

PALEOIDROLOGIA E PALEOCLIMATOLOGIA QUANTITATIVA: LE PRIME DUE SCALE ISOTOPICHE SUI MAMMIFERI

ANTONIO LONGINELLI, ALESSANDRO TRIGLIA

Ist. di Mineralogia, Petrografia e Geochimica, Univ. di Palermo, via Archirafi 36, 90123 Palermo

RIASSUNTO. — Vengono riportati i dati finali relativi ad una serie di misure del $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ di ossa di mammiferi attuali (uomo e maiale domestico). Esiste una correlazione positiva tra questi risultati ed i valori medi della composizione isotopica dell'ossigeno nelle acque meteoriche nelle varie aree di provenienza dei campioni. Tale correlazione si può sintetizzare nelle due equazioni ottenute col metodo dei minimi quadrati: $y = 0,63 x + 22,28$ (uomo) e $y = 0,85 x + 22,6$ (maiale domestico). Sulla base delle considerazioni sviluppate in precedenti note tali equazioni, ed in particolare la prima, consentono ora, a partire da una semplice misura di $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ su un osso fossile, di calcolare la composizione isotopica media delle precipitazioni atmosferiche durante la vita dell'individuo esaminato e, di conseguenza, di valutare la temperatura media annua al suolo in tale periodo. Per la prima volta è quindi possibile effettuare ricerche di paleoidrologia e paleoclimatologia quantitative sui continenti, almeno per i periodi geologicamente più recenti ed indubbiamente più interessanti dal punto di vista paleoclimatico.

ABSTRACT. — Measurements of the oxygen isotopic composition of bone phosphate from humans and from domestic pigs show that specimens of the same species living in a given area have the same isotopic values. Specimens of the same species living under different climatic conditions have $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ values that are proportional to the average $\delta^{18}\text{O}$ value of local meteoric water. The $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ values have been quantitatively correlated with the average $\delta^{18}\text{O}$ values for the local meteoric water, yielding the following equations (least squares fit): $y = 0.63 x + 22.28$ (humans) and $y = 0.85 x + 22.6$ (domestic pigs). Measurements of the oxygen isotopic composition of blood-water from humans and from domestic pigs show that similar correlations also hold for the blood-water. The equations for the $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ and the $\delta^{18}\text{O}$ of blood-water versus $\delta^{18}\text{O}$ of the local meteoric water have the same slope for each species. Such a similarity might be expected, since the precipitation of bone phosphate takes place at constant temperature and the biological fractionation effect (if any) should be identical for all the specimens of the same species. The equations between $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ and $\delta^{18}\text{O}$ of the local meteoric water can be used for quantitative paleohydrological

and paleoclimatological studies in land, at least in the case of geologically recent periods for which fossil remains of humans and pigs are easily found in continental sedimentary layers.

Introduzione

Precedenti note (LONGINELLI e PERETTI PADALINO, 1980; LONGINELLI e TRIGLIA, 1982) avevano riportato i dati ottenuti nel corso di un lungo e complesso studio il cui scopo era l'istituzione di scale isotopiche che consentissero di correlare quantitativamente la composizione isotopica dell'ossigeno nel fosfato delle ossa di mammiferi alla temperatura media annua al suolo o, perlomeno, ad una qualsiasi variabile direttamente e quantitativamente correlabile alla situazione climatica locale ed alle sue variazioni nel tempo.

I risultati ottenuti avevano dimostrato l'esistenza di una relazione diretta tra composizione isotopica dell'ossigeno nell'acqua del sangue e composizione isotopica dell'ossigeno nelle precipitazioni atmosferiche locali. I primi risultati di misure della composizione isotopica dell'ossigeno nel fosfato delle ossa di uomini e maiali domestici sembravano provare che il fattore di frazionamento isotopico fosfato-acqua, nella precipitazione del fosfato delle ossa, era costante nelle diverse condizioni ambientali, confermando le ipotesi preventivamente avanzate da LONGINELLI (1973). L'importanza di questo assunto era notevolissima in quanto è ben noto da tempo (DANSGAARD, 1964) che esiste una relazione diretta tra valore medio annuo ponderato del $\delta^{18}\text{O}$ delle precipitazioni atmosferiche e valore medio annuo della temperatura al suolo. In realtà tale relazione non è quantizzabile in un'equazione che possa considerarsi valida per qualsiasi zona. Successivi studi hanno in-

fatti dimostrato che l'equazione fornita da DANSGAARD era applicabile solo ad alcune aree e non ad altre, come per esempio il Mediterraneo, a causa dell'intervento di fattori legati alla fisica dell'atmosfera ed ai fenomeni di condensazione frazionata nonché alle traiettorie principali delle perturbazioni atlantiche che più direttamente influiscono sul continente europeo. Rimane tuttavia il fatto che, qualunque sia la zona in studio e qualunque siano le sue condizioni climatiche, ad un aumento della temperatura media annua al suolo corrisponde una positivizzazione della composizione isotopica media delle precipitazioni atmosferiche e ad una diminuzione della temperatura media annua al suolo corrisponde una negativizzazione del $\delta^{18}\text{O}$ delle precipitazioni atmosferiche. Sulla base di considerazioni termodinamiche che non è il caso di riportare in questa sede, ad una variazione di un grado della temperatura media annua al suolo (in più o in meno) dovrebbe corrispondere una variazione dell'ordine di 0,6-0,7 unità δ verso valori positivi o negativi della composizione isotopica media annua delle precipitazioni atmosferiche. In realtà (YURTSEVER e GAT, 1981) la variazione del valore medio di $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ per grado centigrado è assai più contenuta variando da poco meno di 0,3 unità δ (valore medio per aree litorali ed isole) a poco più di 0,5 unità δ (valore medio per aree continentali). Ciò significa, comunque, che la variabile $\delta^{18}\text{O}$ è, di per sé, un parametro quantitativamente legato alle variazioni del clima e che tale parametro, pur se inconsueto, può venir preso in considerazione per una valutazione quantitativa delle situazioni climatiche, sia attuali che del passato.

Ciò non toglie che, una volta stabilito un certo andamento nel tempo del valore di $\delta^{18}\text{O}$ per una data regione, facendo riferimento alla temperatura media annua attuale ed al valore medio ponderato attuale del $\delta^{18}\text{O}$, sia sempre possibile costruire una curva analoga per le temperature, materializzando quindi l'eventuale variazione climatica anche nel termine più consueto di temperatura media annua al suolo.

Risultati ottenuti

Dopo il completamento delle misure di composizione isotopica dell'ossigeno nell'ac-

qua del sangue per gruppi di uomini viventi in differenti condizioni ambientali, l'equazione che si ottiene con il metodo dei minimi quadrati per la relazione tra $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ nel sangue e $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ nelle precipitazioni locali è già stata riportata da LONGINELLI e TRIGLIA (1982) ed è la seguente:

$$y = 0,60 x + 0,68$$

La stessa equazione, ottenuta nel caso dei maiali domestici, è la seguente:

$$y = 0,87 x + 2,0$$

pressochè identica a quella precedentemente riportata da LONGINELLI e TRIGLIA (1982) il cui coefficiente angolare risultava uguale a 0,88.

Prendiamo ora in esame i risultati finali ottenuti misurando il $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ di tutti i campioni di ossa umane contemporanee che è stato possibile raccogliere. I campioni studiati, la loro provenienza ed i risultati delle misure isotopiche sono riportati in tabella 1.

TABELLA 1

Composizione isotopica dell'ossigeno nel fosfato di ossa umane provenienti da aree climaticamente diverse

Località	n.di camp.	$\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ (pioggia)	$\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$	Deviaz.stand. (σ)
1-Groenlandia sud-orient.	10	-12,0	+13,97	0,23
2-Iapponia	3	-12,0	+14,30	0,27
3-Finlandia meridionale	2	-11,0	+15,60	0,14
4-Zona di Wagram (Austria)	6	- 9,5	+16,91	0,53
5-Terra del Fuoco	2	- 9,0	+17,05	0,21
6-S.Martino (Palermo)	8	- 7,0	+17,97	0,23
7-Livorno	4	- 6,0	+18,60	0,37
8-Siracusa	10	- 5,0	+19,17	0,36
9-Tripoli	4	- 4,5	+19,23	0,26
10-Mogadiscio	10	- 2,0	+20,70	0,48

È opportuno precisare che i risultati in questione si riferiscono ad individui sia di sesso maschile, sia di sesso femminile e di età variabile entro limiti assai ampi. Inoltre, va ricordato che, per queste misure, sono stati indifferentemente utilizzati reperti di ossa lunghe (femore, tibia, perone, omero) e di altre parti dello scheletro (cranio, bacino, scapola, costola, vertebra). Ciò dovrebbe indicare che è possibile utilizzare qualsiasi parte dello scheletro con esclusione forse (allo stato attuale delle nostre conoscenze) dei soli denti per i quali non siamo ancora in possesso di

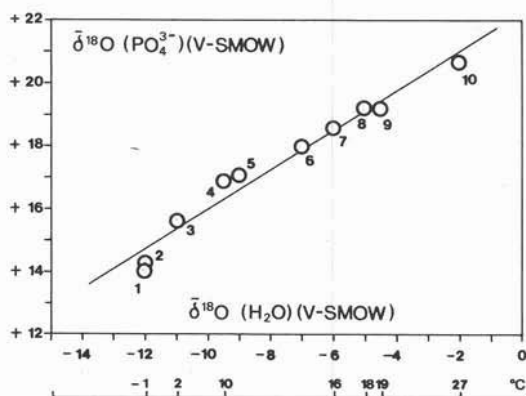


Fig. 1. — Composizione isotopica dell'ossigeno nel fosfato di ossa umane recenti (ordinate) contro la composizione isotopica dell'ossigeno nelle precipitazioni locali (ascisse). Ogni punto rappresenta il valore medio ottenuto da gruppi di individui provenienti dalla stessa zona e si riferisce ai dati riportati in tab. 1. In ascissa sono pure riportati i valori delle temperature medie annue al suolo per alcune delle zone studiate.

dati probanti. I reperti in questione appartengono tutti ad individui deceduti nella prima metà di questo secolo e vissuti quindi in condizioni climaticamente molto prossime a quelle attuali.

Se si riportano in un grafico i valori delle due variabili prese in esame per ogni zona studiata (fig. 1) si vede chiaramente che i punti rappresentativi sono allineati lungo una retta la cui equazione, calcolata col metodo dei minimi quadrati, è la seguente:

$$y = 0,63 x + 22,28$$

Il coefficiente angolare di tale equazione è molto vicino a quello ottenuto per la relazione tra $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ del sangue e $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ delle precipitazioni atmosferiche. La pur ridotta differenza è probabilmente dovuta, oltre che ad una pura e semplice variabilità statistica, al fatto che, nel caso delle ossa, il range di valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ preso in considerazione è notevolmente ampio. Da ciò può facilmente risultare una piccola variazione della pendenza della retta, in quanto su di essa influiscono in maniera sensibile i punti più esterni.

Il fatto che i coefficienti angolari siano molto vicini l'uno all'altro è in perfetto accordo con le ipotesi a suo tempo avanzate e dimostra che il fattore di frazionamento fosfato-acqua (α) è costante e dell'ordine

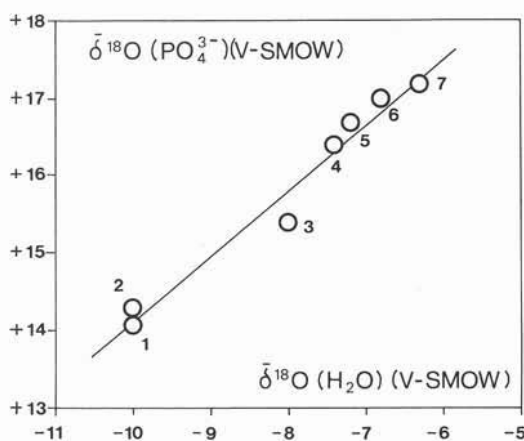


Fig. 2. — Composizione isotopica dell'ossigeno nel fosfato di ossa di maiale domestico (ordinate) contro la composizione isotopica dell'ossigeno nelle precipitazioni locali (ascisse). Ogni punto rappresenta il valore medio ottenuto da uno o più individui provenienti dalla stessa zona e si riferisce ai dati riportati in tab. 2.

di 1,0215 riferito, ovviamente, alla temperatura corporea dell'uomo di 37° C. La scala di temperature isotopiche fosfato-acqua costruita per il fosfato del guscio di organismi marini (LONGINELLI e NUTI, 1973) forniva, alla temperatura di 37° C, un fattore di frazionamento fosfato-acqua uguale a 1,0173, con una differenza, rispetto alla scala stabilita sugli uomini, di circa 0,004. Ciò dovrebbe indicare che, almeno in uno dei due casi, e probabilmente in entrambi, si ha a che fare con fosfato precipitato in condizioni di *non* equilibrio isotopico con l'acqua della soluzione di partenza. È plausibile che, considerando la complessità dei processi biochimici ai quali il fosfato è sottoposto negli organismi viventi, si abbia a che fare con frazionamenti biologici di entità ignota allo stato attuale delle nostre conoscenze e che sarà possibile determinare con accuratezza solo quando sarà stata stabilita una scala isotopica di temperature fosfato-acqua costruita con fosfati inorganici sicuramente precipitati in condizioni di equilibrio isotopico.

Nel caso delle misure di $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ eseguite su ossa di maiale domestico, i risultati ottenuti sono riportati nella tabella 2. Trasferendo in un grafico i valori delle due variabili prese in esame per ogni zona studiata (fig. 2) risulta che, anche in questo caso i punti rappresentativi sono allineati lungo

TABELLA 2

Composizione isotopica dell'ossigeno nel fosfato di ossa di maiali domestici provenienti da aree climaticamente diverse

Località	n.di camp.	$\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ (pioggia)	$\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$	Deviaz.stand. (lo)
1-Alta Savoia	4	-10,0	+14,1	0,17
2-Vienna	1	-10,0	+14,3	
3-Lorena	4	- 8,0	+15,4	0,14
4-Sicilia	9	- 7,4	+16,4	0,27
5-Ile de France	6	- 7,2	+16,7	0,05
6-Normandia	2	- 6,8	+17,0	0,00
7-Toscana (Pisa)	6	- 6,3	+17,2	0,26

una retta la cui equazione, pure calcolata col metodo dei minimi quadrati, è la seguente:

$$y = 0,85 x + 22,6$$

Anche in questo caso il coefficiente angolare è praticamente identico a quello dell'equazione calcolata per la composizione isotopica dell'ossigeno nell'acqua del sangue (0,87) il che prova che il fattore di frazionamento fosfato-acqua è costante e dell'ordine di 1,0205 differendo solamente di 0,001 da quello calcolato nel caso degli uomini. La temperatura corporea del maiale domestico è di 39° C e quindi assai prossima alla temperatura corporea dell'uomo.

Conclusioni

È chiaro che le due equazioni sopra riportate possono venir utilizzate come tali su reperti fossili della specie *Homo sapiens* e *Sus scrofa* per cui una semplice determinazione del $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ eseguita su di un osso fossile consente di calcolare facilmente la composizione isotopica media dell'ossigeno nelle precipitazioni atmosferiche verificatesi durante la vita dell'individuo in esame fornendo un parametro che è espressione quantitativa diretta della situazione climatica esistente in quel periodo e nella zona alla quale ci si riferisce. È però ovvio che, nel caso del maiale domestico, esistono ancora alcune remore all'applicazione diretta su individui fossili dell'equazione sopra riportata. Infatti, le condizioni di alimentazione del maiale domestico sono, oggi, condizioni « non naturali » nel senso che l'alimentazione fornita agli animali di questo tipo è artificiale in quanto, qualitativamente e quantitativamente,

differisce dall'alimentazione del maiale selvatico e cioè del cinghiale. Ciò può determinare la produzione di acqua metabolica diversa nel maiale domestico rispetto al cinghiale e, conseguentemente, valori del $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ differenti tra i due animali. Sarà quindi opportuno, prima di applicare l'equazione in questione a reperti fossili, verificare la sua attendibilità anche nel caso del cinghiale, misurando a tale scopo il $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ di ossa di cinghiale provenienti da aree climaticamente differenti tra di loro e per le quali è nota la composizione isotopica media delle precipitazioni atmosferiche. Tale verifica è attualmente in corso e sono stati raccolti i primi gruppi di campioni *ad hoc*.

Nel caso dell'uomo invece tale remora non sembra sussistere particolarmente in considerazione del fatto che l'uomo è sostanzialmente un animale onnivoro e che, comunque, gruppi di individui la cui alimentazione è estremamente diversa (per esempio Somali ed Eskimo) obbediscono tutti alla stessa legge fornendo risultati del $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ perfettamente rispondenti alle previsioni.

È ora possibile passare all'applicazione diretta di questo nuovo metodo di ricerca studiando quindi ossa fossili umane e ricostruendo curve quantitative delle variazioni climatiche sui continenti, curve che potranno consentire di stabilire, per ogni zona, la deviazione della situazione climatica, momento per momento, rispetto alle condizioni attuali. Quando sarà possibile disporre di numerose equazioni analoghe (una per ogni specie di mammiferi) sarà anche possibile effettuare controlli utilizzando appunto specie diverse e conseguendo una attendibilità statistica dei risultati assolutamente impensabile fino ad oggi. Dal punto di vista dell'attendibilità statistica dei risultati si deve anche porre in evidenza il fatto che, nel caso dell'uomo, il tempo medio di residenza di una molecola di fosfato nelle ossa è dell'ordine di alcuni anni. Ciò implica che i valori calcolati per il $\delta^{18}\text{O}$ delle precipitazioni atmosferiche (e l'eventuale corrispondente valore di t) risulteranno mediati su un periodo di diversi anni eliminando quindi eventuali variazioni climatiche a brevissimo termine legate ad eventi transienti. Inoltre, la possibilità di disporre di numerose scale isotopiche su

specie diverse, consentirà di affrontare studi quantitativi paleoclimatici relativi a condizioni assai differenti l'una dall'altra e che vengono quindi espresse da faune fossili molto differenziate. Il lavoro per l'istituzione di numerose equazioni di questo tipo sta progredendo nonostante le difficoltà relative al reperimento di campioni opportuni ed attualmente sono in studio una decina di specie diverse, scelte tra quelle più facilmente reperibili nei sedimenti continentali di età quaternaria.

Ringraziamenti. — Si ringrazia vivamente il Dr. J. LABEYRIE, Direttore del Centre des Faibles Radioactivités di Gif-sur-Yvette (Francia) presso il quale è stata eseguita una notevole parte di questo lavoro nel corso di due brevi congedi di A. LONGINELLI presso il Centro stesso. Si ringraziano anche i Direttori del Musée de l'Homme di Parigi e del Museo di Antropologia dell'Università di Firenze per aver cortesemente concesso parte del materiale utilizzato per questo studio, nonché le innumerevoli persone che hanno gentilmente collaborato alla raccolta dei campioni necessari per questa ricerca.

Ricerca eseguita con il contributo finanziario del CNR e dell'International Atomic Energy Agency, Vienna, Contratti n. 2832/RB e 2832/R1.RB.

BIBLIOGRAFIA

- DANSGAARD W. (1964) - *Stable isotopes in precipitations*. Tellus, 16, 4, 436-468.
- LONGINELLI A. (1973) - *Preliminary oxygen measurements of phosphate from mammal teeth and bones*. In: « Colloque International du CNRS », n. 219, 267-271.
- LONGINELLI A. e NUTI S. (1973) - *Revised phosphate-water isotopic temperature scale*. Earth and Planet. Sc. Letters, 19, 373-376.
- LONGINELLI A. e PERETTI PADALINO A. (1980) - *Utilizzazione di reperti ossei di mammiferi per studi quantitativi paleoclimatici: primi dati sperimentali*. Rend. SIMP, 36, 695-702.
- LONGINELLI A. e TRIGLIA A. (1982) - *Utilizzazione di reperti ossei di mammiferi per studi quantitativi paleoclimatici: ulteriori dati sperimentali*. Rend. SIMP, in stampa.
- YURTSEVER Y. e GAT J.R. (1981) - *Atmospheric waters*. In: « Stable Isotope Hydrology », IAEA Techn. Reports, ser. no. 210, 103-142.