

Gli isotopi stabili negli speleotemi

Silvia FRISIA

Museo Tridentino di Scienze Naturali, Via Calepina 14, I-38100 Trento
E-mail: frisia@mtsn.tn.it

RIASSUNTO - *Gli isotopi stabili negli speleotemi* - Le variazioni del rapporto degli isotopi dell'ossigeno negli speleotemi indicano cambiamenti nella temperatura e nella piovosità media annue, quando le relazioni tra parametri climatici attuali e chimismo della calcite di grotta siano state stabilite con un programma di monitoraggio. Nella regione alpina si è osservato che uno spostamento del $\delta^{18}\text{O}_c$ nella calcite verso valori più negativi indica un raffreddamento. Il rapporto degli isotopi stabili del carbonio rispecchia la risposta della vegetazione ai cambiamenti climatici. Nelle zone semi-desertiche un arricchimento in ^{13}C può indicare il passaggio da una vegetazione dominata da piante C3 a una a prevalenti piante C4. Nelle Alpi, le piante C4 sono state scarsissime per tutto l'Olocene. Un $\delta^{13}\text{C}$ più pesante riflette la diminuzione nella velocità di degradazione della materia organica nel suolo in periodi freddi e/o secchi.

SUMMARY - *Stable isotopes in speleothems* - Oxygen isotope ratio variability through time in speleothems is a good proxy for annual temperature and rainfall changes, provided that site-specific relationships between present-day climate parameters and cave calcite have been established. Recognition of the relative importance of the $\delta^{18}\text{O}_p$ signal of the precipitation over the calcite-water fractionation factor is a key issue. In the Alps, the $\delta^{18}\text{O}_p$ is predominant, thus a $\delta^{18}\text{O}_c$ depletion (less heavy 18-O in cave calcite) indicates colder climate. The stable carbon isotope ratio variability is a measure of vegetation response to climate changes. In semi-arid regions a shift to heavier cave calcite $\delta^{13}\text{C}$ may indicate a change from C-3 to C-4 vegetation. In the Alps, where only C-3 plants dominated in the Holocene, shifts to heavier cave calcite $\delta^{13}\text{C}$ reflect climate-dependent soil turnover, which is slower under cold and/or dry periods.

Parole chiave: isotopi, ossigeno, carbonio, stalagmiti, clima

Key words: isotopes, oxygen, carbon, stalagmites, climate

1. CONSIDERAZIONI GENERALI

Scopo della ricerca paleoclimatica è quello di ottenere dati proxy da cui si possa risalire alla variabilità, a scala annuale e decennale, dei principali parametri climatici del passato, che possano confermare la validità dei modelli matematici su cui si basano le previsioni per l'evoluzione futura del sistema clima. Un dato proxy (dall'inglese: per approssimazione) è una misura di una proprietà chimica, fisica o biologica che è legata a un parametro climatico da una funzione di trasferimento, che permette di risalire dal dato proxy a una misura quantitativa o semi-quantitativa di quel parametro. I dati proxy devono, perciò, essere calibrati con le misure strumentali dei parametri climatici cui sono legati.

Il carbonato di calcio depositosi anno dopo anno in ambienti ipogei a formare stalagmiti e stalattiti, collettivamente note come speleotemi, include nel reticolo cristallino gli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio, la cui variabilità di concentrazione nel tempo è legata a fenomeni climatici.

Isotopo significa stesso posto. Stesso posto nella tavola degli elementi. Ci sono isotopi stabili, che non sono radioattivi, che restano invariati anche per milioni di anni, e isotopi radioattivi, che decadono nel tempo secondo le leggi del decadimento radioattivo. L'isotopo di un elemento ha lo stesso numero di protoni, ma un diverso numero di neutroni nel nucleo, che ne altera la massa, mentre le proprietà chimiche restano invariate. Malgrado le proprietà chimiche siano simili, i diversi isotopi di uno stesso elemento hanno un comportamento differente rispetto a fenomeni chimico-fisici, quali l'evaporazione e il cambiamento di stato, a causa di effetti legati alla meccanica quantistica. Le variazioni delle proprietà dei diversi isotopi sono approssimativamente proporzionali alla relativa differenza percentuale nella massa.

Il fatto che i diversi isotopi di un elemento non abbiano le stesse proprietà chimico-fisiche significa che altri processi, tra cui sono molto importanti i processi cinetici, controllano la composizione isotopica di un composto. La velocità alla quale una specie isotopica

è scambiata in una reazione termodinamica dipende, infatti, dall'energia richiesta per la dissociazione della molecola, che è diversa per i differenti isotopi nella molecola. Il frazionamento isotopico dipende dalle differenze nell'energia di dissociazione per gli isotopi leggeri e per quelli pesanti. In genere l'energia di dissociazione è minore per gli isotopi leggeri. Detto in maniera semplificata, gli isotopi sono discriminati sulla base della loro massa durante la reazione: ad esempio gli isotopi leggeri passano più facilmente, in quanto, appunto, leggeri, nella fase gassosa durante la trasformazione di fase tra acqua e vapore acqueo. Nel caso della cristallizzazione del carbonato di calcio, gli isotopi del carbonio e dell'ossigeno sono incorporati nel reticolo secondo un fattore di frazionamento, che dipende dalle proprietà chimico-fisiche degli isotopi e varia per calcite e aragonite (che hanno energia vibrazionale delle molecole differente).

Il frazionamento isotopico è comunemente calcolato, o misurato sperimentalmente, per condizioni di equilibrio. Nella gran parte dei sistemi, tuttavia, le condizioni di equilibrio non sussistono, per cui è molto difficile risalire al fattore di frazionamento. Fortunatamente, alcuni sistemi si trovano in condizioni di quasi-equilibrio isotopico, per cui vale il fattore di frazionamento teorico e gli effetti cinetici sono minimi. La precipitazione di carbonato di calcio in ambiente ipogeo a formare stalattiti e stalagmiti avviene spesso in condizioni di quasi equilibrio, soprattutto quando si formi calcite con grandi cristalli con pochi difetti reticolari, facce piane (F) e abito romboedrico (calcite colonnare). Stalagmiti e stalattiti sono spesso composte di CaCO_3 nella fase calcite, romboedrica, la cui struttura è descritta convenientemente facendo riferimento ad assi esagonali, utilizzando gli indici di Miller Bravais. La cella strutturale, riferita ad assi esagonali, ha i seguenti parametri: $a = 4,99 \text{ \AA}$, $c = 17,06 \text{ \AA}$. Stalagmiti e stalattiti composte di aragonite, la fase ortorombica, sono meno comuni dato che l'aragonite è la fase del CaCO_3 termodinamicamente instabile alle condizioni di temperatura e pressione della superficie terrestre. L'aragonite ha parametri della cella unitaria $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 7,38 \text{ \AA}$, $c = 5,74 \text{ \AA}$. Calcite e aragonite, pur avendo la stessa formula, hanno fattori di frazionamento isotopico diversi. In generale, l'aragonite tende a incorporare preferibilmente gli isotopi più pesanti. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ l'aragonite è arricchita in ^{18}O rispetto alla calcite co-precipitata dalla stessa soluzione di circa 0,6 per mille (Tarutani *et al.* 1969). Grossman & Ku (1986), inoltre, trovarono che i gusci aragonitici di molluschi e foraminiferi sono arricchiti di circa 0,7 per mille in $\delta^{18}\text{O}$ rispetto ai gusci calcitici tra 3 e $19 \text{ }^\circ\text{C}$. Anche per quanto riguarda gli isotopi del carbonio, l'aragonite è più ricca nell'isotopo pesante. Grossman (1984) calcolò un frazionamento aragonite-bicarbonato a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ di $2,4 \pm 0,23 \text{ } \%$ e calcite-bicarbonato di $0,51 \pm 0,22 \text{ } \%$.

Un'ulteriore complicazione nell'interpretare i valori isotopici di stalagmiti e stalattiti composte da fasi diverse di carbonato di calcio riguarda le condizioni chimico-fisiche che hanno determinato la formazione di aragonite piuttosto che calcite in ambiente ipogeo. In generale, esperimenti e osservazioni in grotta sembrano indicare che un aumento del rapporto Mg/Ca nell'acqua di percolazione favorirebbe la precipitazione di aragonite, indipendentemente dalla temperatura della grotta. Molto spesso l'aumento del rapporto Mg/Ca in soluzione avviene per la combinazione di evaporazione e degassamento. Ad esempio, quando la velocità di gocciolamento diminuisce, il tempo di residenza del film di fluido sulla concrezione può essere molto lungo prima che avvenga un "ricarico" da parte di un'altra goccia. Se poi l'atmosfera della grotta è tale per cui non ci sia il 100% di umidità, a causa di deboli correnti d'aria, ci possono essere fenomeni di evaporazione, oltre che di degassamento, che aumentano ulteriormente il rapporto Mg/Ca della soluzione. Questo fluido ricco in magnesio può risalire per capillarità sui cristalli di aragonite che si stanno formando e che assumeranno un abito aciculare molto arricchiti in isotopi pesanti anche rispetto ai cristalli di aragonite con abito prismatico (Frisia *et al.* 2000).

2. ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO NEI CARBONATI DI GROTTA

Gli isotopi dell'ossigeno sono quelli più studiati per i carbonati. Ci sono tre isotopi stabili dell'ossigeno: $^{16}\text{O} = 99,763\%$, $^{17}\text{O} = 0,0375\%$ e $^{18}\text{O} = 0,1995\%$ (Morse & Mackenzie 1990). Il frazionamento del ^{18}O rispetto al ^{16}O si misura e si riporta come valore di $\delta^{18}\text{O}$ relativamente ad uno standard. Lo standard più usato per i carbonati è VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite), che si basa sul rapporto isotopico della calcite di una belemnite del Cretacico.

Uno degli usi più comuni degli isotopi dell'ossigeno dei carbonati è come geotermometro. L'equazione che permette di calcolare la temperatura alla quale la calcite precipita dalla soluzione acquosa è del tipo:

$$T(^{\circ}\text{C}) = a - b (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + c (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

Ad esempio l'equazione ricavata da Friedmann & O'Neil (1977) è:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16,0 - 4,14 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,13 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

dove c è la calcite e w è l'acqua da cui la calcite precipita in equilibrio isotopico. Successivamente Hays & Grossman (1991) modificarono l'equazione di Friedmann & O'Neil (1977) per un intervallo di temperature compreso tra 0° e $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e cementi carbonatici di ambiente continentale:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 15,7 - 4,36 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,12 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

La relazione di Hays & Grossman (1991) è caratterizzata da un coefficiente isotopico negativo di circa $-0,22\text{‰ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ del $\delta^{18}\text{O}_c$ nell'intorno di 20°C e di circa $-0,24\text{‰ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ nell'intorno di 10°C . Teoricamente, quindi, si potrebbe risalire alla temperatura media annua dal valore del $\delta^{18}\text{O}_c$. Tuttavia, per ricavare dati di temperatura media annua dal dato proxy $\delta^{18}\text{O}_c$ si dovrebbe conoscere il valore originale del $\delta^{18}\text{O}_w$ da cui si è formato il carbonato (in equilibrio), che dipende dal valore del $\delta^{18}\text{O}_w$ delle precipitazioni meteoriche ($\delta^{18}\text{O}_p$) che, a sua volta, varia a seconda della provenienza del vapore d'acqua, della temperatura di condensazione nell'atmosfera, della distanza del luogo dalla zona di formazione del vapore acqueo e dai cambiamenti di traiettorie dei fronti nuvolosi.

Nelle regioni alle medie e alte latitudini (escludendo le aree desertiche e alcune zone costiere) si è osservata una correlazione positiva tra il $\delta^{18}\text{O}_p$ e la temperatura dell'aria, con $d\delta^{18}\text{O}_p/dT$ compreso tra $0,5$ e $0,7\text{‰ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. (Rozanski *et al.* 1993). Questo coefficiente di temperatura deve essere confrontato con il coefficiente isotopico tra calcite e acqua che è negativo e ha un valore di circa $-0,23\text{‰ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. La differenza in grandezza tra questi due coefficienti (di solito la temperatura ha un effetto maggiore sul $\delta^{18}\text{O}_p$ che sul frazionamento acqua-calcite) risulta in un $d\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}/dT$ di circa $0,36\text{‰ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Sembrerebbe esserci una correlazione positiva tra temperatura e $\delta^{18}\text{O}_c$ delle stalagmiti. Nell'interpretazione della variabilità nel passato del $\delta^{18}\text{O}_c$, valori di $\delta^{18}\text{O}_c$ più pesanti (cioè più positivi) sono stati considerati come indicativi di temperature medie annue più elevate (Dorale *et al.* 1992; McDermott *et al.* 1999; Paulsen *et al.* 2003) (Fig. 1). La correttezza di questo approccio è stata dimostrata in alcuni casi per i quali sono state misurate la temperatura, il $\delta^{18}\text{O}_p$ mensili e il $\delta^{18}\text{O}_c$ della calcite che si forma attualmente in grotta (McDermott *et al.* 1999; Paulsen *et al.* 2003). In altri casi, il frazionamento isotopico calcite/acqua dipendente dalla temperatura sembrerebbe essere dominante rispetto all'effetto della temperatura sul $\delta^{18}\text{O}_p$ come in alcune zone costiere. In queste condizioni particolari c'è una correlazione negativa tra $\delta^{18}\text{O}_c$ e temperatura (Lauritzen 1995), per cui il $\delta^{18}\text{O}_c$ diventa più leggero (più negativo) all'aumentare della temperatura media annua. Il $\delta^{18}\text{O}_c$ della calcite continentale si comporterebbe, quindi, come quello della calcite di origine marina. Ad esempio, Lauritzen & Lundberg (1999) hanno calcolato per una stalagmite prelevata a Søylegrotta, localizzata in corrispondenza del Circolo Artico in Norvegia, in un'area costiera, $d\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}/dT$ di $0-0,32\text{‰}$. In altre aree costiere, invece, sembra valere la correlazione positiva tra temperatura e $\delta^{18}\text{O}_c$ (Williams *et al.* 1999; McDermott *et al.* 2001).

In molte regioni continentali dell'emisfero settentrionale (tra cui Cina, Penisola Arabica e Medio

Oriente) è stato osservato che le piogge più intense hanno valori di $\delta^{18}\text{O}_p$ più negativi e che esiste una correlazione positiva tra $\delta^{18}\text{O}_c$ e temperatura a scala temporale lunga (secolare), mentre a scala annuale la correlazione positiva esiste tra $\delta^{18}\text{O}_c$ e $\delta^{18}\text{O}_p$. Un aumento dell'isotopo più leggero indicherebbe anni più piovosi (Bar-Matthews *et al.* 1997; Neff *et al.* 2001; Paulsen *et al.* 2003). Wang *et al.* (2001) riportano per il raffreddamento tra 11.500 e 12.500 anni fa noto come *Younger Dryas* valori dei $\delta^{18}\text{O}_c$ più positivi che per i precedenti periodi più caldi di Bölling e Allerød nelle stalagmiti di Hulu cave in Cina. In questa regione il $\delta^{18}\text{O}_p$ è dominato dal monsone estivo, quindi il $\delta^{18}\text{O}_c$ della calcite nelle stalagmiti cinesi è in gran parte controllato dal segnale isotopico delle piogge monsoniche estive che ammontano all'80% di tutta la precipitazione media annua. In questo caso, uno spostamento verso valori più positivi del $\delta^{18}\text{O}_c$ indica scarsa circolazione monsonica e condizioni di aridità (Fig. 2) per un periodo per cui si sa, dalle carote di ghiaccio, che il clima subì un raffreddamento. Analogamente, valori di $\delta^{18}\text{O}_c$ più negativi contraddistinguono un'attività del monsone indiano più accentuata nelle stalagmiti dell'Oman (Neff *et al.* 2001; Fleitmann *et al.* 2003).

La composizione isotopica delle precipitazioni nel passato a scala locale è la grande incognita nelle ricostruzioni delle variazioni climatiche da concrezioni di grotta. I tentativi di ricavarla da inclusioni fluide sono, a tutt'oggi, insoddisfacenti. Per interpretare il segnale isotopico delle concrezioni italiane potremmo utilizzare il segnale $\delta^{18}\text{O}$ delle carote di ghiaccio groenlandesi, che è una misura quasi diretta della composizione isotopica delle precipitazioni (Fricke & O'Neil 1999), ma la circolazione alle alte latitudini era verosimilmente diversa da quella del Mediterraneo o delle Alpi e, quindi, si commetterebbe un errore. La regione interessata dal nostro studio, che si colloca al centro dell'area mediterranea, è influenzata sia dalla circolazione atlantica, che da masse d'aria di provenienza tropicale, che da vapore acqueo di derivazione locale. L'interazione tra queste diverse provenienze è variata nel tempo e è complessa. Ad esempio, la diminuzione di insolazione avvenuta per cause legate a parametri orbitali circa 6000 anni fa provocò una migrazione della ITCZ (Intertropical Convergence Zone) verso sud, con conseguente spostamento della circolazione monsonica proveniente dall'Oceano Indiano e inaridimento delle aree Medio Orientali e Mediterranee (Fleitmann *et al.* 2003). Questo fenomeno è registrato dalle stalagmiti della Grotta di Ernesto, nelle quali i valori del $\delta^{18}\text{O}_c$ aumentano tra 6000 e 3000 anni BP (McDermott *et al.* 1999; Frisia *et al.* 2002). L'arricchimento in ^{18}O in stalagmiti provenienti dall'area mediterranea a partire da 6000 anni BP, quindi, ha meno a che fare con un "effetto

temperatura” che con un grande cambiamento nella circolazione globale con conseguente diminuzione della piovosità media annua persino in ambiente alpino (Borsato *et al.* 2000). Risulta, quindi, molto chiaro che l’interpretazione del significato della variabilità degli isotopi stabili dell’ossigeno nelle stalagmiti è molto complicata e che le analisi isotopiche da sole non bastano a ottenere un quadro dei cambiamenti climatici nel tempo.

Per l’area alpina (e altre aree continentali) possiamo convenientemente utilizzare la composizione isotopica dei fosfati di ossa e denti di animali coevi agli intervalli studiati con le stalagmiti per ottenere una buona

approssimazione della variabilità temporale del $\delta^{18}\text{O}_p$ locale (Longinelli & Nuti 1973), data la frequente presenza di materiale paleontologico e archeologico in grotte di interesse paleoclimatico. Ad esempio, il $\delta^{18}\text{O}_p$ ottenuto da ossa e denti della mummia trovata inglobata nei ghiacci del Similaun e datata a circa 5200 anni fa indica che nelle Alpi centrali sia la circolazione che la relazione tra altezza e segnale del $\delta^{18}\text{O}_p$ erano abbastanza simili a quelle di adesso (Müller *et al.* 2003). Questo dato ci potrebbe fare presumere di poter utilizzare il segnale $\delta^{18}\text{O}_p$ attuale per ricavare la variabilità delle temperature alpine tramite una delle equazioni riportate precedentemente per gli ultimi 5000 anni.

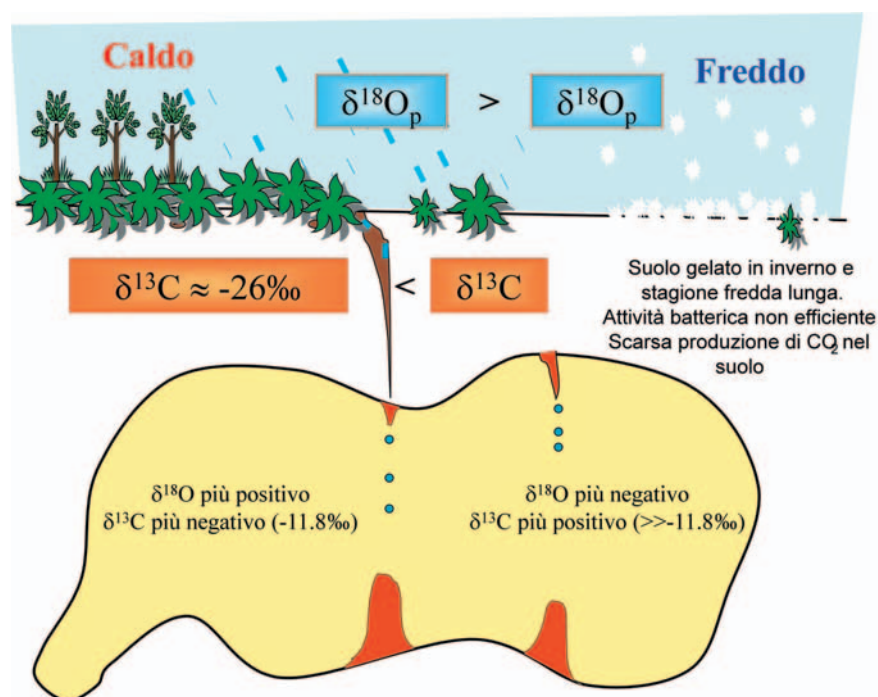


Fig. 1 - Schema molto semplificato dei fenomeni climatici che influenzano la composizione isotopica delle stalagmiti, per gli isotopi stabili di ossigeno e carbonio, nel caso di un sistema caratterizzato da illimitata disponibilità di acqua. Nella semplificazione si ipotizza che non ci siano fenomeni di evapotraspirazione e non ci siano scambi con l’atmosfera esterna. Nella porzione a sinistra del quadro, il clima è caldo-umido e i valori del $\delta^{18}\text{O}$ della calcite dipendono molto dai valori del $\delta^{18}\text{O}$ delle precipitazioni che, a loro volta, dipendono dalle traiettorie, dall’altezza della regione in cui si condensa il vapore acqueo, dalla distanza dalla sorgente di origine ecc. (vedi testo). Nello stesso scenario climatico, si ipotizza ci siano solo piante del tipo C3, quindi il valore del $\delta^{13}\text{C}$ della calcite è molto impoverito in ^{13}C , e simile al valore teorico calcolato (vedi testo per maggiori dettagli). Nella parte a destra del riquadro, si illustra un contesto climatico quale potrebbe essere stato quello della Piccola Età Glaciale. Inverni nevosi, freddi e lunghi risultano in un periodo relativamente breve di attività batterica nel suolo. C’è, quindi, una produzione di CO_2 più limitata nel tempo, rispetto alle condizioni caldo-umide. Inoltre, i batteri non hanno tempo sufficiente a degradare in modo efficiente la materia organica. Questi fenomeni possono dare come risultato un arricchimento in ^{13}C , con l’isotopo più pesante ereditato in parte dalla roccia incassante, e in parte da CO_2 atmosferico. Tuttavia, si ribadisce che lo schema illustrato è estremamente semplificato.

Fig. 1 - Scheme of the climate phenomena which influence the oxygen and carbon isotope composition of stalagmite carbonates in a system characterized by unlimited water availability. To the left: under warm and humid climate the carbonate $\delta^{18}\text{O}$ values depend on the $\delta^{18}\text{O}$ composition of precipitation. This, in turn, is dependent from the trajectories, the altitude at which the transformation from vapor to liquid phase occurs and the distance from the vapor source. In the same part of the drawing, it is hypothesized that the vegetation consists of pure C3 plants, thus, the $\delta^{13}\text{C}$ values of cave calcite is depleted. To the right: cold climate scenario. Long and cold winters, such as during the Little Ice Age, yield a short period of active soil conditions and limited soil CO_2 production with respect to the warm climate scenario. This may result in heavier $\delta^{13}\text{C}$ values of cave calcite.

Tuttavia, il clima è stato instabile anche nell'Olocene Superiore e sappiamo ancora troppo poco riguardo a eventuali spostamenti della circolazione regionale e alle loro conseguenze sia sul segnale isotopico delle precipitazioni che sul bilancio tra precipitazione ed evapotraspirazione. Che l'area mediterranea sia particolarmente complicata dal punto di vista climatico anche nell'Olocene Superiore, lo dimostra ulteriormente un esempio da una stalagmite prelevata nella grotta di Soreq in Israele. Un confronto con il record per il Mediterraneo Orientale del $\delta^{18}\text{O}$ del foraminifero planctonico *G. ruber*, che dà informazioni sulla temperatura alla superficie del mare, è immediatamente riflessa nella composizione isotopica dell'acqua meteorica e degli speleotemi (Schilman *et al.* 2002). I periodi che nelle Alpi sono riconosciuti come freddi sono contraddistinti nelle stalagmiti di Soreq da valori di $\delta^{18}\text{O}_c$ più elevati, che indicano condizioni di aridità, mentre gli intervalli di tempo più caldi in ambito alpino corrispondono a periodi umidi nelle stalagmiti israeliane ($\delta^{18}\text{O}_c$ più negativi). Prendiamo come esempio la Piccola Ètà Glaciale a Soreq e alla Grotta di Ernesto, nelle Alpi meridionali: la stalagmite israeliana è caratterizzata da un aumento del valore del $\delta^{18}\text{O}_c$ di circa 0,55‰, mentre la stalagmite alpina mostra una diminuzione del $\delta^{18}\text{O}_c$ di circa -0,5‰ (McDermott *et al.* 1999). In sintesi, il $\delta^{18}\text{O}_c$ si comporta in modo opposto tra il Mediterraneo centro-settentrionale e quello orientale. A questo punto appare chiaro che il sistema clima in area mediterranea è estremamente complesso, per cui non possiamo ancora risalire quantitativamente e con precisione alla variabilità delle temperature dagli isotopi dell'ossigeno nelle stalagmiti dato che non conosciamo per tutto l'Olocene la variabilità regionale del $\delta^{18}\text{O}_p$ nel tempo. Nell'analizzare il significato del rapporto isotopico per gli isotopi stabili dell'ossigeno in stalagmiti italiane, si deve tenere conto anche della diversa importanza dei fenomeni di evapotraspirazione, che è maggiore in Sicilia piuttosto che nel Carso triestino.

3. ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO NELLE STALAGMITI

Il carbonio ha due isotopi stabili, il $^{12}\text{C} = 98,89\%$ e il $^{13}\text{C} = 1,11\%$. I valori del $\delta^{13}\text{C}$ sono di solito riportati relativamente allo standard VPDB. Il frazionamento isotopico teorico tra calcite e bicarbonato disciolto nell'acqua è circa 0,9‰ (misurato in laboratorio ad una temperatura di circa 25 °C), mentre il frazionamento tra aragonite e bicarbonato è 2,7‰. A parità di composizione isotopica dell'acqua, quindi, l'aragonite è arricchita in ^{13}C rispetto alla calcite (Rubinson & Clayton 1969). Il fattore di frazionamento teorico, tuttavia, raramente vale per l'aragonite che si forma in grotta, in quanto, come già accennato nelle considera-

zioni generali, molto spesso questa fase del carbonato di calcio si forma in condizioni di disequilibrio (evaporazione), con conseguente arricchimento di isotopi pesanti ^{18}O e ^{13}C dall'abito prismatico a quello aciculare.

Il carbonio disciolto nelle acque di percolazione che alimentano gli speleotemi deriva da tre fonti: biossido di carbonio atmosferico, degradazione della materia organica nella lettiera del suolo e respirazione (sia microbica che delle radici) nel suolo, dissoluzione della roccia incassante. La composizione isotopica rispetto al carbonio del carbonato ipogeo dipende da vari fattori, tra cui effetti cinetici legati alla velocità di crescita (Turner 1982), stato di saturazione della soluzione rispetto al carbonato di calcio, scambi con la fase gassosa (Richards & Dorale 2003). Il sistema è molto complicato, tuttavia la letteratura più recente dimostra che i valori del $\delta^{13}\text{C}$ della calcite degli speleotemi ($\delta^{13}\text{C}_c$) danno informazioni molto utili sui cambiamenti nella vegetazione e sull'attività del suolo (Fig. 1). I valori del $\delta^{13}\text{C}$ delle stalagmiti danno, quindi, un *record* di cambiamenti ambientali controllati dal clima.

Nelle zone semiaride del Mediterraneo o nel *Midwest* degli Stati Uniti i valori del $\delta^{13}\text{C}$ della calcite di grotta riflettono la diversa percentuale di piante di tipo C3, cioè piante ad alto fusto e alcune erbe, e di tipo C4, quali cactus, succulente, erbe di climi aridi tipo steppa o prateria (Bar-Matthews *et al.* 1997; Ehleringer *et al.* 1997; Baker 1998). Dalla decomposizione di una vegetazione interamente di tipo C3, il $\delta^{13}\text{C}$ dell'acqua è -26‰ e il $\delta^{13}\text{C}$ della calcite è -11,8‰. Dalla decomposizione di una vegetazione di tipo C4, il $\delta^{13}\text{C}$ dell'acqua è -13‰ e il $\delta^{13}\text{C}_c$ è +1,8‰. Quindi, uno spostamento del $\delta^{13}\text{C}_c$ verso valori più elevati indicherebbe un aumento in percentuale della vegetazione C4, corrispondente all'inaridimento del clima e a un aumento delle temperature medie annue (Fig. 2).

Nelle zone che hanno clima più umido, quali il Mediterraneo centrale, le regioni alpine o atlantiche, si esclude la presenza di C4 per l'Olocene (Korner *et al.* 1991; McDermott *et al.* 1999). Variazioni di $\delta^{13}\text{C}$ negli speleotemi, quindi, dovrebbero riflettere: 1) frazionamento cinetico e condizioni di disequilibrio tra la fase gassosa e acquosa; 2) attività del suolo legata a temperatura e piovosità; 3) scambi con l'atmosfera o fenomeni di ventilazione; 4) modificazioni di natura antropica. Baker *et al.* (1997) interpretarono uno spostamento del $\delta^{13}\text{C}_c$ da -14 a -6‰ in stalagmiti inglesi come indicativo di un tempo di residenza molto breve dell'acqua nel suolo, per cui gran parte del segnale isotopico del biossido di carbonio disciolto era ancora ereditato dall'atmosfera (che ha un valore del ^{13}C più positivo rispetto a quello del biossido di carbonio prodotto nel suolo). Baker *et al.* (1997) ipotizzarono anche fattori cinetici e degassamento *en-route*. Questi due fenomeni, tuttavia,

possono essere riconosciuti studiando più stalagmiti di una stessa grotta. Genty *et al.* (2003) suggeriscono per una stalagmite proveniente dalla grotta di Villars (vicino alla costa atlantica della Francia) che variazioni secolari nel $\delta^{13}\text{C}_c$ siano controllate principalmente dalla quantità di biossido di carbonio (CO_2) biogenico disciolto nell'acqua di percolazione, che è legato alla rapidità con cui i micro-organismi decompongono la materia organica della lettiera la quale, a sua volta, dipende dalla temperatura (in condizioni di umidità del suolo relativamente costante nel tempo). Ci sarebbe una relazione tra innalzamento delle temperature, maggiore attività batterica nel suolo, e aumento del CO_2 biogenico con conseguente impoverimento nella concentrazione dell'isotopo più pesante, che risulta in valori più bassi del $\delta^{13}\text{C}_c$. L'arricchimento in ^{13}C , invece, indicherebbe condizioni sempre più fredde e la diminuzione dell'attività del suolo. A supporto di questa ipotesi c'è il progressivo arricchimento del $^{13}\text{C}_c$ nella stalagmite di Villars in corrispondenza di *hiatus* nella

crescita dello speleotema coincidenti con fasi fredde. Frappier *et al.* (2002) interpretano anche le variazioni stagionali dei valori del $\delta^{13}\text{C}_c$ in una stalagmite del Belize come legate a cambiamenti nella velocità della attività del suolo. Gli Autori, inoltre, indicano che, in un ecosistema tropicale, il riciclaggio del biossido di carbonio è molto importante, e, quindi, il $\delta^{13}\text{C}_c$ sarebbe strettamente legato al ciclo del carbonio in regioni dominate dal fenomeno climatico noto come El Niño Southern Oscillation (ENSO).

Recentemente, Frisia *et al.* (2003) hanno notato in stalagmiti della Grotta di Ernesto un legame tra crescita annuale delle stalagmiti, temperatura, $\delta^{13}\text{C}_c$ e variabilità solare. Inverni miti, quando il suolo gela per brevi periodi di tempo o non gela affatto, corrispondono a un aumento della velocità di crescita e a valori più impoveriti in ^{13}C del $\delta^{13}\text{C}_c$. Durante minimi dell'attività solare, gli inverni sono più freddi, il suolo gela a lungo, la crescita è rallentata o assente e il $\delta^{13}\text{C}_c$ si arricchisce (aumenta il valore). Questa correlazione sembrerebbe

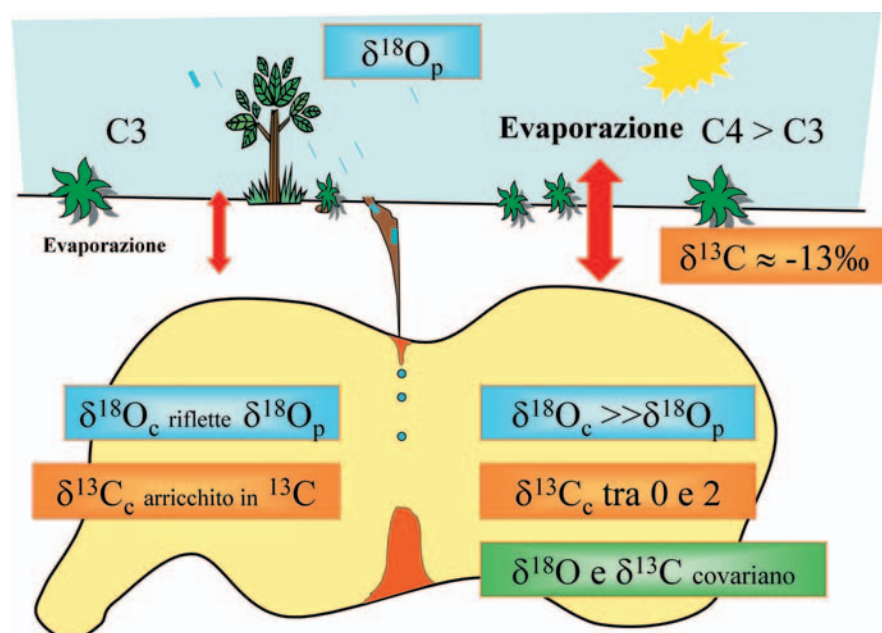


Fig. 2 - Schema molto semplificato dei fenomeni climatici che influenzano la composizione isotopica delle stalagmiti in contesti climatici semi-aridi o aridi, caratterizzati da una stagione piovosa. Nella parte a sinistra del riquadro è riportata una situazione "monsonica", in cui il segnale $\delta^{18}\text{O}$ della calcite è praticamente determinato da quello delle piogge. Si è ipotizzato che la vegetazione al di sopra della grotta sia di tipo C3. In un clima caratterizzato da forte contrasto stagionale, ci si aspetta fenomeni di evaporazione al suolo durante la stagione secca. Per cui il $\delta^{13}\text{C}$ della calcite sarà un po' più arricchito in ^{13}C rispetto alla sua controparte in clima con illimitata disponibilità di acqua. Nella parte destra del riquadro siamo in clima decisamente più arido. La vegetazione è dominata da piante C4. Il segnale del $\delta^{13}\text{C}$ sarà, quindi, molto più positivo (cioè arricchito in ^{13}C) rispetto alle situazioni illustrate sulla sinistra della figura 2 e nella figura 1. Inoltre, ci si aspetta fenomeni di evaporazione molto intensa e, quindi, possibile covarianza di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ verso valori più positivi (arricchimento negli isotopi pesanti). Anche per lo scenario illustrato in questa figura, si ricorda che è una semplificazione di un quadro molto complesso.

Fig. 2 - Simple scheme illustrating climate factors that influence the stable isotope composition of cave calcite under semi-arid to arid settings. To the left: monsoonal system. The $\delta^{18}\text{O}$ values of cave calcite are determined by the $\delta^{18}\text{O}$ of rainfall. The vegetation above the cave is an hypothetical C3 association. Because of possible evapotranspiration in the soil, or previous precipitation, the $\delta^{13}\text{C}$ may be enriched with respect to the case illustrated on the left side of figure 1. To the right: arid setting, with C4 plants. The $\delta^{13}\text{C}$ is heavier than in the cases illustrated in figure 1 and on the left side of figure 2.

corroborare l'ipotesi che l'attività di respirazione e di degradazione batterica nel suolo è, in condizioni di costante disponibilità d'acqua, uno dei fattori di controllo principali sul valore del $\delta^{13}\text{C}_c$ degli speleotemi. Inoltre, se le condizioni di aridità perdurano ci può essere evaporazione. Entrambi i fenomeni risultano in uno spostamento del $\delta^{13}\text{C}$ verso valori più elevati, che non sono necessariamente legati alla presenza di piante di tipo C4 (Fig. 2). Altri fenomeni che conducono a un arricchimento in ^{13}C nella calcite di grotta è il degassamento *in situ* (Gonzalez & Lohmann 1987), ad opera, ad esempio, di correnti d'aria, o dovuto a un rallentamento della velocità di percolazione, o la sostituzione di aragonite da parte della calcite. Per quanto riguarda fenomeni di disequilibrio isotopico legati alla cinetica, sono in corso esperimenti di laboratorio presso il gruppo di Heidelberg, che indicano in fase preliminare che effetti cinetici possono essere più comuni di quanto si ritenga allo stato attuale delle conoscenze (E. Widner, comunicazione personale, 2003).

4. CONCLUSIONI

Il breve riassunto presentato sullo stato dell'arte relativo allo studio degli isotopi stabili negli speleotemi dà le seguenti indicazioni conclusive.

1. Per ogni regione e per ogni grotta esistono condizioni locali che influenzano i valori isotopici della calcite degli speleotemi. Quindi le stalagmiti analizzate devono essere calibrate studiando le relazioni che intercorrono tra fattori ambientali e climatici attuali, chimica delle acque di percolazione, chimica del carbonato di calcio in formazione.
2. I rapporti isotopici nei carbonati di grotta possono rispondere a fattori climatici diversi a seconda della scala temporale. Ad esempio, gli isotopi dell'ossigeno sono correlabili con la temperatura a scala secolare, ma a scala annuale riflettono il segnale isotopico delle precipitazioni.
3. La corretta interpretazione del $\delta^{18}\text{O}_c$ a scala annuale richiede la conoscenza del segnale isotopico delle precipitazioni che hanno maggiore importanza nell'area studiata, che è legata alla provenienza dei fronti nuvolosi. Spesso la composizione isotopica delle precipitazioni del passato è ignota, e, quindi, non si possono ottenere informazioni quantitative dal dato proxy $\delta^{18}\text{O}_c$ degli speleotemi. Solo confrontando vari dati proxy e cercando di ricavare il $\delta^{18}\text{O}_p$ per il passato da altri archivi possiamo sperare di quantificare variazioni di temperatura o riconoscere senza equivoci spostamenti nella circolazione regionale.
4. Gli isotopi del carbonio negli speleotemi sono un ottimo dato proxy di tipo ambientale, che permet-

te di risalire alla variabilità dell'attività del suolo in relazione a cambiamenti climatici. Tuttavia, bisogna tenere conto di altri fattori possibili, tra cui fattori cinetici. È consigliabile, perciò, studiare più stalagmiti in una stessa grotta.

5. Cambiamenti di fase mineralogica possono alterare il segnale isotopico degli speleotemi. Una corretta interpretazione del segnale geochimico deve essere, quindi, sempre supportata dallo studio petrografico e mineralogico.

RINGRAZIAMENTI

Ricerca eseguita nell'ambito del programma COFIN 2000 - Ricostruzione dell'evoluzione climatica e ambientale ad alta risoluzione da concrezioni di grotta lungo una traversa N-S in Italia con particolare riferimento all'intervallo "Tardiglaciale-Attuale".

BIBLIOGRAFIA

- Bar-Matthews M., Ayalon A. & Kaufman A., 1997 - Late Quaternary palaeoclimate in the Eastern Mediterranean region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research*, 47: 155-168.
- Baker A., Ito E., Smart P.L. & McEwan R., 1997 - Elevated ^{13}C in speleothem and implications for paleovegetation studies. *Chemical Geology*, 136: 263-270.
- Baker R.G., Gonzalez L.A., Raymo M., Bettis E.A., Reagan M.K. & Dorale J.A., 1998 - Comparison of multiple proxy records of Holocene environments in Midwestern USA. *Geology*, 26: 1131-1134.
- Borsato A., Frisia S., Jones B. & Van der Borg K., 2000 - Calcite Moonmilk: Crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps. *Journal of Sedimentary Research*, 70: 1171-1182.
- Dorale J.A., González L.A., Reagan M.K., Pickett D.A., Murrell M.T. & Baker R.G., 1992 - A high resolution record of Holocene climate change in speleothem calcite from Cold Water Cave, Northeast Iowa. *Science*, 258: 1626-1630.
- Ehleringer J.R., Cerling T.E., & Helliker B.R., 1997 - C_4 photosynthesis, atmospheric CO_2 and Climate. *Oecologia*, 112: 285-299.
- Fleitmann D., Burns S., Mudelsee M., Neff U., Kramers J., Mangini A. & Matter A., 2003 - Holocene forcing of the Indian Monsoon Recorded in a Stalagmite from Southern Oman. *Science*, 300: 1737-1739.
- Frappier A., Sahagian D., Gonzalez L. A. & Carpenter S.J., 2002 - El Nino Events Recorded by Stalagmite Carbon Isotopes. *Science*, 298: 565.
- Fricke H.C. & O'Neil J.R., 1999 - The correlation between $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ Ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over

- geologic time. *Earth and Planetary Science Letters*, 170: 181-196.
- Friedmann G. & O'Neil J.R. 1977 - Compilation of stable isotope fractionation factors of geological interest. *Geol. Survey Professional Paper*, 440-KK: 12 pp.
- Frisia S., Borsato A., Fairchild I.J. & McDermott F., 2000 - Calcite fabrics, Growth mechanisms, and Environments of formation in Speleothems from the Italian Alps and Southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research*, 70: 1183-1196.
- Frisia S., Borsato A., McDermott F., Spiro B., Fairchild I., Longinelli A., Selmo E., Pedrotti A., Dalmeri G., Lanzinger M. & Van Der Borg K., 2002 - Fluttuazioni climatiche avvenute nelle Alpi nel corso dell'Olocene ricostruite da concrezioni di grotta. In: *Atti del convegno "Preistoria e Protostoria del Trentino Alto Adige/ Südtirol in ricordo di Bernardino Bagolini"*, Trento, 21-24 ottobre, 1997. Istituto Italiano di Preistoria e Protostoria, Firenze, 1: 161-172.
- Frisia S., Borsato A., Preto N. & McDermott F., 2003 - Late Holocene annual growth in three Alpine stalagmites records the influence of solar activity and the North Atlantic Oscillation on winter climate. *Earth and Planetary Science Letters*, 216: 411-424.
- Genty D., Blamart D., Ouahdi R., Gilmour M., Jouzel J. & Van-Exter S., 2003 - Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature*, 241: 833-837.
- Gonzalez L. & Lohmann K.C., 1987 - Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico. In: James N.P. & Choquette P.W. (eds), *Paleokarst*. Springer, Verlag - New York: 81-101.
- Grossman E.L., 1984 - Carbon isotopic fractionation in live benthic foraminifera - comparison with inorganic precipitate studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1505-1512.
- Grossman E.L. & Ku, T.-L., 1986 - Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology*, 59: 59-74.
- Hays P.D. & Grossman E.L., 1991 - Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental palaeoclimate. *Geology*, 19: 441-444.
- Körner Ch., Farquhar G.D. & Wong S.C., 1991 - Carbon isotope discrimination by plants follows latitudinal and altitudinal trends. *Oecologia*, 88: 30-40
- Lauritzen S.E., 1995 - High resolution paleotemperature proxy record for the last interglaciation based on Norwegian speleothems. *Quaternary Research*, 43: 133-146.
- Lauritzen S.E. & Lundberg J., 1999 - Calibration of the speleothem delta function: an absolute temperature record for the Holocene in Northern Norway. *The Holocene*, 9: 659-669.
- Longinelli A. & Nuti S., 1973 - Revised phosphate-water isotopic temperature scale. *Earth and Planetary Science Letters*, 9: 373-376.
- Morse J.W. & Mackenzie T., 1990 - *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier, Amsterdam.
- McDermott F., Frisia S., Huang Y., Longinelli A., Spiro B., Heaton T.H.E., Hawkesworth C.J., Borsato A., Keppens E., Fairchild I.J., van der Borg K., Verheyden S. & Selmo E., 1999 - Olocene climate variability in Europe: evidence from $\delta^{18}\text{O}$, textural and extension-rate variations in three speleothems. *Quaternary Science Review*, 18: 1021-1038.
- McDermott F., Matthey D.P. & Hawkesworth C.J., 2001 - Centennial scale Holocene climate variability revealed by a high resolution speleothem $\delta^{18}\text{O}$ record from SW Ireland. *Science*, 294: 1328-1331.
- Müller W., Fricke H., Halliday A.N., McCulloch M.T. & Wartho J.-A., 2003 - Origin and migration of the Alpine Ice Man. *Science*, 302: 862-866.
- Neff U., Burns S.J., Mangini A., Mudelsee M., Fleitmann D. & Matter A., 2001 - Strong coherence between solar variability and the monsoon in Oman between 9 and 6 kyr ago. *Nature*, 411: 290-293.
- Paulsen D.E., Li H.C. & Ku T.L., 2003 - Climate variability in central China over the last 1270 years revealed by high resolution stalagmite records. *Quaternary Science Review*, 22: 691-701.
- Richards D.A. & Dorale J.A., 2003 - Uranium-series Chronology and Environmental Application of Speleothems. In: Bourdon B. Henderson G.M., Lundstrom C.C. & Turner S.P. (eds), *Uranium-Series Geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52: 407-460.
- Rozanski K., Araguas-Araguas L. & Gonfiantini R., 1993 - Isotope patterns in modern global precipitation. In: Swart P.K. et al. (eds), *Climate change in the Continental Isotopic Records*. American Geophysical Union Monograph, Washington, 78: 1-36.
- Rubinson M. & Clayton R.N., 1969 - Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 997-1002.
- Schilman B., Ayalon A., Bar-Matthews M., Kagan E.J. & Almogi-Labin A., 2002 - Sea-land paleoclimate correlation in the Eastern Mediterranean region during the Late Holocene. *Israel Journal of Earth Sciences*, 51: 181-190.
- Tarutani T., Clayton R.N. & Mayeda T.K., 1969 - The effects of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonates and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 987-996.
- Turner J.V., 1982 - Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1183-1191.
- Wang Y.J., Cheng H., Edwards R.L., An Z.S., Wu J.Y., Shen C.C. & Dorale J.A., 2001 - A high resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 294: 2345-2348.
- Williams P.W., Marshall A., Ford D.C. & Jenkinson A.V., 1999 - Palaeoclimatic interpretation of stable isotope data from Holocene speleothems of the Waitomo district, North Island, New Zealand. *The Holocene*, 9: 649-657.