

GIORGIO BELLUOMINI & LAURETTA DELITALA (*)

DATAZIONE DI RESTI OSSEI E DENTI DEL PLEISTOCENE SUPERIORE E DELL'OLOCENE DELL'AREA MEDITERRANEA CON IL METODO DELLA RACEMIZZAZIONE DEGLI AMINOACIDI

ABSTRACT: BELLUOMINI G. & DELITALA L., *Bones and teeth of upper Pleistocene-Holocene age in the mediterranean area dated with the aspartic acid racemization method* (IT ISSN 0084-8948, 1983).

We have applied the aspartic acid racemization method to date some samples of big-mammal faunal and human bones from the following sites: Simonelli and Bate Caves (Crete), Fossellone Cave (Mount Circeo, Latium), Cavallo Cave (Lecce, Apulia), Uzzo Cave (Trapani, Sicily), Mursia Village (Pantelleria) and Santa Tecchia Village (Foggia, Apulia). Ages obtained by this dating technique were generally in good agreement with radiocarbon ages and with the general predictions from paleontological and archaeological evidences.

In particular we have dated three fragments of bones of *Elephas creutzburgkuss*, medium size dwarf deer and *Megaceros cretensis* from Simonelli Cave; the ages obtained are 49,000, 21,500 and 24,000 years respectively. We have also dated two teeth of *Megaceros cretensis* (SIMONELLI), both from Bate Cave; the estimated ages are 64,000 and 69,000 years. These dates are the first direct indications of the age of these animals.

Finally, we present some correlations between racemization-deduced temperatures and « exponential » temperatures to which Holocene and Pleistocene fossil samples have been exposed. The results of these correlations for Holocene bones show that there is good agreement between the calculated and « exponential » temperatures ($\Delta T \cong 2$ °C). We have also carried out a similar comparison between the temperatures calculated from Pleistocene samples and present-day « exponential » temperatures. The values obtained from Pleistocene fossil bones are, as expected, considerably lower than the present-day « exponential » temperatures ($\Delta T \cong 7$ °C).

RIASSUNTO: BELLUOMINI G. & DELITALA L., *Datazione di resti ossei e denti del Pleistocene Superiore e dell'Olocene dell'area mediterranea con il metodo della racemizzazione degli aminoacidi* (IT ISSN 0084-8948, 1983).

Con la tecnica della racemizzazione degli aminoacidi, ed in particolare dell'acido aspartico, sono state datate ossa e denti fossili di fauna a grandi Mammiferi provenienti dalle Grotte Simonelli e Bate (Crete), Fossellone (Monte Circeo), Cavallo (Lecce) e dal Villaggio di Mursia (Pantelleria) nonché alcuni reperti umani dalla Grotta dell'Uzzo (Trapani) e dal Villaggio di Santa Tecchia (Foggia).

In particolare, per quanto riguarda la Grotta Simonelli, è stato possibile stimare le età di tre frammenti ossei di un *Elephas creutzburgkuss*, di un cervo nano di taglia media e di un *Megaceros cretensis* (SIMONELLI). Le età ottenute sono state rispettivamente di 49 000, 21 500 e 24 000 anni. Sono stati inoltre datati due denti di esemplari differenti di *Megaceros cretensis* (SIMONELLI) della Grotta Bate, risultati avere 64 000 e 69 000 anni. Queste date sono le prime dirette indicazioni dell'età di questi Mammiferi.

Infine, per alcuni campioni olocenici e pleistocenici, sono state calcolate con il metodo della racemizzazione le temperature medie a cui sono stati esposti dal momento della deposizione nel terreno (temperatura calcolata) e confrontate con le temperature medie attuali del terreno (temperatura « esponenziale »). Per i campioni olocenici è stata osservata una differenza di temperatura media ΔT di circa 2 °C; per i pleistocenici il ΔT è di circa 7 °C. I risultati ottenuti per i campioni olocenici hanno confermato inoltre che tra i fattori ambientali come il pH, la lisciviazione e la temperatura, quest'ultimo è di gran lunga quello che maggiormente influenza la velocità di racemizzazione

DESCRIZIONE DEL METODO

In questi ultimi dieci anni si è assistito ad un uso crescente delle reazioni di racemizzazione degli aminoacidi sia per datare materiali fossili quali le ossa (BADA & alii, 1974; MASTERS & BADA, 1978; BELLUOMINI, 1981), i denti (BADA, 1981) e le conchiglie (MASTERS & BADA, 1979), che per investigare la storia della temperatura di vari ambienti (BADA & MASTERS HELFMAN, 1975; BADA & alii, 1979 a).

Il metodo ha un effettivo intervallo di indagine che va da poche migliaia di anni dal presente fino a diverse centinaia di migliaia di anni (BADA, 1981).

È noto che tutti gli aminoacidi comunemente trovati nelle proteine (fig. 1), con l'eccezione naturalmente della glicina, possono esistere in due forme enantiomeriche chiamate D e L. Dal momento che le proteine degli or-

(*) Centro di Studio per la Geocronologia e Geochimica delle Formazioni Recenti del CNR - Istituto di Geochimica, Università di Roma, 00185 Roma.

Ringraziamo il personale tutto del Laboratorio ¹⁴C degli Istituti di Fisica e di Geochimica dell'Università di Roma per la determinazione delle date. Siamo grati inoltre al prof. Alberto MALATESTA, dell'Istituto di Geologia e Paleontologia dell'Università di Roma ed al dott. Tassos KOTSAKIS, del Centro di Studio per la Geologia dell'Italia Centrale del CNR, per gli utili suggerimenti forniti nel corso del lavoro.

L'apparecchiatura utilizzata è stata acquistata con fondi elargiti a questo centro dal Progetto Finalizzato « Scienze per la Valorizzazione e Conservazione del Patrimonio Culturale » del CNR.

AMINOACIDI PROTEICI

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ALANINA	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N-C-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ ARGININA	$\begin{array}{c} \text{HO} \qquad \text{H} \\ \diagdown \quad \\ \text{C-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \qquad \\ \text{O} \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ ACIDO ASPARTICO	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \qquad \text{H} \\ \diagdown \quad \\ \text{C-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \qquad \\ \text{O} \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ ASPARAGINA
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HS-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ CISTEINA	$\begin{array}{c} \text{HO} \qquad \text{H} \\ \diagdown \quad \\ \text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \qquad \\ \text{O} \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ ACIDO GLUTAMICO	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \qquad \text{H} \\ \diagdown \quad \\ \text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \qquad \\ \text{O} \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ GLUTAMINA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ GLICINA
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC=C-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ ISTIDINA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-C-COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ ISOLEUCINA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{H} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ LEUCINA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ LISINA
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ METIONINA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ FENILALANINA	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$ PROLINA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ SERINA
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-C-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ TREONINA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-C-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ TRIPTOFANO	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ TIROSINA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-C-COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ VALINA

AMINOACIDI DEL COLLAGENE

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HC-CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 4-IDROSSIPROLINA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ 5-IDROSSILISINA
--	---

AMINOACIDI NON PROTEICI

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ACIDO α-AMINO BUTIRRICO	$\text{HOOC-CH}_2\text{-C-H}$ β-ALANINA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ACIDO γ-AMINO BUTIRRICO	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ORNITINA
--	--	--	---

FIG. 1 - La figura mostra i venti aminoacidi che comunemente sono trovati nelle proteine degli organismi viventi, i due aminoacidi che in più sono presenti nel collagene ed i quattro « non-proteici » che sono contenuti negli organismi soltanto in piccola quantità. Questi ultimi sono prodotti dalla decomposizione di vari aminoacidi proteici. La glicina, la β-alanina e l'acido γ-amino butirrico non hanno centro di asimmetria ottica; l'isoleucina, la treonina, l'idrossiprolina e l'idrossilisina hanno due centri; tutti gli altri posseggono un singolo centro asimmetrico in posizione α (SCHROEDER & BADA, 1976) (figura gentilmente concessa dal prof. Jeffrey L. BADA e dalla dott.ssa Patricia M. MASTERS).

ganismi viventi sono costituite interamente di enantiomeri L e che ogni aminoacido, in condizioni di equilibrio chimico, dovrebbe presentare le forme D e L in eguali quantità, un organismo mantiene il suo stato di disequilibrio attraverso l'uso di enzimi che stereoselettivamente utilizzano soltanto gli L enantiomeri. Cosicché, appena l'organismo muore (o appena viene sintetizzata una proteina stabile metabolicamente), vengono a cessare quelle reazioni che, in vita, mantengono lo stato di

disequilibrio e prende inizio un processo naturale chiamato racemizzazione che converte composti otticamente attivi in miscugli racemici. Nella racemizzazione gli L-aminoacidi sono convertiti reversibilmente nei corrispondenti D-aminoacidi e questo processo continua finché si raggiungono uguali quantità di entrambi gli enantiomeri. In fig. 2 viene riportato il probabile meccanismo di interconversione della forma L in D (BADA, 1982).

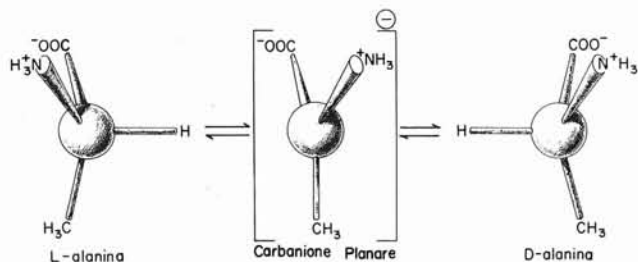


FIG. 2. - Meccanismo di racemizzazione dell'alanina attraverso la formazione del carbanione planare (gentilmente concessa dal prof. Jeffrey L. BADA e dalla dott.ssa Patricia M. MASTERS).

La velocità di racemizzazione dipende sia dal particolare aminoacido che dalla temperatura (BADA & SCHROEDER, 1975) e nei materiali fossili, che contengono entrambi gli aminoacidi D e L, il rapporto D/L aumenta con l'aumentare dell'età geologica del fossile (BADA, 1972). Dall'equazione (1) (tab. 1), appare evidente che ci sono due variabili che possono influire sull'estensione della racemizzazione di un aminoacido in un fossile: il tempo (t) e la costante cinetica (K) che è fondamentalmente una funzione della temperatura.

Per datare, quindi, un osso fossile con questa tecnica, è necessario valutare la temperatura media alla quale il fossile è stato esposto. Questa temperatura media può essere valutata usando un procedimento con il quale la velocità di racemizzazione dell'aminoacido in studio, per un particolare sito, viene calcolata misurando l'estensione della racemizzazione in un osso datato con il ^{14}C o con altri metodi.

È opportuno sottolineare che, in generale, le età ottenute finora con questo metodo sono risultate in buon accordo sia con quelle ottenute con altre tecniche di datazione (BADA & *alii*, 1974; BADA, 1981; BELLUOMINI, 1981) che con quelle dedotte da evidenze geologiche, paleontologiche ed archeologiche (MASTERS & BADA, 1978; BELLUOMINI & BACCHIN, 1980).

In questo lavoro si è scelto, fra gli aminoacidi stabili del collagene, l'acido aspartico dal momento che le misure del rapporto D/L di questo composto sono altamente riproducibili (BADA & *alii*, 1979 b), ed inoltre esso possiede la maggiore velocità di racemizzazione (BADA & PROTSCH, 1973).

Soltanto pochi grammi di materiale sono necessari per una analisi; più specificatamente, si utilizzano 2 g per lo smalto dei denti, 4-5 g per il dente, 3-5 g per le conchiglie e 5-10 g per le ossa fossili. La procedura sperimentale è già stata descritta in dettaglio (BELLUOMINI, 1980).

DATAZIONI

GROTTA SIMONELLI

La Grotta Simonelli, di origine carsica, è situata in una falesia di calcare del Miocene medio ad Ovest della città di Rethymnon (Creta settentrionale). Il deposito pleistocenico contiene resti di Vertebrati fossili; i sedimenti marini ed eolici della vicina costa indicano per il

deposito un'età posteriore al Tirreniano (ACCORDI, 1972).

La fauna (MALATESTA, 1980) è composta in massima parte dal Cervo endemico nano, *Megaceros cretensis* (SIMONELLI) (fig. 3), da un Elefante nano di taglia intermedia, *Elephas creutzburgikuss*, paragonabile come dimensioni a l'*Elephas mnaidriensis* Adams dell'area siculo-maltese, da pochi altri Mammiferi e da rari resti di Uccelli e Rettili. La presenza di una avifauna a caratteri piuttosto freddi e la contemporanea esistenza di particolari sottospecie endemiche dei carnivori fece supporre che il sedimento fossilifero fosse stato depositato in un momento di acme fredda dell'ultimo periodo glaciale (MALATESTA, 1980).

Dei vari campioni analizzati (tab. 1), è stato possibile determinare l'età di un femore di *Elephas creutzburgikuss*, di un metatarso di cervo di taglia intermedia e di una tibia di *Megaceros cretensis* (SIMONELLI); le altre ossa investigate sono risultate troppo contaminate. Abbiamo inoltre tentato di eseguire una datazione ^{14}C sia su ossa di *Elephas creutzburgikuss* che di *Megaceros cretensis* (SIMONELLI) ma, sfortunatamente, questi fossili hanno mostrato un contenuto proteico troppo scarso per una datazione su collagene con questo metodo.

La calibrazione di questa grotta e della Grotta Bate, di cui parleremo in seguito, è stata effettuata utilizzando la costante cinetica $K_{asp.} = 3,10 \times 10^{-6}$ anni $^{-1}$ relativa al campione R-100-R della Grotta di Castelcivita (BELLUOMINI & BACCHIN, 1980) (1).

Questa scelta è stata suggerita dal fatto che fra le grotte pleistoceniche da noi datate con il metodo del

(1) Invece di utilizzare la $K_{asp.}$ della Grotta La Cala ($T_{exp.} = 19,9$ °C; tab. 2) abbiamo preferito la costante $K_{asp.}$ della Grotta di Castelcivita più fredda ($T_{exp.} = 18,9$ °C) perché la data ^{14}C di quest'ultimo sito ha un errore assai minore ed il valore del rapporto enantiomerico, relativo all'acido aspartico, è stato convalidato allo Scripps Institution of Oceanography (BELLUOMINI & BACCHIN, 1980).

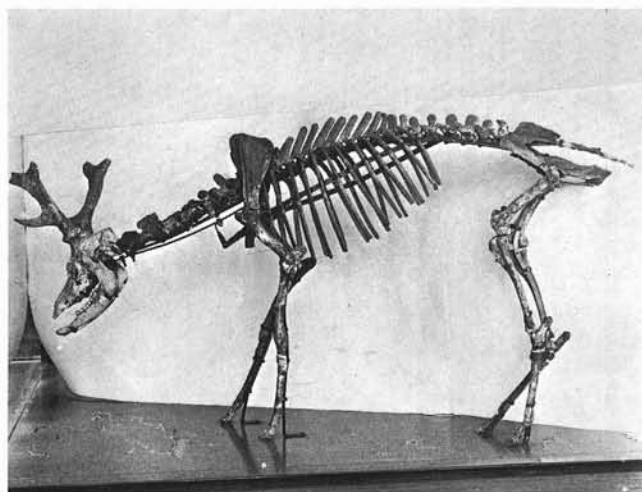


FIG. 3 - Scheletro di individuo adulto di *Megaceros cretensis* (SIMONELLI) della Grotta Simonelli (Creta). Questo esemplare, alto 60 cm al garrese, è conservato al Museo di Paleontologia dell'Università di Roma.

TABELLA 1

CONFRONTO FRA ETÀ OTTENUTE CON IL METODO DELLA RACEMIZZAZIONE DELL'ACIDO ASPARTICO E DEL ^{14}C O DESUNTE DA EVIDENZE PALEONTOLOGICHE ED ARCHEOLOGICHE.

Sito e campione	D/L ⁽¹⁾ Ac.aspartico	Età(anni B.P.) ⁽²⁾ Ac.aspartico	Età(anni B.P.) ^{14}C	Età desunte da evidenze paleontologiche ed archeologiche
Grotta Simonelli (Creta)				
<u>Elephas creutzburgi</u>	0,353	49.000		Da 10.000 a 35.000 anni circa (P.Ambrosetti e T.Kotsakis, comunicazione personale).
Cervo di taglia media	0,198	21.500		
<u>Megaceros cretensis</u>	0,215	24.000		
Grotta Bate (Creta)				
<u>Megaceros cretensis</u> (dente)	0,430	63.500		Fauna post-tirreniana e più antica di quella della Simonelli (Kotsakis et al., 1976).
<u>Megaceros cretensis</u> (dente)	0,456 ⁽⁶⁾	69.000		
Grotta del Cavallo (Lecce)				
<u>Cervus elaphus</u> , taglio11	0,193	27.000		Tagli con industria uluzziana
<u>Cervus elaphus</u> , taglio15	0,200	28.000		
Grotta del Fossellone (Latina)				
<u>Equus hydruntinus</u> , liv.21	0,289	$K_{asp.} = 8,96 \times 10^{-6}$	25.380 \pm 1080 ^(3,4)	Livello con industria aurignaciana Livello con industria del Musteriano finale (Blanc e Segre, 1953).
<u>Cervus elaphus</u> , liv.25	0,330	30.500		
Grotta dell'Uzzo (Trapani)				
Sepoltura Uzzo1				
scheletro A	0,148	8600		
scheletro B	0,148	8600		
Sepoltura Uzzo4				
scheletro A	0,153	$K_{asp.} = 9,20 \times 10^{-6}$	9270 \pm 100 ^(3,4)	
scheletro B	0,156	9500		
Villaggio di S.Tecchia (Foggia)				
<u>Cervus elaphus</u> , liv.2A	0,123	5700		
Fibula umana, liv.3	0,115	5000		
Omero umano, liv.5 γ	0,136	7200		
<u>Bos taurus</u> , liv.6	0,140	$K_{asp.} = 9,33 \times 10^{-6}$	7600 \pm 100 ^(3,4)	
Villaggio di Mursia (Pantelleria)				
<u>Bos taurus</u> , capanna1	0,154	3150		
<u>Bos taurus</u> , capanna5	0,147	2900		
<u>Bos taurus</u> , capanna3	0,150	$K_{asp.} = 2,70 \times 10^{-5}$	3010 \pm 50 ^(3,5)	

(1) Media di diverse analisi.

(2) Le età e le costanti $K_{asp.}$ sono state calcolate utilizzando l'equazione:

$$\ln\left(\frac{1+D/L}{1-D/L}\right) - \ln\left(\frac{1+D/L}{1-D/L}\right)_{t=0} = 2(K_{asp.})t \quad (1)$$

dove t=tempo in anni e D/L è il rapporto enantiomerico del campione. Il termine a t=0 è 0,046(Masters e Bada,1978), 0,052(Masters e Bada,1978), 0,056 e 0,112 in un osso di bovino attuale, idrolizzato rispettivamente per 4,6,12 e 18 ore a 100°C. Lo stesso termine assume il valore di 0,142 allorché l'osso attuale viene idrolizzato per 24 ore a 100°C(Bada e Protsch,1973;Belluomini,1981).L'errore standard sulla data, calcolato utilizzando la formula di propagazione degli errori, risulta compreso tra il 5 ed il 10% nella maggior parte dei casi.

(3) Campione usato per la calibrazione del sito.

(4) Età ^{14}C determinata su collagene di ossa.

(5) Età ^{14}C determinata su carbone.

(6) Valore ottenuto allo Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California.

TABELLA 2

CONFRONTO TRA LE TEMPERATURE « ESPONENZIALI » E CALCOLATE, IN OSSA OLOCENICHE E PLEISTOCENICHE.

Sito archeologico	Età ¹⁴ C (anni b.p.)	K _{asp.} (anni ⁻¹)	T _a (°C)	R _T	T _{exp.} (°C)	T _{calc.} (°C)
Villaggio di Catignano (Pescara)	5570 ₊₅₀	9,60x10 ⁻⁶	14,9	18,2	17,2	15,7
Grotta Maritza (L'Aquila)	10.420 ₊₁₅₀	6,10x10 ⁻⁶	12,1	19,9	15,5	13,5
Villaggio di S.Tecchia (Foggia)	7600 ₊₁₀₀	9,33x10 ⁻⁶	15,5	19,5	18,2	15,6
Grotta dell'Orso (Siena)	6290 ₊₆₀	5,90x10 ⁻⁶	13,5	19,4	16,0	13,3
Villaggio di Mursia (Pantelleria)	3010 ₊₅₀	2,70x10 ⁻⁵	18,0	15,0	19,7	21,0
Grotta dell'Uzzo (Trapani)	9170 ₊₁₀₀	9,20x10 ⁻⁶	17,5	15,4	19,3	15,5
Grotta dei Piccioni (Pescara)	6200 ₊₁₃₀	9,50x10 ⁻⁶	13,9	15,0	16,5	15,7
Grotta Polesini (Roma)	10.100 ₊₈₀	1,03x10 ⁻⁵	16,0	18,0	18,3	16,1
Riparo Vado all'Arancio (Grosseto)	11.330 ₊₅₀	8,60x10 ⁻⁶	15,6	18,0	17,9	15,2
Deposito di Palidoro (Roma)	14.580 ₊₁₃₀	2,91x10 ⁻⁶	16,0	18,0	18,3	10,0
Grotta di Castelcivita (Salerno)	33.220 ₊₇₈₀	3,10x10 ⁻⁶	17,0	16,0	18,9	10,5
Grotta La Cala (Salerno)	27.400 ₊₁₇₀₀	2,80x10 ⁻⁶	17,9	16,5	19,9	10,0
Grotta Paglicci (Foggia)	17.200 ₊₁₅₀	3,95x10 ⁻⁶	15,5	19,5	18,2	11,5
Grotta del Fossellone (Latina)	25.380 ₊₁₀₈₀	8,96x10 ⁻⁶	15,9	15,8	17,7	15,4

Per le definizioni di T_a, R_T, T_{exp.} e T_{calc.} vedi testo.

¹⁴C (tab. 2), la Grotta di Castelcivita presenta una temperatura « esponenziale », cioè calcolata nel terreno, di 18,9 °C che è risultata la più vicina alla temperatura « esponenziale » di queste due grotte cretesi che è di 22,5 °C. Dall'equazione:

$$\ln(K''_{asp.}/K'_{asp.}) = \frac{Ea}{1,987} \times \frac{T' - T''}{T' T''} \quad (2)$$

dove Ea = 33,4 kcal/mole e T' e T'' sono le temperature « esponenziali » dei due siti espresse in K, si ottiene per la nostra grotta una costante cinetica

$$K_{asp.} = 6,13 \times 10^{-6} \text{ anni}^{-1}.$$

Per quanto riguarda i Cervi nani di questa grotta, le età ottenute, sono risultate di 21 500 e 24 000 anni (tab. 1). Questi valori potrebbero indicare che sia il *Megaceros cretensis* (SIMONELLI) che il Cervo nano di

taglia media siano scomparsi nel periodo in cui si è verificata la punta più fredda dell'ultimo Würm, cioè intorno ai 18-20 000 anni dal presente (SHACKLETON & OPDYKE, 1973), anche se ci sembra opportuno evidenziare che resti fossili di questi Cervidi sono stati trovati associati a manufatti neolitici in altre parti dell'isola (MALATESTA, 1980, p. 92).

Dall'unica datazione ottenuta per l'*Elephas creutzburgikuss* della Grotta Simonelli, risultata di 49 000 anni (tab. 1), si ricava che questo animale è notevolmente più antico dei Cervi mentre, sul terreno, la presenza di resti elefantini e cervini sembra essere contemporanea.

GROTTA BATE

La Grotta Bate è situata ad Ovest della città di Rethymnon (Creta settentrionale) e la sua cavità è dovuta ad una attività tettonica ed una successiva azione carsica. Il riempimento della grotta era costituito da un ammasso carsico di terra rossiccia e massi e poggiava su una panchina marina di età probabilmente tirreniana. La composizione della fauna (KOTSAKIS & *alii*, 1976; KOTSAKIS, 1977) è differente da quella della vicina Grotta Simonelli. È sempre presente il *Megaceros cretensis* (SIMONELLI), manca però l'Elefante e sono invece presenti Cervidi di taglia media ed altri molto grandi; la posizione sistematica di questi Cervidi non è ancora chiarita. Sono inoltre presenti pochi Mammiferi (*Crocidura* sp., *Mus minotaurus*, Chiroteri), Uccelli, Rettili e Anfibi. Lo studio analitico della mammalofauna di questo sito non è stato ancora intrapreso. I pochi resti esaminati si riferiscono ad Anfibi e Rettili che dimostrano un clima piuttosto secco, tipo macchia mediterranea, simile a quello attuale (KOTSAKIS, comunicazione personale). L'unica indicazione stratigrafica è quella relativa alla panchina marina dalla quale si ricava, per il sedimento fossilifero, un'attribuzione al post-Tirreniano.

Di questa grotta sono stati datati due denti di differenti esemplari di *Megaceros cretensis* (SIMONELLI) (tab. 1).

Come per la Grotta Simonelli, abbiamo tentato di eseguire una datazione ^{14}C su collagene di ossa ma, sfortunatamente, anche questi fossili hanno mostrato un contenuto proteico troppo scarso. I valori di età ottenuti per i due campioni, 64 000 e 69 000 anni, sono in accordo con quanto sostenuto da KOTSAKIS & *alii* (1976) che indicavano la fauna di questa grotta come post-tirreniana e più antica di quella della Grotta Simonelli (tab. 1). Naturalmente è difficile teorizzare sulla base di due sole date, ma questi valori, risultati eguali entro l'errore sperimentale, sembrerebbero circoscrivere intorno a questa età la fauna del giacimento fossilifero.

GROTTA DEL FOSSELLONE

Il giacimento del Fossellone (Monte Circeo) risulta costituito da materiali del Pleistocene superiore e del Pleistocene medio (BLANC & SEGRE, 1953); la sequenza attribuita al Pleistocene superiore presenta una successione continua dal Musteriano fino al Gravettiano.

In corrispondenza del livello 21 (tab. 1), che contiene una abbondante industria litica aurignaciana e

resti di fauna simile a quella dei livelli gravettiani, è stata eseguita su collagene di ossa, allo scopo di calibrare il sito, una datazione ^{14}C . Il valore ottenuto, $25\,380 \pm 1\,080$ anni b. p., trova però non buona corrispondenza con l'età media generalmente attribuita a questa cultura che dovrebbe essere intorno ai 30 000 anni. Come era da attendersi, anche la data ottenuta con la racemizzazione per un frammento di *Cervus elaphus* L. del livello 25, 30 500 anni, è apparsa troppo recente per un Musteriano finale.

GROTTA DEL CAVALLO

La Grotta del Cavallo (Lecce) presenta alla base un deposito marino tirreniano ed al di sopra, proseguendo verso l'alto della serie di oltre sette metri di spessore, giacciono diversi livelli con industria musteriana, uluzziana e di tipo romanelliano (PALMA DI CESNOLA, 1965-1966).

L'Uluzziano fu identificato per la prima volta nella Grotta del Cavallo e prese nome dalla località in cui questa si trova (Baia di Uluzzo). Viene considerato come una facies del Paleolitico superiore arcaico corrispondente al Castelperroniano dell'Europa occidentale.

Il materiale osseo sottoposto alla datazione proviene dai tagli 11 (Uluzziano evoluto) e 15 (Uluzziano arcaico). È stato impossibile, come era già avvenuto per le grotte Simonelli e Bate precedentemente descritte, effettuare una calibrazione diretta del sito perché i campioni hanno mostrato, ad una indagine preliminare, un contenuto proteico assai scarso. Non potendo disporre di una quantità sufficiente per una datazione ^{14}C su collagene⁽²⁾, è stata eseguita una calibrazione indiretta e fra i siti pleistocenici da noi precedentemente investigati (tab. 2) è stata scelta la Grotta Paglicci ($K_{asp.} = 3,95 \times 10^{-6}$ anni⁻¹), che è interessata da un clima generale simile e da una temperatura « esponenziale » di 18,2 °C assai vicina a quella della Grotta del Cavallo che è di 19,1 °C.

Dall'equazione (2) è stato possibile ricavare per la nostra grotta una costante cinetica pari a $4,72 \times 10^{-6}$ anni⁻¹. Abbiamo determinato inoltre il rapporto enantiomerico, relativo all'acido aspartico, in due campioni di osso dei tagli 11 e 15 ed i valori ottenuti, 0,193 e 0,200 rispettivamente (tab. 1), hanno confermato la coevità dei due livelli.

Infine, per quanto riguarda le età ottenute, risultate di 27 000 e 28 000 anni (tab. 1), esse possono considerarsi in discreto accordo con l'industria litica dei livelli investigati.

(2) In realtà una data ^{14}C è stata ottenuta per ossa del taglio 15 utilizzate *in toto* (e non limitatamente al collagene); l'età, risultata di $22\,000 \pm 670$ anni b. p., è stata però giudicata inaccettabile perché troppo recente (GAMBASSINI, comunicazione personale). Probabilmente il campione era troppo contaminato da carbonio recente nella sua frazione carbonatica. È noto infatti (BADA & *alii*, 1974) che l'età della frazione carbonatica è spesso differente da quella proteica a causa dei processi di scambio che avvengono con le acque sotterranee carbonatiche a differente attività specifica.

GROTTA DELL'UZZO

La Grotta dell'Uzzo (Trapani) è stata ampiamente descritta e datata con il metodo del ^{14}C (MANNINO, 1973; SEGRE & PIPERNO, 1975; PIPERNO, 1976; PIPERNO, TUSA & VALENTE, 1980).

È stato osservato che alla sequenza mesolitica si sovrappone senza soluzione di continuità un deposito neolitico la cui porzione medio inferiore, datata anch'essa con il ^{14}C , è risultata avere un'età di $6\,940 \pm 70$ anni b. p. (PIPERNO & TUSA, 1976). All'interno della grotta, nota fin dal 1927 (VAUFREY, 1928), sono conservate nei livelli mesolitici diverse sepolture singole e doppie, di adulti e di bambini. Le otto tombe finora messe in luce, per un totale di dieci inumati, sono disposte in prevalenza vicino alle pareti della cavità.

Poiché le datazioni ^{14}C già esistenti erano state effettuate tutte su carbone ed i risultati avevano evidenziato una prolungata utilizzazione della necropoli (PIPERNO, TUSA & VALENTE, 1980), si è pensato di estendere le datazioni agli scheletri usando il metodo della racemizzazione, allo scopo di controllare se le sepolture fossero tutte ascrivibili al periodo mesolitico come indicato dalle evidenze archeologiche. Come è noto infatti, il metodo della racemizzazione richiede, al contrario del ^{14}C , una esigua quantità di sostanza per ogni analisi, rivelandosi quindi particolarmente adatto alla datazione di reperti preziosi e rari come sono, in generale, gli scheletri fossili.

I risultati ottenuti finora (tab. 1) si riferiscono a quattro inumati di due sepolture doppie contrassegnate con Uzzo 1 (scheletri A e B) e Uzzo 4 (scheletri A e B). La calibrazione del sito è stata effettuata sull'inumato A (a sinistra) di quest'ultima sepoltura (fig. 4).

Questi primi quattro valori di età rafforzano l'ipotesi, già avanzata alla luce delle precedenti date ^{14}C (PIPERNO, TUSA & VALENTE, 1980), di un utilizzo della necropoli durante la frequentazione mesolitica. Sarà però necessario attendere la datazione delle altre sepolture, i cui campioni sono già nel nostro laboratorio, per stabilire se l'utilizzazione come necropoli sia da circoscrivere soltanto a questo periodo.

VILLAGGIO DI SANTA TECCHIA

Il villaggio neolitico di Santa Tecchia (Foggia), situato nel Tavoliere sulla riva destra del Candelaro, è stato esplorato per la prima volta nel 1979; il materiale è caratterizzato da una forte presenza di ceramica a « fasce rosse » e di tipo « Masseria La Quercia ». Le datazioni dei livelli 2A, 3, 5γ e 6 (tab. 1), effettuate su ossa umane e di fauna, sono risultate in buon accordo con il quadro cronologico generale della civiltà neolitica in Puglia. Esse, infatti, confermano le datazioni già conosciute per la stessa facies in altri insediamenti vicini come, per esempio, i livelli a fasce rosse a Passo di Corvo, distante pochi km da Santa Tecchia, datati $6\,140 \pm 120$ anni b. p. (WHITEHOUSE, 1978); i contesti tipo « Masseria La Quercia » a Scaramella di San Vito, sempre nel Tavoliere, datati $7\,000 \pm 100$ e $6\,540 \pm 65$ anni b. p. (ALESSIO & alii, 1969); ed in-



FIG. 4 - Grotta dell'Uzzo (Trapani). Sepoltura duplice mesolitica Uzzo 4.

fine i livelli di Rendina 2, con ceramica tipo Guadone e rari elementi « Masseria La Quercia », datati $6\,900 \pm 150$ e $6\,539 \pm 150$ anni b. p. (LINIK, 1980).

VILLAGGIO DI MURSIA

Il villaggio preistorico di Mursia, anch'esso già ampiamente descritto (TOZZI, 1968), è situato sulla costa occidentale di Pantelleria. Alcune datazioni ^{14}C , eseguite su campioni di carbone raccolti in varie capanne del villaggio (ALESSIO & alii, 1971), avevano confermato l'attribuzione del sito all'Età del Bronzo.

Abbiamo ritenuto opportuno studiare reperti ossei di questa località archeologica allo scopo di osservare l'entità della reazione di racemizzazione dell'acido aspartico in materiali di età così giovane (circa 3 000 anni). A tale proposito sono stati scelti 3 frammenti di ossa di fauna provenienti dalle capanne 1 (MZA-C1; tab. 1), 3 (MZA-C3) e 5 (MZA-C5). Dai valori relativamente alti ottenuti per il rapporto enantiomerico (0,154; 0,147; 0,150; tab. 1) si può dedurre che, a queste latitudini e quindi a queste temperature, il metodo può essere esteso anche alla datazione di campioni di età inferiore ai 3 000 anni.

Per quanto riguarda la calibrazione del sito, si è eseguita una diversa procedura. La costante cinetica, infatti, è stata ricavata usando da una parte la data ^{14}C già esistente relativa al materiale carbonioso proveniente dai tagli 3-4 della capanna 3 (R-670α; ALESSIO & alii, 1971) e dall'altra il valore del rapporto D/L determinato in un frammento osseo di *Bos taurus* (MZA-C3; tab. 1) raccolto negli stessi tagli e giudicato a questi coevo.

Il buon accordo ottenuto fra la temperatura calcolata ($T_{calc.} = 21$ °C; tab. 2) utilizzando la costante ci-

netica così ottenuta ($K_{asp.} = 2,70 \times 10^{-5} \text{ anni}^{-1}$) e la temperatura « esponenziale » di Pantelleria ($T_{exp.} = 19,7 \text{ }^\circ\text{C}$) ha confermato quanto già sostenuto da BADA & alii (1974): e cioè che la calibrazione di un sito può essere effettuata usando materiali anche di natura diversa purché appartengano allo stesso orizzonte culturale. .

CORRELAZIONE FRA LE VELOCITÀ DI RACEMIZZAZIONE E LA TEMPERATURA IN OSSA OLOCENICHE E PLEISTOCENICHE

Si assume in generale che il fattore principale che regola l'estensione della racemizzazione in un campione è la temperatura media dell'ambiente alla quale il reperto è stato esposto. Alcuni studiosi tuttavia (HARE, 1974; von ENDT & alii, 1975) hanno suggerito che altri fattori ambientali, come il pH, l'umidità e la lisciviazione, potrebbero avere un certo effetto sulla velocità di racemizzazione. Dal momento che, come è noto, il clima generale — e quindi la temperatura — della Terra si è mantenuto più o meno costante durante l'Olocene, i valori di $K_{asp.}$ relativi alle ossa di questo periodo dovrebbero risultare approssimativamente proporzionali alla temperatura media annua attuale dell'aria dei siti dove questi reperti sono stati trovati.

Allo scopo di valutare il contributo della temperatura, rispetto agli altri fattori, sulla velocità di racemizzazione, abbiamo quindi determinato i rapporti D/L relativi all'acido aspartico in diverse ossa oloceniche, datate con il metodo del ^{14}C , provenienti da siti archeologici italiani caratterizzati da temperature diverse (tab. 2).

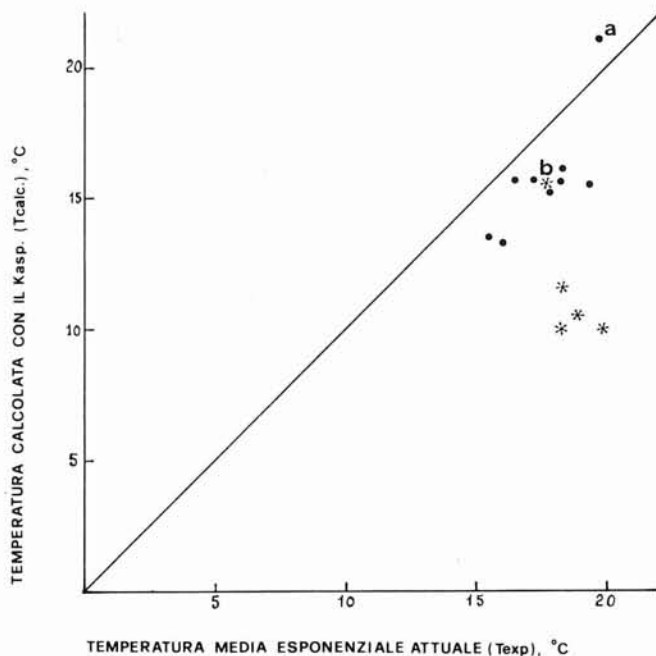


FIG. 5 - Confronto di $T_{calc.}$ e $T_{exp.}$ per ossa oloceniche (*) e pleistoceniche (*). L'esatto accordo tra le due temperature è rappresentato dalla linea retta.

I risultati mostrano che esiste un buon accordo tra le temperature calcolate dai valori di $K_{asp.}$ ($T_{calc.}$) ⁽³⁾ e le temperature medie annue attuali dell'aria per i siti investigati (T_a).

Inoltre, essendo la racemizzazione una reazione chimica, ed avendo pertanto una velocità che è funzione « esponenziale » della temperatura, si è ritenuto opportuno confrontare le temperature calcolate non con la temperatura media annua attuale dell'aria, bensì con la temperatura « effettiva » stimata nel terreno (T_e secondo LEE, 1969) ⁽⁴⁾ e chiamata temperatura « esponenziale » $T_{exp.}$ da BADA & alii (1979a). Questo confronto è illustrato in tab. 2 ed in fig. 5. Come è possibile osservare, esiste un buon accordo tra le temperature calcolate e quelle « esponenziali » relative alle ossa oloceniche dal momento che è stata osservata una differenza di temperatura media ΔT di circa $2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Alla luce di questi risultati ci sembra opportuno sottolineare che se il pH, l'umidità e la lisciviazione avessero prodotto notevoli effetti sulla velocità di racemizzazione di questi reperti, l'accordo $T_{calc.}/T_{exp.}$ sarebbe stato presumibilmente meno buono. Si noti come per tutti i punti sperimentali relativi all'Olocene risulti $T_{calc.} < T_{exp.}$, con la sola eccezione del punto relativo al Villaggio di Mursia (punto *a* in fig. 5) che, peraltro, è stato determinato con una diversa procedura di calibrazione.

Si è effettuato un analogo confronto anche per alcuni campioni del Pleistocene (tab. 2 e fig. 5). Come era da attendersi, poiché durante il Pleistocene generalmente hanno prevalso temperature più fredde (EMILIANI, 1972), le temperature calcolate per ossa fossili di questo periodo risultano marcatamente più basse delle temperature « esponenziali » attuali ($\Delta T \cong 7 \text{ }^\circ\text{C}$).

La differenza tra le temperature è assai meno marcata per il campione del Fossellone (punto *b* in fig. 5) del quale, come già abbiamo detto, giudichiamo sospetta la data ^{14}C .

Il complesso dei risultati di questo confronto ulteriormente rafforza l'ipotesi, sostenuta da BADA & alii (1979a), che il fattore principale che influenza la velocità di racemizzazione sia la temperatura dell'ambiente. Probabilmente anche gli altri parametri influenzano questa velocità, ma certamente in misura assai minore della temperatura.

⁽³⁾ Le temperature calcolate ($T_{calc.}$) sono state ottenute utilizzando l'equazione (2) dove $K'_{asp.} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ anni}^{-1}$ (Ike & alii, 1979), $K'_{asp.}$ è la costante ricavata da un campione di osso fossile datato, $T'' = 290,8 \text{ K}$ è la temperatura esponenziale del campione di riferimento e T' è la temperatura media calcolata alla quale il campione in studio è stato esposto.

⁽⁴⁾ LEE (1969) ha mostrato che la temperatura « effettiva » è legata alla temperatura media annua attuale dell'aria dalle seguenti equazioni:

$$\text{per aree senza copertura stagionale di neve} \\ T_{exp.} = (T_a + 0,226 R_T - 2,23)/0,973 \quad (3)$$

$$\text{per aree con copertura stagionale di neve} \\ T_{exp.} = (T_a + 0,161 R_T + 1,23)/1,065 \quad (4)$$

dove R_T = escursione termica annua relativa alla località.

CONCLUSIONI

In questo lavoro sono state datate, con il metodo della racemizzazione degli aminoacidi, numerose ossa e due denti fossili di fauna a grandi Mammiferi provenienti dalle grotte Simonelli, Bate, Fossellone, Cavallo e dal Villaggio di Mursia nonché alcuni reperti umani dalla Grotta dell'Uzzo e dal Villaggio di Santa Tecchia.

Per la Grotta Simonelli, in particolare, i valori di età dei frammenti di Cervo nano di taglia media e di *Megaceros cretensis* (SIMONELLI), risultati rispettivamente di 21 500 e 24 000 anni, potrebbero indicare che i Cervidi siano scomparsi nel periodo in cui si è verificata la punta più fredda dell'ultimo Würm, cioè intorno ai 18-20 000 anni fa. D'altra parte l'unico valore di età ottenuto per l'*Elephas creutzburgikuss*, 49 000 anni, indica che questo animale è notevolmente più antico dei Cervi, anche se nel giacimento la presenza di resti cervini ed elefantini appariva contemporanea. Una possibile interpretazione di questa notevole differenza di età in un unico sito va probabilmente ricercata nell'accumulo di materiale di riporto.

Per quanto riguarda le età dei due campioni di *Megaceros cretensis* (SIMONELLI) della Grotta Bate, risultati di 63 500 e 69 000 anni, cioè praticamente coevi, essi da una parte confermano l'attribuzione del sedimento fossilifero al post-Tirreniano e dall'altra definiscono che la fauna del giacimento è più antica di quella della Grotta Simonelli. È chiaro che alla luce di questi due soli risultati, non è possibile escludere che questi animali possano essere vissuti fino a tempi anche molto più recenti, dal momento che, come abbiamo detto, resti di *Megaceros* sono stati trovati associati a manufatti neolitici in diverse parti dell'isola.

Inoltre lo studio del villaggio preistorico di Mursia (Pantelleria) ha indicato che, a quelle temperature, la tecnica basata sulla racemizzazione dell'acido aspartico può essere utilizzata anche per datare campioni di età inferiore ai 3 000 anni.

I valori ottenuti per le grotte Simonelli, Bate e Cavallo risultati in buon accordo con le evidenze paleontologiche ed archeologiche, hanno altresì indicato che è sempre possibile utilizzare la procedura della calibrazione indiretta purché il clima generale e la temperatura « esponenziale » dei due siti, calibrante e calibrato, non risultino molto differenti. È ovvio tuttavia che, ove risulti possibile, è sempre preferibile una calibrazione diretta.

Infine, per quanto riguarda l'influenza della temperatura sulla velocità di racemizzazione rispetto ad altri fattori come il pH, l'umidità e la lisciviazione, abbiamo osservato su alcuni campioni olocenici che il fattore principale che influenza detta velocità è la temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- ACCORDI B. (1972) - *Lo scavo della Grotta Simonelli con Cervi nani del Quaternario*. Quad. Accad. Naz. Lincei, 167, 1-17.
- ALESSIO M., BELLA F., CORTESI C. & TURI B. (1969) - Radiocarbon, 11, 482-498.
- ALESSIO M., BELLA F., IMPROTA S., BELLUOMINI G., CORTESI C. & TURI B. (1971) - Radiocarbon, 13, 395-411.
- BADA J. L. (1972) - *The dating of fossil bones using the racemization of isoleucine*. Earth Plan. Sc. Lett., 15, 223-231.
- BADA J. L. (1981) - *Racemization of amino acids in fossil bones and teeth from the Olduvai Gorge region, Tanzania, East Africa*. Earth Plan. Sc. Lett., 55, 292-298.
- BADA J. L. (1982) - *Racemization of amino acids in nature*. Interdisciplinary Sc. Rev., 7, (1), 30-45.
- BADA J. L., HOOPES E., DARLING D., DUNGWORTH G., KESSELS H. J., KVENVOLDEN K. A. & BLUNT D. J. (1979) - *Amino acid racemization dating of fossil bones; I. Inter-laboratory comparison of racemization measurements*. Earth Plan. Sc. Lett., 43, 265-268.
- BADA J. L. & MASTERS HELFMAN P. (1975) - *Amino acid racemization dating of fossil bones*. World Arch., 7, 160-173.
- BADA J. L., MASTER P. M., HOOPES E. & DARLING D. (1979a) - *The dating of fossil bones using amino acid racemization*. Proc. IX International Radiocarbon Conference, BERGER R. - SUESS H., eds., Berkeley, Univ. Calif. Press, 740-756.
- BADA J. L. & PROTSCH R. (1973) - *Racemization reaction of aspartic acid and its use in dating bones*. Proc. Nat. Acad. Sc. USA, 70, 1331-1334.
- BADA J. L. & SCHROEDER R. A. (1975) - *Amino acid racemization reactions and their geochemical implications*. Naturwiss., 62, 71-79.
- BADA J. L., SCHROEDER R. A., PROTSCH R. & BERGER R. (1974) - *Concordance of collagen-based radiocarbon and aspartic acid racemization ages*. Proc. Nat. Acad. Sc. USA, 71, 914-917.
- BELLUOMINI G. (1980) - *Datazioni dirette di ossa fossili umane provenienti da siti archeologici dell'Italia centro-meridionale effettuate con il metodo della racemizzazione dell'acido aspartico*. Geogr. Fis. Dinam. Quat., 3, 25-34.
- BELLUOMINI G. (1981) - *Direct aspartic acid racemization dating of human bones from archaeological sites of central southern Italy*. Archaeometry, 23, (2), 125-137.
- BELLUOMINI G. & BACCHIN P. (1980) - *Datazione di ossa fossili di grotte italiane con il metodo della racemizzazione degli aminoacidi e criterio di distinzione fra reperti esposti e non esposti al riscaldamento*. Geologica Romana, 19, 171-180.
- BLANC A. C. & SEGRE A. G. (1953) - *Excursion au Mont Circé, La Grotta del Fossellone*. INQUA IV Congr. Intern., Roma-Pisa, 37-86.
- EMILIANI C. (1972) - *Quaternary hypothermals*. Quatern. Res., 2, 720-723.
- VON ENDT D. W., HARE P. E., ORTNER D. J. & STIX A. I. (1975) - *Amino acid isomerization rates and their use in dating archaeological bone*. Soc. Amer. Archaeol. 40th Annual Meeting, Dallas 66.
- HARE P. E. (1974) - *Amino acid dating of bone: the influence of water*. Carnegie Inst. Wash. Yearb., 73, 576-581.
- IKE D., BADA J. L., MASTERS P. M., KENNEDY G. & VOGEL J. C. (1979) - *Aspartic acid racemization and radiocarbon dating of an early milling stone horizon burial in California*. American Antiquity, 44, (3), 525-529.
- KOTSAKIS T. (1977) - *I resti di Anfibi e Rettili pleistocenici della Grotta Bate (Rethymnon, Creta)*. Rend. Accad. Naz. Lincei, 13, 571-582.
- KOTSAKIS T., MELENTIS J., PETRONIO C. & SIRNA G. (1976) - *Seconda spedizione paleontologica lincea nell'Isola di Creta (1975)*. Quad. Accad. Naz. Lincei, 223, 1-10.
- LEE R. (1969) - *Chemical temperature integration*. Journ. Appl. Meteor., 8, 423-430.
- LINICK T. W. (1980) - Radiocarbon, 22, 1034-1044.
- MALATESTA A. (1980) - *Dwart deer and other late Pleistocene fauna of the Simonelli Cave in Crete*. Quad. Accad. Naz. Lincei, 249, 1-97.
- MANNINO G. (1973) - *Il Riparo dell'Uzzo*. Sicilia Archeologica, 6, (23), 21-39.
- MASTERS P. M. & BADA J. L. (1978) - *Amino acid racemization dating of bone and shell*. Advances in Chemistry Series, 171, 117-138.

- MASTERS P. M. & BADA J. L. (1979) - *Amino acid racemization of fossil shell from southern California*. Proc. IX International Radiocarbon Conference, BERGER R. - SUESS H. eds., Berkeley, Univ. Calif. Press, 757-773.
- PALMA DI CESNOLA A. (1965-66) - *Il Paleolitico superiore arcaico (facies uluzziana) della Grotta del Cavallo, Lecce*. Rivista Scienze Preist., 20, 33-62; idem, 21, 5-59.
- PIPERNO M. (1976) - *Scoperta di una sepoltura doppia epigravettiana alla Grotta dell'Uzzo (Trapani)*. Kokalos XXII-XXIII, Atti IV Congr. Intern. Studi Sicilia Antica, 734-760.
- PIPERNO M. & TUSA S. (1976) - *Relazione preliminare sulla seconda campagna di scavi alla Grotta dell'Uzzo, Trapani*. Sicilia Archeologica, 21, 39-42.
- PIPERNO M., TUSA S. & VALENTE I. (1980) - *Campagne di scavo 1977 e 1978 alla Grotta dell'Uzzo (Trapani). Relazione preliminare e datazioni dei livelli mesolitici e neolitici*. Sicilia Archeologica.
- SCHROEDER R. A. & BADA J. L. (1976) - *A review of the geochemical applications of the amino acid racemization reaction*. Earth Sc. Rev., 12, 347-391.
- SEGRE E. & PIPERNO M. (1975) - *Scavi alla Grotta dell'Uzzo. Relazione preliminare*. Sicilia Archeologica, 8, (27), 11-16.
- SHACKLETON N. J. & OPDYKE N. D. (1973) - *Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core ν 28-238: oxygen isotope temperatures and ice volumes on 10^5 year and 10^6 year scale*. Quat. Res., 3, 39-53.
- TOZZI C. (1968) - *Relazione preliminare sulla I e II campagna di scavi effettuati a Pantelleria*. Rivista Scienze Preist., 23, 315-388.
- VAUFREY R. (1928) - *Le Paleolithique italien*. Archiv. Inst. Paleont. Humaine, 3, cap. V, p. 112, Masson, Paris.
- WHITEHOUSE R. (1978) - *Italian Prehistory, carbon-14 and the tree ring calibration*. British Archaeological Report, 41, 71-79.