

5.2. ISOTOPOS ESTABLES DEL OXIGENO Y PALEOTEMPERATURAS

JORGE FERNANDEZ (1), HECTOR O. PANARELLO (2), SUSANA VALENCIO (2)

1. INTRODUCCION

En materiales carbonáticos orgánicos es posible medir las relaciones isotópicas del oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), que en un sistema biológico en equilibrio están relacionadas de manera directa con la temperatura ambiental existente en el momento de producirse su fraccionamiento por organismos, pudiendo así utilizarse como indicadores paleoambientales (Stuiver 1970; Fritz 1983; Fritz *et al.* 1975; Fritz y Poplawski 1974; Magaritz y Heller 1980; Magaritz *et al.* 1981; Magaritz y Daufman 1983). Si se cuenta con una columna estratigráfica de extensión razonable, en la que tales materiales se encuentren interestratificados, y si además la columna está cronológicamente acotada mediante el ^{14}C , es posible obtener curvas de paleotemperatura isotópicamente derivada, correspondientes al intervalo cronoestratigráfico involucrado. La medición de las relaciones entre los isótopos estables del carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), importante indicador de bioactividad presente en el mismo carbonato, permite controlar la corrección de los valores obtenidos para el oxígeno, a la vez que proporciona valiosa información complementaria.

Para la medición de los isótopos estables mencionados, ha sido posible emplear desechos de alimentación humana prove-

(1) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas, CONICET, e Instituto Nacional de Antropología.

(2) Instituto de Geocronología y Geología Isotópica, INGEIS.

nientes de la cueva de Haichol, consistentes en valvas de un pelecípodo de agua dulce (*Diplodon*), y cáscaras de huevo de avestruz petizo o choiquè (*Pterocnemia*), con lo que así se hallan representados valores de temperatura correspondientes a dos ambientes continentales, el fluvial y el terrestre.

El objetivo de esta aplicación de isótopos ambientales a la arqueología, consiste en llegar a establecer si las causas de la aparente interrupción de la ocupación humana prehistórica de la cueva en lapsos sucesivos, representados gráficamente en la figura 13, guardan algún tipo de relación con parámetros ambientales térmicos y, en tal caso, si las ocupaciones y desocupaciones sucesivas indican cierto tipo de conexión con ascensos o descensos de temperatura.

Si bien la información paleotérmica derivada a través de los isótopos se ha obtenido en materiales de desechos introducidos por el hombre, y en consecuencia pueden ser considerados como pertenecientes a intervalos en que la cueva se encontró habitada, se interpreta que los valores isotópicos también señalarán la tendencia seguida por la temperatura durante el prelude de los episodios de desocupación.

2. MATERIALES Y METODOS

A partir de aproximadamente 5000 años A.P. ingresan a la estratigrafía de Haichol materiales anteriormente muy poco difundidos o inexistentes, entre los que destacan las valvas de un molusco, la almejita fluvial (*Diplodon patagonicus*). A partir de ca. 2500 A.P. fueron introducidos huevos del ñandú petizo o choique (*Pterocnemia pennata pennata*), de los que han subsistido fragmentos de las cáscaras. Ambos restos son de composición química idéntica -carbonato de calcio, CO_3Ca -, aunque por pertenecer a sistemas cristalinos diferentes constituyen especies minerales distintas, denominadas calcita y aragonita. Uno de estos carbonatos biogénicos se ha formado en ambiente terrestre, el otro corresponde al ambiente fluvial, y en los dos, con fines de reconstrucción paleoambiental, es posible la medición de isótopos estables (^{18}O y ^{13}C), presentes en la constitución del carbonato.

No toda la secuencia cronoestratigráfica de Haichol cuenta con ambos carbonatos y menos con la indispensable asociación a fechados radiocarbónicos. Asociaciones conjuntas de los dos materiales analizables, dentro de la misma unidad cuadrangular y en conexión solidaria con dataciones, sólo se presentan en contados casos. Las muestras de valvas y cáscaras de huevo analizadas provienen de una cuadrícula, 12A1, con evidencias mínimas de turbación postdeposicional. Fueron obtenidas de una columna sedimentaria de 130 cm de profundidad y a

intervalos de muestreo de 20 cm. Se infiere que los 20 cm iniciales de esta columna, a juzgar por su contenido faunístico alóctono (*Capra*), involucran correspondientes a los siglos XVIII. La columna cuenta, en distintos tramos de su desarrollo (figura 15), con dos dataciones radiocarbónicas: 1390 ± 100 , a 80-90 cm, y 2380 ± 100 años A.P. a 110-120 cm de profundidad, respectivamente.

La profundidad máxima a la cual, dentro de esta cuadrícula, alcanzaban las valvas de molusco, era de 100 cm, de manera que con las mediciones provenientes de esta columna cuadrícula de 130 cm de potencia, y 2380 ± 100 años A.P. de desarrollo cronológico, solamente era posible abarcar dos de los supuestos intervalos de desocupación detectados.

Con el fin de extender los registros también a la tercera desocupación supuesta, se incluyeron en el perfil analizado dos muestras de valvas de la vecina cuadrícula 12A2, donde alcanzan una profundidad de 160-170 cm y se encuentran en conexión directa con la datación de 4360 ± 115 años A.P. Conviene tener presente que, aunque los resultados de su análisis se encuentran unificados en el gráfico de la figura 15, que los representa, se encuentran desplazadas 1 m, lateralmente, con respecto a la columna cronoestratigráfica principal de 12A1.

El objetivo de nuestro trabajo requiere iniciarlo con la certeza de que los materiales arqueológicos a analizar reflejarán verazmente los siguientes aspectos:

1. Que las muestras de carbonato biogénico se encuentren en correspondencia estratigráfica con el carbón antrópico que proporciona la base de comparación. El desplazamiento que ambos pudieran haber sufrido durante el proceso tafonómico afectará, obviamente, la exactitud de la curva de paleotemperatura que se obtenga.

2. Que la composición químico-mineralógica de los materiales no haya sido afectada o alterada. El ambiente espélico de Haichol ha resultado ideal para la buena conservación de los materiales a investigar isotópicamente. Observados al microscopio electrónico con la magnificación requerida, los cortes radiales de cáscara de huevo de choique de procedencia arqueológica (figura 16, B; 17, A-B) no difieren en sus detalles estructurales y cristalográficos con sus similares de cáscara fresca observados comparativamente. Mediante análisis por difracción de rayos-X se ha comprobado que también es la misma su composición mineralógica. En las aludidas ilustraciones se observa la cutícula, ubicada en la superficie externa de la cáscara, en la que asoman numerosos poros que permiten el intercambio gaseoso con el interior del huevo; la capa interna constituida por calcita en forma de cristales columnares, que contienen la matriz orgánica, un mucopolisacárido; las prominencias mamilarias, a las que se encuentra anclada la membrana que reviste la cara interna. Cada una de estas mamilas corresponde a la

terminación de un cristal columnar de calcita, y entre los cristales existen poros que comunican el interior del huevo con el ambiente, posibilitando su oxigenación (Tyler 1969; Taylor 1970; Simkiss y Tyler 1957; Tyler y Simkiss 1959).

La almejita de valvas nacaradas, *Diplodon patagonicus*, habita en los ríos Agrío y Neuquén, cuyas aguas, si bien portadoras de carbonatos disueltos como todas las ríos, no los contienen al punto de que puedan considerarse aguas duras. El estado de integridad composicional y perfecta conservación de la estructura cristalina de la aragonita en sus valvas, fué confirmado mediante observación con microscopio electrónico (figura 16, A), y su constitución mineralógica controlada por difracción de rayos-X.

3. Que los intercambios isotópicos producidos entre el organismo animal y el ambiente se hayan verificado en condiciones de equilibrio mutuo, y que su registro se haya conservado intacto durante el proceso diagenético sufrido. El cumplimiento de este requisito obliga a considerar de qué fuentes naturales, y a través de qué procesos bioquímicos, los animales se abastecen del carbonato de calcio requerido por su organismo. Uno de los materiales investigados, la cáscara de huevo, no ha sido anteriormente considerado en su papel de potencial indicador paleotérmico, y esta circunstancia demanda una evaluación cuidadosa.

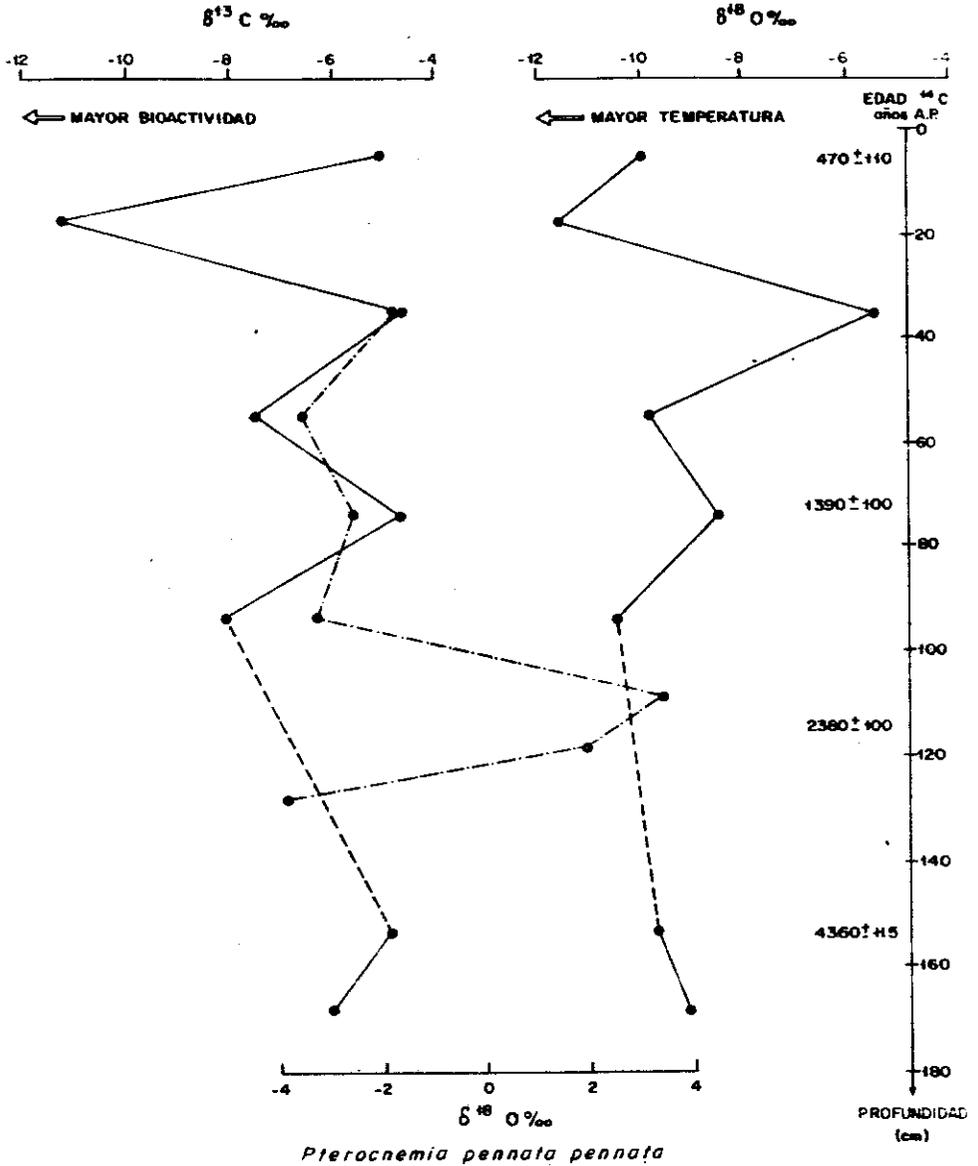
La fuente natural en la que los moluscos obtienen el carbonato de calcio que constituye el 97% de su concha, ha sido un aspecto muy debatido durante los últimos 25 años por causa de la irrealidad que introducen en la medición de los isótopos radioactivos. Heller y Magaritz (1983), Magaritz y Heller (1980) y Magaritz y Kaufman (1983), estiman que los caracoles terrestres toman el calcio, el carbono y el oxígeno que entran en su constitución, de los alimentos que ingieren, del suelo que a veces comen y del agua que beben o absorben a través de la piel, pero consideran válidas las mediciones de ^{18}O sobre sus valvas, como indicadores de las migraciones operadas en los paleoambientes desérticos de Israel. Fritz y Poplawski (1974), por otra parte, comprobaron que el ^{13}C de la concha de los moluscos de agua dulce está controlado primariamente por el carbono inorgánico disuelto en el agua en que viven, y consideran demostrada la utilidad de la medición del ^{18}O en moluscos de agua dulce con fines de reconstrucción paleoambiental.

La fuente de procedencia del carbonato que entra en la composición de la cáscara de huevo con 95%, y el mecanismo biológico mediante el cual las aves pueden fijarlo en torno a las membranas, produciendo el consiguiente fraccionamiento isotópico, requiere algunas explicaciones de la reproducción aviaria en general, las que por extensión se consideran válidas para el caso del choique.

La cáscara de huevo está constituida por una matriz orgánica, un mucopolisacárido, en torno al cual se van ligando los iones calcio y los iones carbonato que constituyen los cristales de calcita. Resulta fundamental adquirir alguna noción de los mecanismos fisiológicos a través de los cuales estas materias primas son conducidas al oviducto en el momento preciso para constituir la cáscara. Durante la gestación, los mamíferos remueven calcio directamente de sus huesos, pero las aves, tal vez como consecuencia de su adaptación al vuelo, se han adecuado a un proceso en el que el calcio sigue un metabolismo. Cuando el "útero" aviario se encuentra segregando los componentes de la cáscara, se produce una intensa destrucción de hueso medular (ostéolisis). Esta fuente lábil de calcio es tomada por el torrente sanguíneo y conducida al oviducto, donde precipita en torno a la matriz orgánica antes aludida (Simkiss 1961; Taylor, 1970). El metabolismo del calcio en las aves se encuentra satisfactoriamente explicado, si bien no tiene una relación estrecha con nuestro problema. Sí la tienen, en cambio, los restantes participantes en el proceso de calcificación de la cáscara, el carbono y el oxígeno, cuyo mecanismo es más complejo y, lamentablemente, menos conocido. Las teorías que procuran explicar la formación de los iones carbonato destacan la función de una enzima, la anhidrasa carbónica, que se encuentra en elevadas concentraciones en las paredes del "útero" durante la ovoposición (TAYLOR 1970; TAYLOR y STRIEGER 1965). Se admite que, por influencia de la anhidrasa carbónica, el ácido carbónico es continuamente deshidratado, formándose gas dióxido de carbono, y que los iones carbonato difunden o son bombeados a través de las paredes del "útero", donde se unen a los iones calcio para formar el reticulado de los cristales en crecimiento de calcita de la cáscara (TAYLOR 1970; SIMKISS 1961; LONG *et al.* 1983). La evidencia que apoya la relación íntima existente entre la anhidrasa carbónica y la formación de la cáscara, es que ciertas drogas inhibitorias de la formación de la enzima, como la sulfamida, inhiben también la formación de la cáscara del huevo (TAYLOR 1970).

De acuerdo a STURKIE y MUELLER (1976), el proceso de formación del carbonato que entra en la constitución de la cáscara del huevo de las aves, involucra las siguientes etapas: 1) formación de CO_2 de origen metabólico a partir de materia orgánica catabolizada (alimentos) y el O_2 atmosférico. El ^{13}C , por lo tanto, reflejaría la dieta del animal (VON SCHRINDING *et al.* 1982), en tanto que la composición isotópica del O de este CO_2 no tendría relación con la temperatura ambiental, dado que no estaría regida por factores climáticos. 2) Formación de HCO_3^- a partir de la hidratación de este CO_2 por medio de la enzima anhidrasa carbónica. El agua interviniente en la reacción pertenece a los fluidos corporales y debe estar en equilibrio con el agua ingerida en forma directa por el animal, o con los

Diplodon patagonicus



— *Diplodon patagonicus*
 - - - *Pterocnemis pennata pennata*

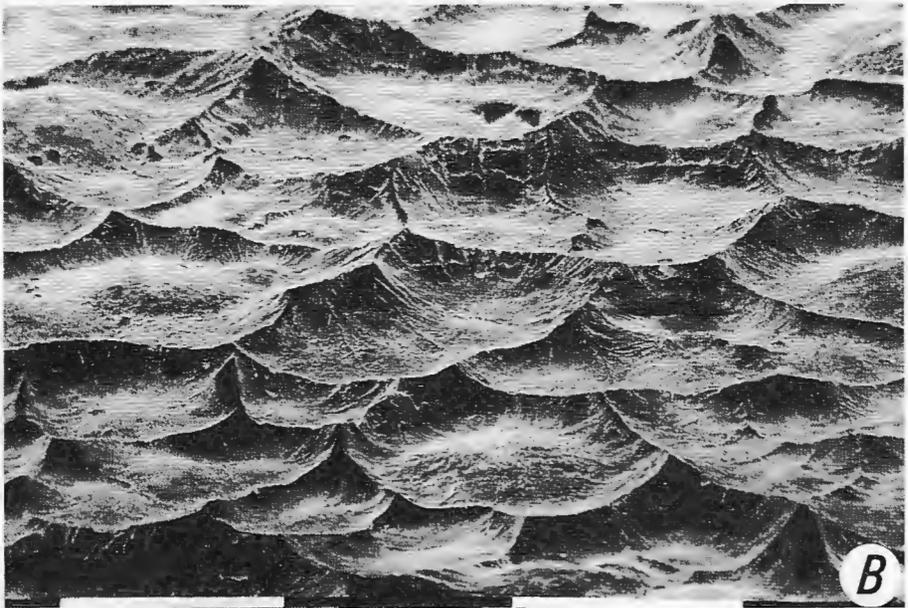
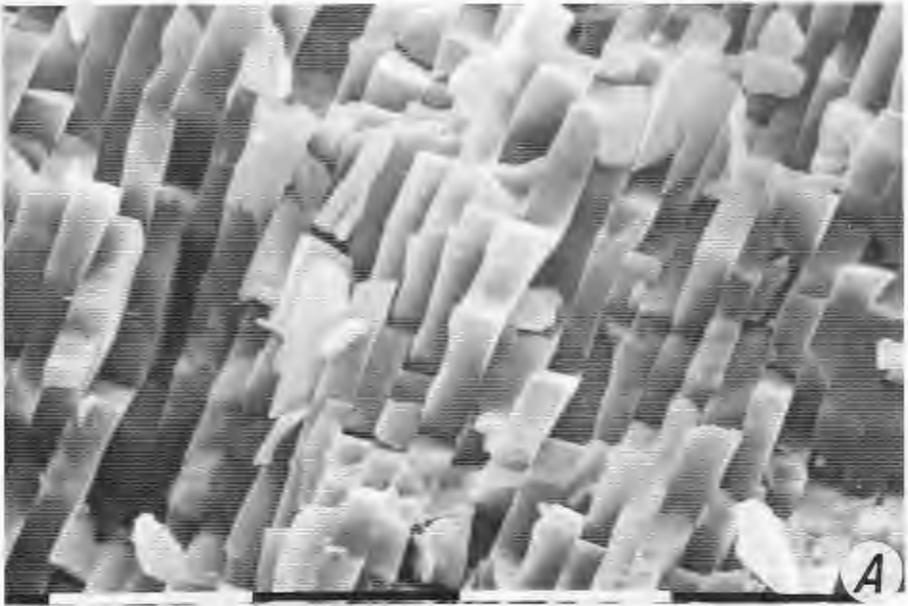


Figura 16. A, valvas de *Diplodon patagonicus*, sección transversal, 2500 X (MEB). Cristales de aragonita. B, cáscara de huevo arqueológica de *Pterocnemia pennata*. Cara interna, 274 X (MEB). Detalle de las prominencias mamillares.

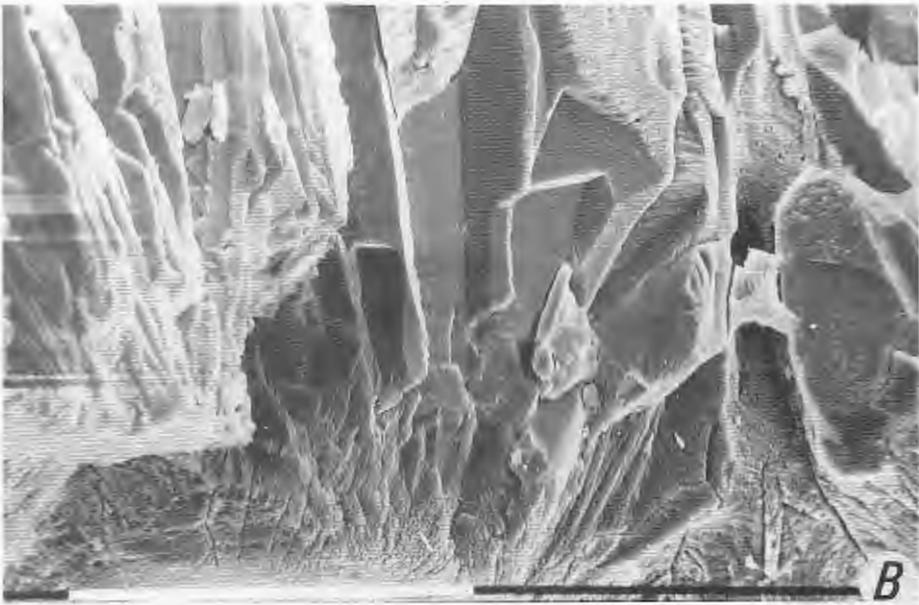
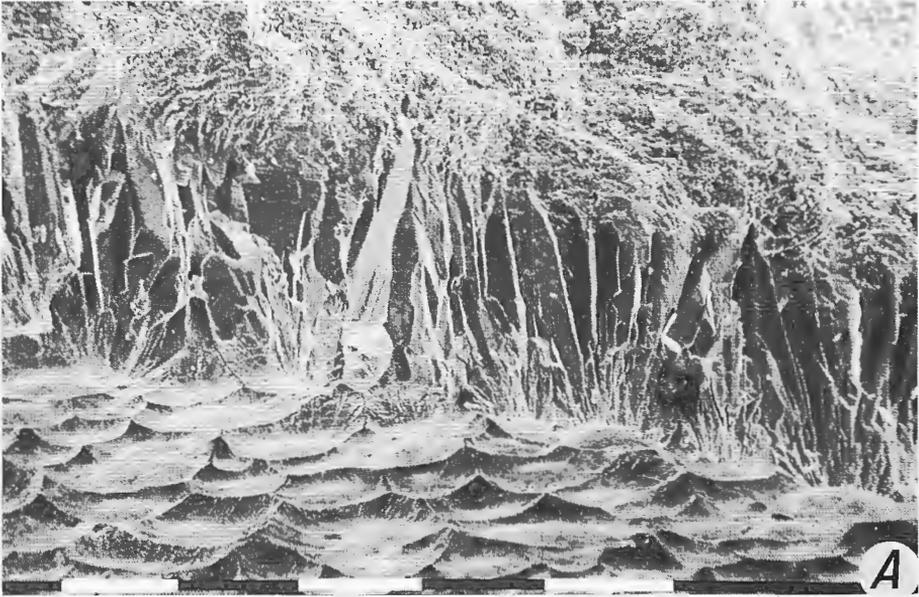


Figura 17. Cáscara de huevo arqueológica, de *Pterocnemia pennata*. A, corte radial, vista desde la cara interna, 143 X (MEB). B, corte radial, detalle de los cristales columnares de calcita, 482 X (MEB).

alimentos, y por lo tanto relacionada con el agua meteórica local (POLINSBEE *et al.* 1970). Obsérvese que la reacción: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}^+$, sólo 1/3 del O del bicarbonato proviene del agua y posee, por lo tanto, relación con la temperatura, por lo que se estima que la señal térmica de la cáscara de huevo podría estar atenuada en comparación, por ejemplo, con el de las valvas de pelecípodo, en las que todo el O del CO_3 interviene en el equilibrio.

Las muestras arqueológicas analizadas estaban constituídas por un único fragmento de valva o de cáscara de huevo de peso variable entre 1 y 5 g, lo que asegura haber pertenecido a un espécimen único. Su inspección con lupa permitió descartar fragmentos que tuviesen alteraciones. Primeramente fueron limpiadas con ultrasonido y en seguida tratadas con solución 2% de ácido clorhídrico, hasta la destrucción de aproximadamente 10% de las superficies, después lavadas repetidamente con agua destilada hasta neutralidad, y secadas.

Para la medición de las razones entre isótopos estables, las muestras fueron molidas a un tamaño menor que 100 mallas. El material molido fué calentado a 350°C en vacío para destruir la materia orgánica contenida. 30 mg de la muestra se hicieron reaccionar a 25°C con 2 ml de ácido fosfórico concentrado. El CO_2 formado se purificó criogénicamente y fué transferido a un espectrómetro de masas Micromass 602-D, tipo McKinney, usando mármol de Carrara como muestra de referencia. Los resultados son expresados como valores δ definidos como sigue:

$$\delta = \left[\frac{R_S}{R_{ST}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

Donde $\delta = \delta^{13}\text{C}$ o $\delta^{18}\text{O}$ (desviaciones isotópicas en ‰)

R = $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ o $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (razones isotópicas respectivas)

S = muestra

ST = estándar

El estándar usado para el ^{18}O y el ^{13}C es PDB. El error estándar en la determinación es 0,1‰. El gráfico de la figura 15 muestra las mediciones isotópicas de Haichol.

3. RESULTADOS

Dado que los materiales investigados como indicadores de tendencia térmica fueron ingresados a la cueva por el hombre, los valores de temperatura isotópicamente derivada reflejarán

las condiciones correspondientes a los intervalos de ocupación aunque, cabe presumirlo, también mostrarán la tendencia insinuada por las curvas hasta poco antes de producirse los de desocupación.

Si estos planteos se confirmasen por vía analítica, sería posible precisar el significado de los episodios de ocupación/desocupación, que hasta ahora resulta ambiguo, porque tanto podrían implicar situaciones catastróficas, durante cuyo transcurso el hombre evitó instalarse al pie de los Andes, como períodos climáticos tan benignos que hicieron totalmente innecesario el guarecimiento en cuevas.

En la figura 15 se ha graficado la composición isotópica $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de las valvas de *Diplodon* halladas en los diferentes niveles, *versus* la profundidad relativa. En los estratos donde no se halló *Diplodon* se graficó la composición isotópica de la cáscara de huevo que, como puede verse en las zonas de superposición, sigue evolución paralela al *Diplodon*, aunque algo más amortiguada, por lo que existe evidencia de que puede usarse como indicador de temperatura relativa.

Como se puede apreciar, las máximas en temperatura (valores $\delta^{18}\text{O}$ más negativos), coinciden con máximas de la actividad biológica del tramo de colección de los moluscos (valores más negativos del $\delta^{13}\text{C}$), reforzando la idea de que las variaciones en la composición isotópica del oxígeno se debe sólo al efecto térmico y no a otros fenómenos, como la evaporación, de mayor influencia en cuencas cerradas.

En el gráfico se puede ver también que los lapsos con fechado ^{14}C sobre carbón vegetal antrópico coinciden con mínimas de temperatura, lo que sugiere que la ocupación se realizaba sólo cuando las condiciones climáticas eran más adversas, mientras que en los períodos cálidos no se ocupaba el refugio.

El último punto, que revela una evolución inversa del ^{13}C y del ^{18}O , puede representar el enriquecimiento del agua por evaporación debido a las características anostomosadas de los ríos considerados durante ciertos períodos del año.

4. CONCLUSIONES

La aceptable correlación entre los datos provenientes de dos materiales distintos -uno de ellos, no investigado con anterioridad- ratifica la aplicabilidad de las mediciones isotópicas a problemas arqueológicos en los que la reconstrucción de las variantes ambientales constituyan una necesidad fundamental. Es preciso tener en cuenta, sin embargo que este primer ensayo para derivar por su intermedio las condiciones ambientales prehistóricas, puede y debe ser refinado para extraer información más precisa y en mayor cantidad.

El cuadro reconstruido indica con claridad que en el pie cordillerano de la región central del Neuquén se han producido significativas variaciones térmicas y de bioactividad durante el lapso comprendido aproximadamente entre 4300 y 300 años A.P.

Por falta de material isotópicamente mensurable, o por haber sido irregular su distribución en la secuencia sedimentaria considerada, la porción inferior de la curva carece de la resolución deseable, siendo la información rescatada de perfiles bastante difusos. Proporciona indicios, de todas maneras, de temperaturas más bajas y de menor bioactividad durante el lapso comprendido entre 5000 y 4000 años A.P., en el que la cueva estuvo poblada. Desde algo antes de 4000 años A.P. la tendencia de la curva indica temperaturas más elevadas y mayor bioactividad, lo que coincidiría con el nuevo despoblamiento del sitio arqueológico indicado por el radiocarbono.

La curva adquiere precisión y significado más nítido durante el segundo ciclo de bajas temperaturas iniciado antes de 2500 años A.P. y extendido, con algunos resaltos, hasta aproximadamente 1000 años A.P. durante cuya vigencia la cueva habría sido receptora del que posiblemente haya sido el nivel demográfico más elevado de su historia ocupacional.

Ya con anterioridad a 1000 años A.P. se produce un mejoramiento intenso, que muestra nuevamente tendencia a empeorar entre 470 y ca. 300 años A.P. Este constituye el último de los episodios fríos y de baja actividad biológica detectado por el trazado de la curva.

Los resultados expuestos señalan coherentemente cierta relación entre los lapsos de temperaturas más elevadas con la desocupación de la cueva, o su ocupación mucho menos frecuente, así como plantean también la situación o relación inversa. No constituyendo esta información una finalidad en sí misma, su utilidad estará dada por la mayor o menor justeza con que articule con los indicadores arqueológicos restantes y, particularmente, con los modeladores estacionales de la explotación ambiental.

BIBLIOGRAFIA

- FELLINSBEE, R.E. P. FRITZ, H.R. KROUSE, A.R. ROBLEE. 1970. Carbon-13 and oxygen-18 in dinosaur, crocodile and bird eggshells indicate environmental conditions. Science 168: 1353-1356.
- FRITZ, P. 1983. Paleoclimatic studies using freshwater deposits and fossil groundwater in central and northern Canada. In: International Atomic Energy Agency, Ed. Paleoclimates and Paleowaters: a collection of environmental isotope studies, 157-166. Vienna.

- FRITZ, P., S. POPLAWSKI. 1974. ^{18}O and ^{13}C in the shells of freshwater molluscs and their environments. Earth and Planetary Science Letters 24: 91-98.
- FRITZ, P., T.W. ANDERSON, C.F.M. LEWIS. 1975. Late-Quaternary climatic trends and history of Lake Erie from stable isotope studies. Science 190: 267-269.
- HELLER, J., M. MAGARITZ. 1983. From where do land snails obtain the chemicals to build their shells? Journal Molluscan Studies 49: 118-121.
- LONG, A., R.B. HENDERSHOTT, P.S. MARTIN. 1983. Radiocarbon dating of fossil eggshells. Radiocarbon 25 (2): 533-539.
- LUZ, B., Y. KOLODNY, M. HOROWITZ. 1984. Fractionation of oxygen isotopes between mammalian bone-phosphate and environmental drinking water. Geochimica et Cosmochimica Acta 48: 1889-1893.
- MAGARITZ, M., J. HELLER. 1980. A desert migration indicator - oxygen isotopic composition of land snail shells. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 32: 153-162.
- MAGARITZ, M., A. KAUFMAN. 1983. Paleoclimate in desert regions. American Scientist 71: 514-521.
- MAGARITZ, M., J. HELLER, M. VOLOKITA. 1981. Land-air boundary environments recorded by $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios in the shells of land snails. Earth and Planetary Science Letters 52: 101-106.
- SIMKISS, K. 1961. Calcium metabolism and avian reproduction. Biological Review 36: 321-367.
- SIMKISS, K., C. TYLER. 1957. A histochemical study of the organic matrix of hen egg shells. Quarterly Journal of Microscopical Science 98: 19-28.
- STUIVER, M. 1970. Oxygen and carbon isotope ratios of fresh water carbonates as climatic indicators. Journal of Geophysical Research 75: 5247-5257.
- STURKIE, P.D., W.J. MUELLER. 1976. Reproduction in the female and egg production. En: P.D. STURKIE (Ed.) Avian Physiology, 302-330. New York: Springer Verlag.
- TAYLOR, T.C. 1978. How an eggshell is made. Scientific American 222: 89-95.
- TAYLOR, T.G., D.A. STRIGER. 1965. Eggshell formation and skeletal metabolism. En: STURKIE, P.D. (Ed.) Avian physiology. Ithaca: Comstock Pub. Ass.
- TYLER, C. 1989. Avian egg shells: their structure and characteristics. International Review of General and Experimental Zoology, 4: 81-130.
- VON SCHIRNDING, Y., N.J. VAN DER MERWE, C. VOBEL. 1982. Influence of diet and age on carbon isotope ratios in ostrich eggshell. Archaeometry 24: 3-20.