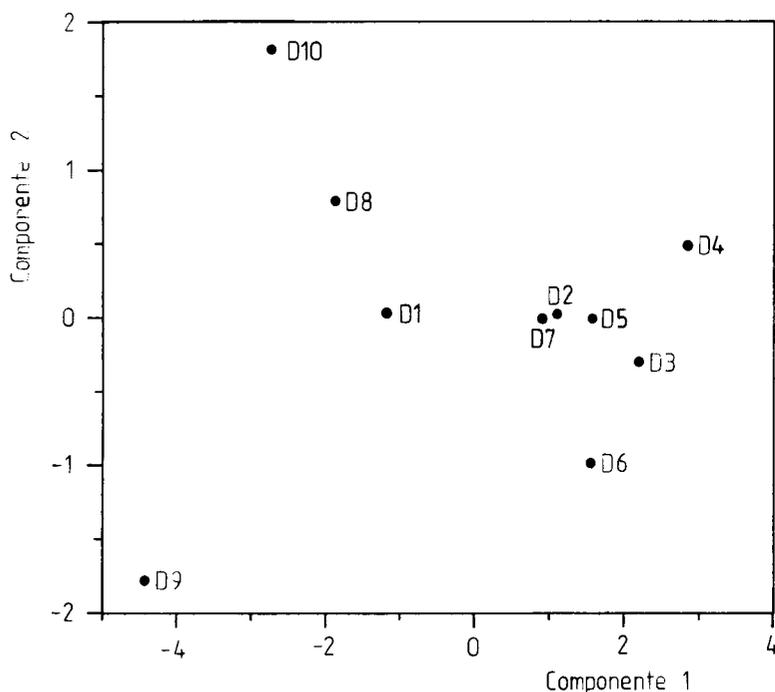


Fig. 5 — Classificação das amostras (análise de componentes principais).

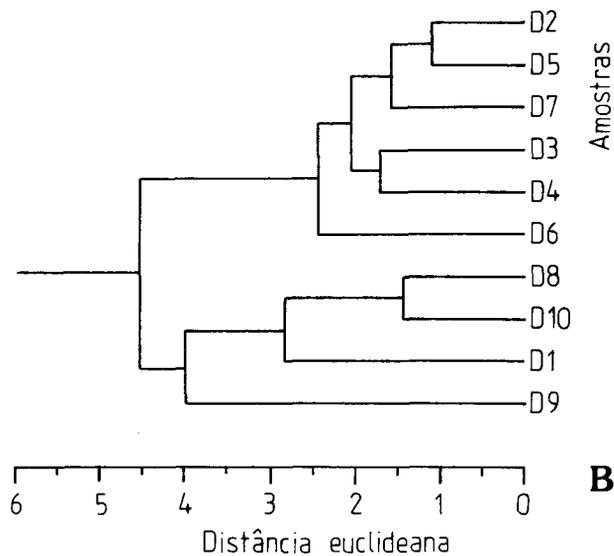
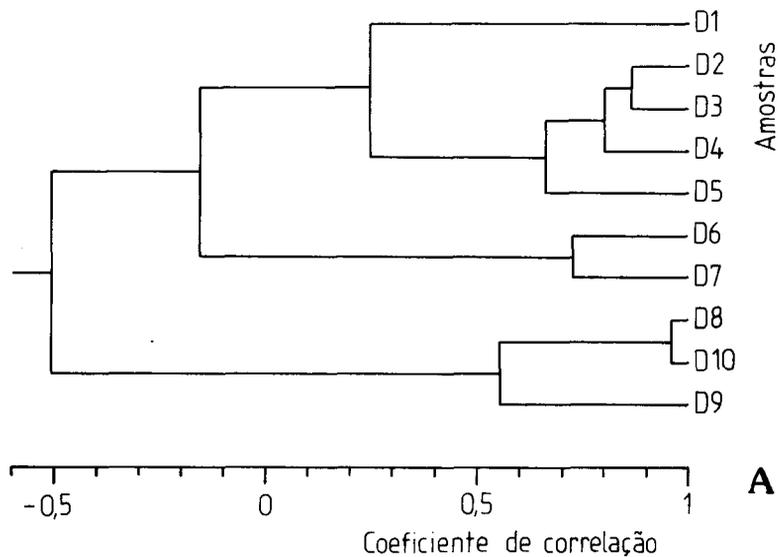


Fig. 6 — Classificação das amostras (método UPGMA): a) coeficiente de correlação como medida de semelhança; b) distância euclidiana como medida de semelhança.

dos diversos componentes. Assim, o gráfico da fig. 7 mostra que, de um modo geral, o valor médio da concentração dos elementos na fracção II à exceção do cálcio (valores centrados e expressos em unidades de desvio-padrão) aumenta na camada A/B/C/D com a profundidade e diminui na camada E_b . Em contrapartida, a concentração de cálcio tem tendência a aumentar ao longo de todo o perfil, sobretudo na camada E_b (cf. secção 9.2.3.).

9. CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO E PALEOAMBIENTE

9.1. Permanências

A pequena variação que, de um modo geral, apresentam todas as propriedades ao longo do perfil é a característica mais saliente e pode ser interpretada como resultado da inexistência de grandes modificações

no processo de sedimentação e dos factores de que este depende.

Já foi assinalado este facto no que se refere aos resultados da fracção II e já foi abordado o seu significado mineralógico (cf. secção 8.). No caso das propriedades das fracções III e IV e do pH essa característica tem, de um modo geral, um outro significado — o de ausência de grandes modificações climáticas ou, pelo menos, de modificações bruscas.

Conforme a propriedade ou o conjunto de propriedades, porém, essa relativa invariância tem diferentes significados.

Assim, a predominância, na fracção IV, do sódio relativamente ao potássio e ao magnésio; a acumulação, relativamente às restantes amostras, de sais solúveis na amostra D1⁵⁶; e os valores de pH próximos de 8,3³⁴, associados à pequena amplitude das variações das concentrações dos elementos nas fracções III e IV, significam a ausência de acções de lixiviação.

Por outro lado, a predominância, na fracção IV, do sódio relativamente ao potássio e ao magnésio significa que a principal fonte de sais solúveis de sódio são os aerossóis marinhos⁴⁰ — o que está de acordo com a identificação do cloreto de sódio no difractograma da fracção IV da amostra D5 (cf. secção 6.1.) — e significa que, durante a formação das camadas, os ventos marinhos foram muito importantes.

A aparente contradição entre a ausência de lixiviações e as influências marinhas e entre estas e as condições semi-áridas sob as quais é favorecida a acumulação de sais solúveis⁵⁶ pode resolver-se considerando a situação do corte estratigráfico — protegido no interior da gruta (fig. 1) — e a pequena concentração, em valor absoluto, do sódio na fracção IV — inferior a 0,0052% (tabela I).

Portanto, por um lado, a presença de sais solúveis não significa que os sedimentos se tenham depositado sob condições secas; por outro lado, é provável que as condições no interior da gruta não reproduzam rigorosamente as condições climáticas no exterior^{21, 57}.

Precisamente sobre a humidade, as observações do perfil estratigráfico mostram que todas as camadas, de um modo geral, formaram-se sob condições húmidas²¹ e os resultados anteriormente obtidos para o teor em flúor num conjunto de 12 ossos⁵⁸⁻⁶¹ mostram um enriquecimento em flúor com o tempo de deposição que implica a existência de movimentos de água no solo — ainda que de pouca intensidade na camada E_b e superiores.

9.2. Modificações

Nas pequenas variações que, de um modo geral, as propriedades apresentam há, porém, flutuações e desvios que podem ser interpretados.

9.2.1 Humidade. O facto de ser a amostra D1 a apresentar a concentração de sódio mais elevada na fracção IV pode ser interpretado de dois modos opostos. Pode ser explicado considerando que a formação da

correspondente parte da camada A/B/C/D se deu durante um momento mais seco do que os anteriores — pelo que, no perfil foi menor o transporte desse elemento. Ou pode ser explicado considerando que houve condições húmidas que, embora tenham originado a infiltração de águas ricas em sais de sódio, não permitiram o transporte dos materiais dissolvidos, em geral, para além dos 20 cm do perfil correspondentes à amostra D1 — pelo que os sais foram depositados nessa parte da camada. Porém, como também é na amostra D1 que os restantes 4 elementos da fracção apresentam a maior concentração, é a segunda hipótese aquela que parece mais razoável — pois a primeira não explica o transporte desses elementos para a camada. Além disso, a segunda hipótese permite explicar a variação oposta entre o pH e a concentração dos elementos na fracção IV (cf. secção 6.4.).

Portanto, as amostras D2 a D10 correspondem a condições climáticas no interior da gruta menos húmidas do que as dos últimos séculos (amostra D1).

A representação do valor médio das concentrações (valores centrados e expressos em unidades de desvio-padrão) dos elementos nas fracções III e IV (não foram utilizadas as concentrações de magnésio nas fracções III e IV nem de fósforo na fracção IV por estarem bastante relacionadas com a degradação do carbono orgânico) (fig. 8) mostra que, nesse conjunto de amostras (D2 a D6), há apenas uma pequena tendência para o aumento, com a profundidade, da concentração na camada E_b — variação que eventualmente, poderá ser interpretada como resultado de uma pequena diminuição da humidade durante a formação da camada.

9.2.2. Influências marinhas. Uma vez que as diferenças de solubilidade entre os sais de sódio e os sais de potássio, para a temperatura ambiente, não são, de um modo geral, importantes^{50, 62}, a razão entre as concentrações de sódio e de potássio na fracção IV deve estar relacionada com as influências marinhas.

O gráfico da fig. 8 mostra que essa razão é bastante maior nas amostras D7 a D10 do que nas restantes, salvo a excepção da amostra D2. De acordo com aquela hipótese isso significa que durante a formação de grande parte da camada E_b as influências marinhas foram mais importantes de que actualmente. Esta conclusão está de acordo com o facto de até há 12 mil anos atrás a importância dos aerossóis ter sido, de um modo geral, bastante superior há dos últimos milénios⁶³ e está de acordo com observações geomorfológicas segundo as quais, há 18 mil anos, existiam ventos muito violentos do sector oeste^{21, 64}.

A diminuição das influências marinhas durante a formação da camada E_b poderá estar na origem da diminuição da humidade na gruta (fig. 8). Por outro lado, o contraste entre a zona média do perfil (topo de E_b e base de A/B/C/D) e as amostras D7 a D10 (fig. 8) poderá estar relacionado com um provável desenvolvimento da

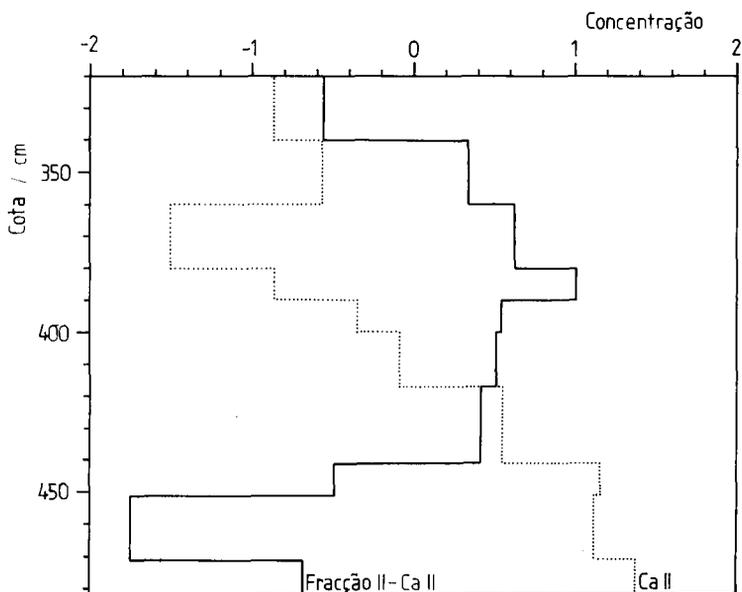


Fig. 7 — Perfis da concentração na fração II (valores centrados e expressos em unidades de desvio-padrão): Fracção II-CaII = $(Al+Fe+K+Mg+Mn+Na+P)/7$; CaII = Ca. Camada A/B/C/D: 320-400cm; Camada E_b: 400-482cm.

vegetação — ocorrido entre o final das glaciações e o início do Neolítico e eventualmente relacionado com a diminuição da velocidade de sedimentação⁶⁵.

9.2.3. Contrastes climáticos. A interpretação paleoclimática dos resultados obtidos para as fracções III e IV pode ser completada com a discussão do perfil do teor em carbono orgânico (cf. secção 10) e com a interpretação da variação da concentração do cálcio na fracção II (fig. 7).

De facto, a acumulação de carbonato de cálcio secundário é um indicador climático já utilizado^{56, 66-67} uma vez que ela é favorecida, de um modo geral, em condições semi-áridas e, especificamente, em condições de alternância de períodos húmidos com períodos secos^{47, 56, 66-67}.

Interpretando desse modo o aumento do teor em cálcio na fracção II entre a amostra D3 e a amostra D10 chega-se à conclusão de que durante o período correspondente ao registo estratigráfico que vai da base da coluna D até ao início ou ao meio da camada A/B/C/D houve uma lenta mas contínua diminuição dos contrastes climáticos.

A identificação desses contrastes climáticos com contrastes sazonais dá origem a uma hipótese que, aparentemente, está em confronto com as observações que sugerem que as influências marinhas foram mais intensas durante a formação da parte inferior da camada E_b (secção 9.2.2.), pois a acção atlântica caracteriza-se precisamente pela diminuição dos contrastes climáticos ao longo do ano⁶⁸⁻⁶⁹.

Porém, é necessário observar que esta interpretação pressupõe que o aumento, ao longo da coluna, do cálcio na fracção II correspondente a um aumento de carbonato de cálcio secundário, ainda que formado no

exterior da gruta e não a fragmentos com origem mecânica. Por outro lado, pode notar-se que, em algumas zonas da gruta, a camada E_b assenta num chão estalagmítico²⁰ — o que, de certo modo, constitui um argumento favorável à hipótese apresentada. De qualquer modo, espera-se que outros dados venham a permitir aprofundar a interpretação deste perfil.

10. OS RESULTADOS GEOQUÍMICOS E A DESCONTINUIDADE DA ESTRATIGRAFIA E DA OCUPAÇÃO

Há duas razões, do ponto de vista sedimento-arqueológico, para situar um hiato entre a camada E_b e a camada A/B/C/D. Por um lado, a camada A/B/C/D tem materiais arqueológicos neolíticos e a camada E_b materiais solutrenses. Por outro lado, não foram encontrados na gruta do Caldeirão materiais arqueológicos correspondentes aos milénios que separam essas ocupações²¹.

Do ponto de vista geoquímico, porém, não há evidências dessa descontinuidade: por um lado, os elementos da fracção II e a área BET mostram uma continuidade mineralógica ao longo de toda a sequência; por outro, há um conjunto de propriedades que variam regularmente com a profundidade — entre as quais assumem particular importância, pelo significado cinético, aquelas que estão relacionadas com a degradação da matéria orgânica (fig. 9)^{28, 34, 51}.

Partindo das observações sedimento-arqueológicas, pode ser avançada uma explicação para esta con-

tradição notando que, à profundidade a que se verifica o hiato, as propriedades relacionadas com a degradação da matéria orgânica apresentam uma pequena taxa de variação com a profundidade, mesmo no caso do carbono orgânico e do magnésio na fracção III — propriedades que, de um modo geral, têm uma grande variação ao longo da sequência, relativamente às outras propriedades —, não havendo, portanto, sensibilidade ao hiato.

Esta hipótese de explicação, contudo, não admite que esses elementos apresentem diminuição apreciável da camada E_b para a camada imediatamente inferior, a camada F_a, que também é Solutrense. Porém, o confronto dos resultados já obtidos para a coluna de amostragem A (resultados inéditos) com os resultados aqui apresentados mostra que o teor em carbono orgânico passa de 1,67% na camada E_b para 0,66% na camada F_a (valores médios).

Porém, pelo menos, duas outras hipóteses podem ser propostas²⁸.

Uma é a de que a camada E_b se depositou durante um período muito mais frio do que a camada A/B/C/D. Como a velocidade de degradação da matéria orgânica diminui com a temperatura^{34, 41, 47}, nessas circunstâncias a matéria orgânica existente na camada E_b, durante o período de tempo em que a temperatura foi muito baixa, esteve sujeita a processos de mineralização bastante lentos, pelo que após esse período frígido estava presente em concentração superior àquela a que a temperaturas moderadas teriam conduzido. Neste caso, contudo, o perfil do carbono orgânico parece ser demasiado regular para que essa hipótese possa ser considerada, mesmo que outros factores tenham interferido no processo — como, por exemplo, o aumento da concentração de carbonato de cálcio⁴⁷. No entanto,

esta hipótese está de acordo com a diminuição do carbono orgânico da camada E_b para a camada F_a, caso a deposição desta se tenha verificado durante um período mais quente que o da camada E_b — o que, porém, não parece ter sido o caso^{19, 21, 70}.

A outra hipótese, que também prevê uma diminuição do carbono orgânico entre a E_b e a camada F_a, pressupõe que houve uma grande acumulação de matéria orgânica na camada E_b. Considerar que essa acumulação foi devida sobretudo à diminuição da velocidade de sedimentação — fenómeno na origem do hiato estratigráfico —, contudo, implica que esse enriquecimento tenha sido maior na parte superior da camada E_b do que na parte inferior, ao contrário do que acontece. Porém, pressupõe-se que o hiato situa-se entre a amostra D5 e a amostra D6. No entanto, se ele se situar entre a amostra D7 e a amostra D8 (cf. secção 7.) a acumulação de matéria orgânica na metade inferior da camada E_b fica explicada através de um maior tempo de exposição superficial. Além disso, uma ocupação mais intensa é outro factor que pode ter concorrido para essa acumulação de matéria orgânica nas amostras D8 a D10.

11. CONCLUSÃO

A falta de um estudo sedimentológico laboratorial da coluna D, como o já realizado para outras amostras^{19,70}, dificulta o balanço pretendido (cf. secção 1.) — na medida em que não existe outra reconstrução paleoambiental feita sobre as mesmas amostras e com uma metodologia independente com a qual possam ser confrontadas as interpretações aqui avançadas. A in-

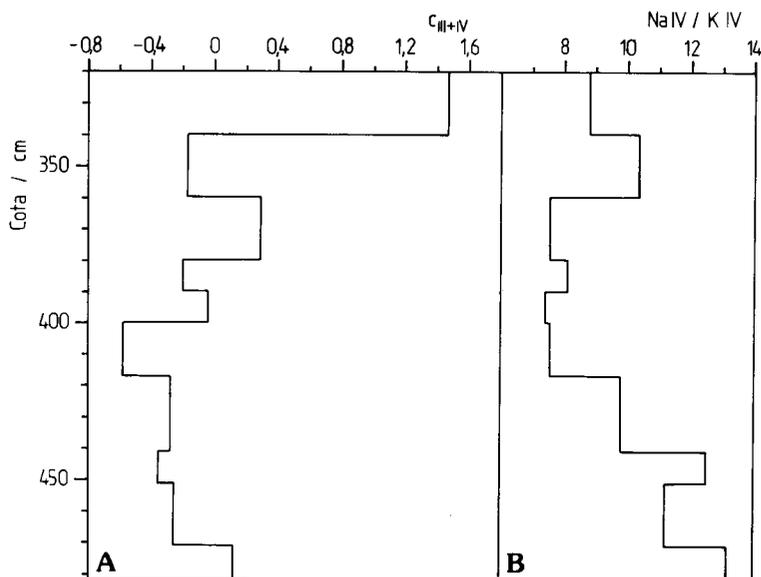


Fig. 8 — Perfis de concentração nas fracções III e IV: a) $c_{III+IV} = (Ca_{III} + K_{III} + Na_{III} + P_{III} + Ca_{IV} + K_{IV} + Na_{IV}) / 7$ (valores centrados e expressos em unidades de desvio-padrão); b) razão entre as concentrações de sódio e potássio na fracção IV. Camada A/B/C/D: 320-400cm; camada E_b: 400-482cm.

xistência de datações absolutas seguras ainda mais acentua essa dificuldade.

Por outro lado, sendo estes resultados os primeiros do projecto¹⁴⁻¹⁵ e referindo-se a um número relativamente reduzido de amostras, não está ainda bem definida uma escala dentro da qual se possa fazer a interpretação. Porém, a obtenção de resultados para outras amostras do mesmo preenchimento sedimentar e de outras estações arqueológicas — trabalho em curso — deverá resolver brevemente este problema.

Tendo em conta estas limitações, os resultados obtidos parece serem válidos — isto é: serem úteis à reconstituição paleoambiental. É certo que há resultados que não ficaram completamente compreendidos — o perfil do cálcio na fracção II (cf. secção 9.2.3.) o perfil do carbono orgânico (cf. secção 10.), por exemplo —, é certo que há interpretações que aparentam ser contraditórias — as influências marinhas e os contrastes climáticos (cf. secção 9.2.3.) —, mas há outros resultados que são relativamente seguros. É o caso da ausência de lixiviação das camadas analisadas (cf. secção 9.1.), é o caso dos ventos marinhos e das influências oceânicas (cf. secções 9.1. e 9.2.2.), são os casos da humidade (cf. secção 9.2.1.) e da inexistência de grandes variações ambientais no interior da gruta (cf. secção 9.1.), é o caso da ausência

de modificações significativas na estrutura de alimentação sedimentar (cf. secção 8.).

De um modo geral, as propriedades determinadas estão relacionadas com a humidade e o vento e aquelas que parecem mais úteis à reconstituição do paleoambiente são as das fracções II e IV, o pH e o carbono orgânico (cf. secções 8. a 10.). As propriedades determinadas por adsorção de azoto (área BET e parâmetro c) serão objecto de uma interpretação mais pormenorizada⁵⁵; neste momento parece fazerem parte também daquele conjunto (cf. secção 8.).

Pelo contrário, as propriedades da fracção III (elementos de troca) parecem corresponder a informação redundante. Estão muito relacionadas com as propriedades da fracção IV e com o carbono orgânico (cf. secção 6.2.) e, em termos do paleoambiente, nada acrescentam à informação obtida através daquelas propriedades (cf. secção 9.). Nos estudos feitos numa perspectiva pedológica, porém, os elementos de troca são propriedades geoquímicas sempre determinadas.

Sobre o outro conjunto de questões colocadas no início (vantagens e possibilidades do método geoquímico), pelos motivos expostos, é prematuro tentar qualquer resposta.

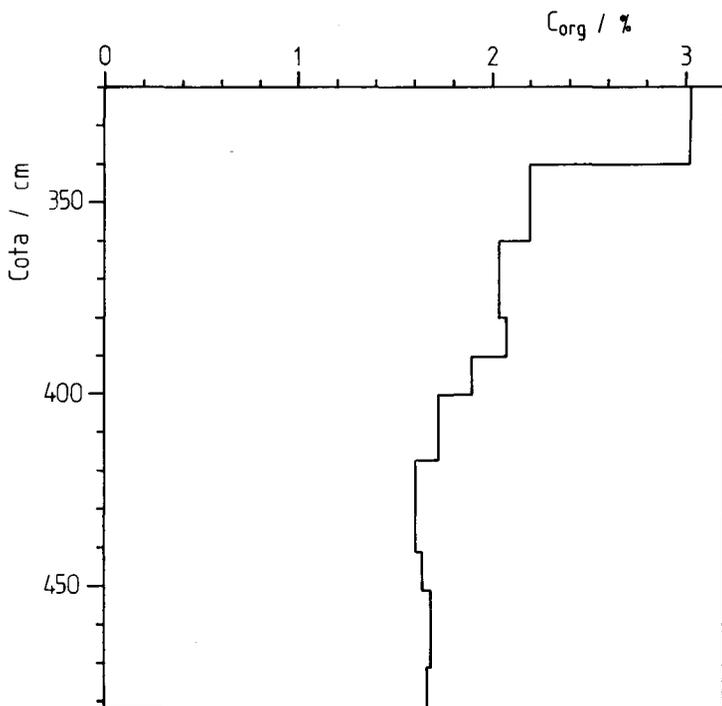


Fig. 9 — Perfil da concentração de carbono orgânico. Camada A/B/C/D: 320-400cm; camada E₅: 400-82cm.

Resumo

As 22 propriedades químicas, texturais e adsorptivas determinadas para cada uma das 10 amostras da coluna de amostragem D da gruta do Caldeirão (Tomar), que correspondem a épocas que vão do Solutrense aos nossos dias, são interpretadas com o objectivo da reconstituição do paleoambiente. Os resultados obtidos, que foram tratados por aplicação de um método de taxonomia numérica (método UPGMA) e por análise de componentes principais com vista à classificação das amostras e das propriedades, mostram que não se verificaram grandes variações durante a deposição das camadas analisadas, seja no que se refere à origem dos materiais, seja no que se refere ao paleoclima, o que em parte pode ser consequência de a amostragem ter sido feita num local protegido — interior da gruta. São propostas duas origens para os sedimentos: uma, na gruta, para o carbonato de cálcio; outra, estranha à gruta, para os restantes materiais. Quanto ao paleoclima, não há evidências de acções de lixiviação e a amostra mais

superficial corresponde a um período mais húmido do que as restantes — pelo menos no interior da gruta. De um modo geral, os ventos oceânicos foram sempre bastantes importantes. Contudo, as influências marinhas parece terem sido mais intensas durante a formação da camada solutrense do que durante o Neolítico ou nos dias de hoje. O perfil da concentração do carbono orgânico, aparentemente, está em contradição com a interpretação sedimento-arqueológica. Para o facto são apresentadas e discutidas algumas hipóteses.

Agradecimentos

Agradece-se ao Dr. Rogério Matias, do Departamento de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa, a colaboração no doseamento dos elementos por espectrometria de absorção atómica.

NOTAS

- 1 Le Tensorer, J. M., «L'analyse chimique des remplissages des grottes et abris. Principes et limites», in Laville, Henri; Renault-Miskovsky, Josette (org.), *Approche Ecologique de l'Homme Fossile*, suplemento do *Bull. l'A.F.E.Q.*, 23-27 (1977).
- 2 Le Tensorer, J.-M., «L'analyse chimiques des remplissages quaternaires. Méthodes et premiers résultats. Interprétation paléoclimatique», *Bull. l'A.F.E.Q.*, 3, 155-169 (1972).
- 3 Le Tensorer, J.-M., «Le gisement du Martinet a Sauveterre-la-Lemance (Lot-et-Garonne). Étude géologique et géochimique», *Bull. l'A.F.E.Q.*, 4, 215-237 (1973).
- 4 Boudin-Colle, Renée-Claude; Miskovsky, Jean-Claude, «Géochimie élémentaire», in Miskovsky, Jean-Claude (org.), *Géologie de la Préhistoire: méthodes, techniques, applications*, Paris, GéoPré, 541-553 (1987).
- 5 Saas, A.; Boudin, R. C., «Méthodologie utilisée pour l'étude géochimique des remplissages des grottes», in Laville, Henri; Renault-Miskovsky, Josette (org.), *Approche Ecologique de l'Homme Fossile*, suplemento do *Bull. l'A.F.E.Q.*, 29-34 (1977).
- 6 Allen, Ralph O.; Hamroush, Harry Hoffman, Michael A., «Uncovering the secrets of the Ancient Nile», *Anal. Chem.*, 58(4), 572A-580A (1986).
- 7 Dauncey, K. D. M., «Phosphate content of soils on archaeological sites», *Adv. Sci.*, 9(33), 33-36 (1952).
- 8 Eidt, Robert C., «Detection and examination of anthrosols by phosphate anlysis», *Science*, 197 (4311), 1327-1333 (1977).
- 9 Craddock, Paul, «L'analyse des phosphates: une nouvelle façon d'aborder un site», *Recherche*, 13(133), 666-667 (1982).
- 10 Lillios, Katina T., «Land use and culture change in the portuguese chalcolithic», prospectus (1987).
- 11 Griffith, M. A., «A pedological investigation of an archaeological site in Ontario, Canada», *Geoderma*, 24(4), 327-336 1980; 25(1/2), 27-34 (1981).
- 12 Madeira, M. A. Valeriano; Medina, J. M. Betencourt, «Ensaio de aplicação da pedologia à arqueologia. O caso das mamoas da serra da Aboboreira. Resultados e perspectivas», *Arqueologia*, 4, 64-73 (1981).
- 13 Ricardo, R. Pinto; Madeira, Manuel A. V., «Considerações de índole pedológica acerca da mamoa 1 de Outeiro de Ante (Serra da Aboboreira — Baião)», *Arqueologia*, 17, 179-

- 189 (1988).
- 14 Cruz, António João de Carvalho, «Um projecto interdisciplinar para a arqueologia portuguesa», *Arqueologia*, 16, 130-134 (1987).
 - 15 Cruz, António João de Carvalho, «Um projecto interdisciplinar para a arqueologia portuguesa», *Ler História*, 13, 143-146 (1988).
 - 16 Barrière, Jean, «Limites d'utilisation des paléosols pour la réconstitution de paléoclimats», *C. R. Acad. Sci. Paris*, 272, D, 2426-2429 (1971).
 - 17 Moinereau, J., «L'environnement et l'homme d'après l'étude pédologique des gisements archéologiques du Quaternaire récent. Exemples tirés de quelques sites du sud de la France», in Laville, Henri; Renault-Miskovsky, Josette (org.), *Approche Ecologique de l'Homme Fossile*, suplemento do *Bull. I.A.F.E.Q.*, 243-249 (1977).
 - 18 Fedoroff, Nicolas; Courty, Marie-Agnés, «Paléosols», in Miskovsky, Jean-Claude (org.), *Géologie de la Préhistoire: méthodes, techniques, applications*, Paris, GéoPré, 251-280 (1987).
 - 19 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, vol. I, 127-139 (1985).
 - 20 Zilhão, J., «Néolithique ancien et paléolithique supérieur de la gruta do Caldeirão (Tomar, Portugal) — Fouilles 1979-1984», *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 Silva, A. Antunes da; Alvim, A. J. Sousa; Santos; Maria Júlia (org.), «Métodos de análise de solos, plantas e águas», *Pedologia, Oeiras*, 10(3), 1-668 (1975).
 - 23 American Public Health Association et al., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington, 14th ed. (1975).
 - 24 Miranda, Tereza; Domingues, Herminia, «Determinação de Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Fe, Ti e Mn em argilas por digestão em autoclave-3 da Perkin-Elmer e espectrofotometria de absorção atómica», *Pedologia, Oeiras*, 17(1), 151-156 (1982).
 - 25 Price, W. J.; Whiteside, P. J., «General method for analysis of siliceous materials by atomic-absorption spectrophotometry and its application to macro —and micro — samples», *Analyst*, 102(9), 664-671 (1977).
 - 26 Stratis, J. A.; Zachariadis, G. A.; Dimitrakoudi, E. A.; Simeonov, V., «Critical comparison of decomposition procedures for atomic absorption spectrometric analysis of prehistorical ceramics», *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 331, 725-729 (1988).
 - 27 Walkley, Allan, «A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils», *Soil Sci.*, 63(4), 251-264 (1947).
 - 28 Cruz, António João de Carvalho, «O carbono orgânico e arqueologia: interesse, métodos de doseamento, problemas e resultados», *Bol. Soc. Port. Quim.*, 36 (1989) — no prelo.
 - 29 Gregg, S. J.; Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., London, Academic Press (1982).
 - 30 Ribeiro, Maria Manueia Lopes, *Adsorção Gás-Sólido. Área específica e porosidade de um sólido*, Lisboa, Faculdade de Ciências (1986).
 - 31 IUPAC, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity», *Pure & Appl. Chem.*, 57(4), 603-619 (1985).
 - 32 Assunção, Carlos Torre de; Garrido, Julio, *Tables Pour la Détermination des Minéraux au Moyen des Rayons X*, Lisboa, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico (1953).
 - 33 *Mineral Powder Diffraction File*, Swarthmore, JCPDS (1980).
 - 34 Costa, Joaquim Botelho da, *Caracterização e Constituição do Solo*, 3.ª ed., Lisboa, Fund. Calouste Gulbenkian (1985).
 - 35 Massart, D. L.; A.; Dijkstra Kaufman, L., *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures. A survey of statistical and mathematical techniques*, Amsterdam, Elsevier (1978).
 - 36 Cruz, António João de Carvalho, «TAXONOMIA: Um algoritmo simples para a classificação de resultados», submetido a *Bol. Soc. Port. Quim.* (1989).
 - 37 Cabral, J. M. P.; Gouveia, M. A., «The application of neutron activation analysis and numerical methods to the study of ancient fine grey pottery», *Portugal. Phys.*, 10(1-2), 101-116 (1979).
 - 38 Cabral, J. M. Peixoto, «Determinação da proveniência de cerâmicas», *Arqueologia*, 474-82 (1981).
 - 39 Statistical Graphics System, *Statgraphics. Statistical Graphics System. User's Guide*, Rockville, STSC (1986).

- 40 Bockheim, J. G., «Properties and classification of some desert soils in coarse-textured glacial drift in the Arctic and Antarctic», *Geoderma*, 24(1), 45-69 (1980).
- 41 Duchaufour, P., *Précis de Pédologie*, Paris, Masson, 3e éd. (1970).
- 42 Williams, J. D. H.; Syers, J. K.; Walter, T. W., «Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure», *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31(5), 736-739 (1967).
- 43 Gama, Manuel Vasco da, «Relação entre o magnésio de troca e o magnésio extraído por ácido clorídrico nalguns solos», *Pedologia, Oeiras*, 19(1), 89-95 (1984).
- 44 Hutchison, Charles S., *Laboratory Handbook of Petrographic Techniques*, New York, John Wiley & Sons (1974).
- 45 Barros, João Seabra; Tavares, Maria de Jesus, *Análise Química de Rochas Silicatadas*, Lisboa, LNETI (1985).
- 46 Sharpley, A. N.; Curtin, D.; Syers, J. K., «Changes in water — extractibility of soil inorganic phosphate induced by sodium saturation», *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52(3), 637-640 (1988).
- 47 Duchaufour, Philippe, *Pédologie. 1. Pédogénese et Classification*, Paris, Masson (1977).
- 48 Bower, C. A.; Reitemeier, R. F.; Fireman, M., «Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils», *Soil Sci.*, 73(4), 251-261 (1952).
- 49 Goldschmidt, V. M., «The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks», *J. Chem. Soc.*, 59(4), 655-673 (1937).
- 50 Cotton, F. Albert; Wilkinson, Geoffrey, *Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text*, 3rd ed., New York, Interscience (1972).
- 51 Aguilar, R.; Heil, R. D., «Soil organic carbon, nitrogen, and phosphorus quantities in northern great plains rangeland», *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52(4), 1076-1081 (1988).
- 52 Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M., «Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals», *Anal. Chem.*, 51(7), 844-851 (1979).
- 53 Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J., *Minerais Constituintes das Rochas — Uma introdução*, Lisboa, Fund. Calouste Gulbenkian (1891).
- 54 Grim, Ralph E., *Clay Mineralogy*, New York, McGraw-Hill, 2nd. ed. (1968).
- 55 Cruz, António João de Carvalho, manuscrito em preparação (1989).
- 56 Fedoroff, Nicolas; Courty, Marie-Agnès, «Indicateurs pédologiques d'aridification. Exemples du Sahara», *Bull. Soc. Géo. France*, 5(1), 43-53 (1989).
- 57 Geiger, Rudolf, *Manual de Microclimatologia. O clima da camada de ar junto ao solo*, Lisboa, Fund. Calouste Gulbenkian (1980).
- 58 Cruz, António João de Carvalho, *Determinação do Teor em Flúor nos Ossos Provenientes de Escavações Arqueológicas (Gruta do Caldeirão, Tomar)*, Lisboa, Fac. Ciências (1986).
- 59 Cruz, António João de Carvalho, «Química e arqueologia: o doseamento do flúor nos ossos provenientes de escavações arqueológicas», *Bol. Soc. Port. Quim.*, 31, 29-31 (1988).
- 60 Cruz, António João de Carvalho, «Da datação à paleoclimatologia: o teor em flúor nos ossos da gruta do Caldeirão», *Arqueologia*, 17, 208-210 (1988).
- 61 Cruz, António João de Carvalho, «O teor em flúor nos ossos da gruta do Caldeirão», in Zilhão, João (org), *Gruta do Caldeirão. Neolítico Antigo*, Lisboa (no prelo).
- 62 Elson, Jesse, «Water solubilities and melting points of the alkali halogens», *J. Chem. Ed.*, 46(2), 86-89 (1969).
- 63 COHMAP members, «Climatic changes of the last 18,000 years: observations and model simulations», *Science*, 241, 1043-1052 (1988).
- 64 Daveau, Suzanne, «Espaço e tempo. Evolução do ambiente geográfico de Portugal ao longo dos tempos pré-históricos», *Clio*, 2, 13-37 (1980).
- 65 Zilhão, João, comunicação pessoal (1989).
- 66 McFadden, Leslie D., «Climatic influences on rates and processes of soil development in Quarternary deposits of southern California», *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 216, 153-177 (1988).
- 67 Goodfriend, Glenn A.; Magaritz, Mordeckai, «Palaeosols and late Pleistocene rainfall fluctuations in the Negev Desert», *Nature*, 332, 144-146 (1988).
- 68 Ribeiro, Orlando, *Portugal. O Mediterrâneo e o Atlântico*, 4.ª ed., Lisboa, Sá da Costa (1986).
- 69 Ribeiro, Orlando; Lautensach, Hermann; Daveau, Suzanne, *Geografia de Portugal*, 2.º vol., Lisboa, João Sá da Costa (1988).
- 70 Real, Fernando, «Os sedimentos na reconstrução do clima», *Arqueologia*, 18, 5-7 (1988).