

ANALISI FUNZIONALI SUL DOLIO DELLA TOMBA 1112 BAZZANO-EDIMO: RISULTATI PRELIMINARI

Nei contesti funerari dei tre comparti geografici del territorio vestino-cismontano, media valle dell'Aterno, piana di Navelli e valle Tritana, è riscontrabile in epoca arcaica la diffusa pratica rituale di deporre all'interno delle tombe a fossa grandi vasi da dispensa, collocati con cura in posizione isolata rispetto ai restanti elementi che costituiscono il corredo personale del defunto inumato (S. 702-706)¹.

I vasi, nella fattispecie riconducibili ai tipi dei *dolia*, dei *doliola* e delle grandi olle, erano disposti presso gli angoli superiori o inferiori della fossa, talune volte protetti da strutture realizzate con pietrame di media pezzatura o con l'impiego di grandi lastre litiche, tal altre alloggiati all'interno di vere e proprie nicchie ricavate lungo la parete della tomba. Queste strutture sono comunemente definite »ripostigli« nella letteratura di settore.

Il ripostiglio proteggeva il vaso ma soprattutto la sostanza in esso contenuta al momento dell'occultamento a causa del suo valore intrinseco o simbolico-rituale.

Al fine di chiarire tali supposizioni e di fondarle su presupposti scientifici, si è deciso di procedere alla determinazione dei residui organici attraverso specifiche analisi chimiche.

I reperti destinati al trattamento sono stati selezionati seguendo un criterio topografico e tipologico. Infatti i tre *dolia* campione provengono da tre differenti necropoli: Bazzano – zona industriale, nella piana dell'Aquila, Caporciano-Centurelli, nella piana di Navelli e Capestrano-Capodacqua, nella valle Tritana; inoltre, essi afferiscono ciascuno a un tipo formale differente.

Le analisi chimiche sono state condotte dalla Dott.ssa Alessandra Pecci, ricercatrice presso il LSAA (Laboratorio di Scienze applicate all'archeologia) del Dipartimento di Archeologia e Storia delle Arti dell'Università degli Studi di Siena.

La tecnologia impiegata è quella della gascromatografia insieme alla spettrometria di massa (GC/SM).

La gascromatografia consiste nell'identificare i *biomarkers* molecolari, cioè i composti rimasti »intrappolati« nel corpo poroso della ceramica archeologica anche in assenza di residui macroscopici, e nel confrontarli successivamente con materiali organici contemporanei (per la definizione cfr. Colombini et al. 2007, 4).

I *biomarkers* possono essere componenti stabili del materiale organico originario, ma anche prodotti della sua degradazione antropica o naturale.

I campioni di argilla sono stati innanzitutto sottoposti ad una serie di *spot test* per verificare preventivamente la presenza di fosfati, residui proteici e acidi grassi. Accertata l'effettiva presenza di tali residui è stato possibile proseguire con la seconda fase del procedimento analitico.

¹ Colgo l'occasione per rivolgere i miei più sinceri ringraziamenti alla Dott.ssa Alessandra Pecci per la grande professionalità dimostrata e per la disponibilità al confronto e al dialogo. Ringrazio sentitamente la Sig.ra Stefania Montanaro, restauratrice presso i laboratori di Musè, per i consigli e il sostegno morale e professionale con i quali mi ha indirizzato durante la delicata operazione di prelievo dei campioni ceramici. Un ringraziamento anche alla mia relatrice, Prof.ssa Gilda Bartoloni, docente di Etruscologia per la Scuola di Specializzazione in Archeologia

presso Sapienza- Roma 1, che ha assecondato e stimolato il mio desiderio di approfondire lo studio dei reperti provenienti dalla mia terra in occasione del diploma di specializzazione, consentendomi così di maturare professionalmente. Infine, grazie al RGZM per aver acconsentito al mio intervento e al mio amico e collega Joachim Weidig, il quale ha compreso che l'archeologia è un gioco di squadra e mi ha concesso il grande privilegio di contribuire nel mio piccolo alla redazione di questa pubblicazione e al recupero delle radici culturali della mia gente.

I campioni sono stati elaborati seguendo tre differenti procedure per via umida: un'estrazione in cloroformio metanolo e un'idrolisi in cloroformio, a formare entrambe una miscela lipidica, e un'estrazione in etilacetato, per confermare o escludere l'eventuale presenza di acido tartarico.

Successivamente i tre estratti ottenuti sono stati introdotti nel gascromatografo al fine di precisare i risultati generici dei precedenti *spot test* attraverso l'attribuzione a sostanze specifiche.

Questo in breve il funzionamento: la soluzione viene trasportata dall'iniettore alla colonna separativa attraverso un gas inerte detto fase mobile. I singoli componenti della miscela eluiscono, cioè si separano, in tempi differenti all'estremità della colonna gascromatografica dove uno spettrometro di massa ne permette l'identificazione e la quantificazione.

Di seguito analizzeremo i risultati ottenuti per il dolio associato alla tomba 1112 della necropoli di Bazzano (Taf. 377, 4; Kat.-Nr. 1112.4) e procederemo al confronto con quelli degli altri due esemplari.

È indispensabile sottolineare la potenziale polifunzionalità di uno stesso esemplare: nel corso della sua «esistenza», un contenitore, specialmente un'olla o un vaso simile, come un dolio appunto, poteva essere impiegato per molteplici finalità.

Questa caratteristica complica l'interpretazione dei dati forniti dalle analisi dato che sostanze diverse possono sia essere ricondotte a usi differenti del recipiente sia essere spiegate come ingredienti di uno stesso alimento².

Pertanto i dati ottenuti saranno esaminati proponendo tutte le soluzioni possibili.

Il cromatogramma (fig. 1) sottolinea come in tutti e tre gli estratti siano evidenti picchi molto elevati di acido deidroabietico, 7 oxodeidroabietico e abietico, accanto a quantità inferiori di acido isopimarico. Si tratta di diterpeni abietici, cioè terpeni con 20 atomi di carbonio per molecola.

I terpeni si caratterizzano come *biomarkers* delle resine. Esse sono costituite da mono-, sesqui-, di- e tri-terpeni che possiedono rispettivamente 10, 15, 20 e 30 atomi di carbonio per molecola.

Mentre i primi due tipi di terpeni sono presenti nella maggior parte delle resine e a causa della loro elevata volatilità si riscontrano raramente nei campioni antichi, i di- e i tri-terpeni, che si conservano più facilmente, permettono di risalire alla specie vegetale cui la resina appartiene.

La presenza dei summenzionati diterpeni abietici ci consente, pertanto, di identificare la resina utilizzata nel dolio Bazzano-Edimo 1112 come resina di *Pinaceae* o *Abietaceae*³.

È possibile fornire due differenti spiegazioni in merito alla presenza di resina all'interno del dolio di Bazzano ed è opportuno sottolineare che l'una ipotesi non esclude necessariamente l'altra. Innanzitutto alla resina possiamo attribuire la funzione di impermeabilizzante: in questo caso il suo uso è riconducibile al miglioramento delle proprietà tecniche del contenitore.

A rafforzare tale ipotesi è il dato sulla presenza del terpene 7 oxodeidroabietico, il quale potrebbe suggerire l'attuazione di un processo ossidativo avvenuto durante l'essiccamento del materiale resinoso eventualmente spalmato sulle pareti del vaso.

L'assenza del retene suggerisce la mancanza di processi di decarbossilazione e aromatizzazione e permette di escludere che la resina sia stata sottoposta a processi termici al fine di essere trasformata in pece.

L'ipotesi della resina come rivestimento è avvalorata, nel nostro esempio, dall'associazione con i costituenti molecolari della cera d'api, la presenza dei quali è stata appurata dall'idrolisi in cloroformio metanolo: si tratta

² Cfr. Pecci 2004, 528: «Poiché la ceramica ha la caratteristica di assorbire tutte le sostanze liquide che vi sono entrate in contatto, e poiché spesso i recipienti analizzati erano stati destinati a svolgere funzioni molteplici, l'interpretazione del risultato delle analisi e l'attribuzione di una singola specifica funzione sono spesso difficili da determinare». Cfr. Pecci 2006, 517: «[...] una stessa forma ceramica come l'olla poteva avere funzioni diverse ed es-

sere destinata alla cottura di alimenti, alla conservazione di olio, materiali solidi, oppure della pece».

³ Quella delle *Pinaceae* (dal latino *Pinus*) è una famiglia di piante Conifere diffuse soprattutto nell'emisfero boreale. Vi appartengono l'abete, il cedro, il larice e il pino. Per l'identificazione dei *biomarkers* cfr. Fox/Heron/Sutton 1995; Eerkens 2002, 100; Colombini et al. 2007, 5-7.

di acidi grassi saturi a catena lunga (da C_{21:0} a C_{30:0}), di alcoli lineari (da C₂₂ a C₂₈) e di idrocarburi saturi.

L'uso della cera d'api come rivestimento è attestato in Europa lungo un ampio arco cronologico che va dal neolitico all'epoca medievale, prima della comparsa della tecnica dell'invetriatura.

La cera veniva utilizzata proprio in associazione con la resina per la realizzazione di un composto trasparente da utilizzare come rivestimento impermeabile: lo dimostrano le analisi condotte dalla Dott.ssa A. Pecci su un campione di frammenti ceramici appartenenti non solo a olle ma anche a bacini e boccali provenienti da quattro differenti aree della Toscana e riferibili ad un arco cronologico che va dall'inizio dell'XI alla fine del XIV secolo.

A rafforzare la tesi della cera d'api giunge anche la presenza, verificata seppure in tracce, dell'acido palmitico (C_{16:0}).

È stato dimostrato infatti, attraverso esperimenti di laboratorio incentrati sulla degradazione della cera d'api controllata attraverso riscaldamento indotto, come l'acido palmitico, qualora sia associato agli alcoli a catena lunga con pari numero di atomi di carbonio, agli idrocarburi a catena lunga con numero dispari di atomi di carbonio e agli acidi grassi a catena lunga con numero pari di atomi di carbonio, come si verifica nel nostro caso, sia spiegabile come prodotto derivato dalla degradazione per idrolisi degli esteri palmitati a catena lunga propri della cera (Regert et al. 2001).

Non possiamo escludere *a priori* che i *markers* suddetti indichino il miele dato che esso li condivide con la cera d'api.

Tra i composti di origine animale, oltre all'acido palmitico (C_{16:0}), di cui si è detto poc'anzi, si riscontrano anche picchi di acido stearico (C_{18:0}), quantitativamente inferiore rispetto al primo, e di colesterolo. I grassi animali possono richiamare ancora una volta un'associazione funzionale con la resina e la cera d'api (Blinkhorn/Denham 1995, 113-127).

Come riferito dalla Dott.ssa A. Pecci, i grassi animali migliorano la morbidezza del composto all'interno del quale la resina tende a seccare rapidamente a contatto con l'aria (Pecci 2006, 520), consentendo in tal modo di spalmarlo più facilmente.

La presenza di acidi grassi saturi a numero dispari di atomi di carbonio in forma ramificata come C_{15:0} e C_{17:0} ci porterebbe ad ipotizzare una possibile origine del grasso da animali ruminanti, essendo essi presenti nel *rumen*.

Tuttavia il cromatogramma riproduce anche picchi piuttosto modesti di acidi grassi saturi a catena corta e media da C_{8:0} a C_{14:0} che vengono associati in letteratura alla presenza di prodotti caseari.

Per dissipare definitivamente il dubbio e stabilire con un certo margine di sicurezza che si tratti effettivamente di latte o formaggio e non di adipe di ovicaprini si renderebbe necessario un secondo procedimento che consiste nell'analisi isotopica attraverso CG-C-IRMS.

Tornando alle ipotesi legate all'uso della resina, l'altissima percentuale di terpeni riscontrata nel dolio 1112 porterebbe a suggerire anche una funzione riferibile al contenuto anziché al contenitore.

Potremmo supporre che la resina fosse stata utilizzata come ingrediente aggiunto alla sostanza alimentare contenuta nei *dolia*?

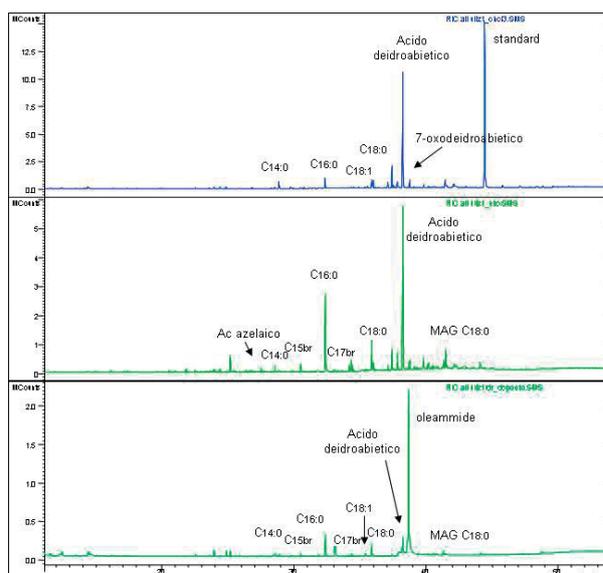


Fig. 1 Cromatogramma.

Questa seconda soluzione si rivela fondata se analizziamo gli altri dati forniti dalla gascromatografia. Dalla seconda idrolisi, quella in etileacetato, apprendiamo infatti che sono presenti anche acidi collegati alla fermentazione, come l'acido benzoico, acetico e succinico.

Questi elementi ci consentono di suggerire l'effettiva presenza di una bevanda alcolica non necessariamente identificabile con il vino, data l'assenza del suo *biomarker* specifico, quale l'acido tartarico o i prodotti della sua degradazione, i sali tartrati, elementi questi estremamente volatili. Potremmo immaginare che tale bevanda alcolica sia stata ottenuta anche attraverso la fermentazione di un altro tipo di frutto.

Escludendo la possibilità che possa trattarsi di datteri, data l'assenza di questa specie vegetale nel quadro del territorio preso in esame, potremmo proporre come valida alternativa le mele, i fichi, le prugne o i frutti di bosco.

Anche questi frutti contengono il *Saccharomyces Cerevisiae*, il microrganismo che attiva il processo di fermentazione trasformando zuccheri semplici in anidride carbonica e alcool.

Tuttavia, nei frutti più fibrosi dell'uva la concentrazione di zuccheri, di cui appunto il lievito si nutre mettendone in atto la trasformazione, è eccessivamente alta, tanto da richiedere una preventiva diluizione del succo con dell'acqua, diversamente da quanto accade con l'uva nel cui mosto il lievito trova la giusta percentuale di acqua e di sostanze nutritive necessarie alla sua proliferazione (McGovern 2006, 301-302).

Pertanto, se associamo i dati sulla presenza dei di-terpeni a quelli degli acidi della fermentazione, potremmo pensare, assai opportunamente, ad un uso della resina riferito al contenuto: l'inibizione del processo di acetificazione e/o l'aromatizzazione di una presunta bevanda alcolica contenuta nel vaso. Le resine degli alberi erano utilizzate come additivi del vino perché, grazie alle loro facoltà antiossidanti, erano in grado di bloccare la moltiplicazione dell'*acetobacter* cui si attribuisce la trasformazione dell'etanolo in acido acetico. Tuttavia è interessante notare come, tra i dati ottenuti dall'idrolisi in cloroformio, risultino emergere anche piccole quantità di acido azelaico, un diacido con 9 atomi di carbonio, comunemente noto come principale prodotto della degradazione dell'acido oleico (C_{18:1}), accanto a tracce piuttosto consistenti di oleammide e oleonitrile che la Dott.ssa A. Pecci spiegherebbe come prodotti derivati dalla degradazione dello stesso acido⁴.

L'acido oleico è il costituente principale dell'olio d'oliva.

Questo dato, che in un primo momento è risultato in contrasto con la presenza degli acidi della fermentazione, ha trovato poi una spiegazione suggestiva in un possibile uso del contenitore riferibile alla fase precedente all'occultamento.

È ipotizzabile che i *dolia* in questione siano stati impiegati per contenere olio durante la loro vita e siano poi stati destinati a una bevanda alcolica, forse aromatizzata con resina, in una fase successiva, quella legata alla ritualità della tumulazione.

La funzione del dolio potrebbe quindi essere stata convertita in virtù del cambiamento del contesto di riferimento.

Un dato interessante: i risultati ottenuti per il dolio della tomba 1112 di Bazzano trovano precisi riscontri in quelli degli altri due vasi che sono stati sottoposti ad analisi molecolare, cioè il dolio proveniente dalla tomba 176 della necropoli di Capestrano-Capodacqua e quello della tomba 112 della necropoli di Caporciano-Centurelli.

In tutti e tre i casi sono particolarmente evidenti i picchi di terpeni associati alla presenza di resina, così come gli indicatori riferibili alla cera d'api e al grasso di animali ruminanti.

⁴ Per l'acido oleico come composto principale dell'olio d'oliva: Condamin et al. 1976, 195-201. La Dott.ssa A. Pecci mi ha comunicato che questo tipo di degradazione con oleammide e ole-

onitrile non ha precedenti nella letteratura sull'argomento e si attesterebbe nei nostri esempi per la prima volta.

Il dolio di Bazzano condivide con quello di Caporciano-Centurelli la presenza di oleammide e oleonitrile, prodotti questi che non sembrano invece manifestarsi nel dolio di Capestrano, nonostante in quest'ultimo sia attestato l'acido azelaico.

BIBLIOGRAFIA

- Blinkhorn/Denham 1995: P. W. Blinkhorn / V. Denham, Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics. *Archaeometry* 37/1, 1995, 113-127.
- Colombini et al. 2007: M. P. Colombini / G. Giachi / F. Modugno / E. Ribechini, Caratterizzazione dei materiali organici. Il caso del cantiere delle navi antiche di Pisa. *Gradus Suppl.* 3 (Firenze, Pisa 2007).
- Condamin et al. 1976: J. Condamin / F. Formenti / O. M. Metais / M. Michel / P. Blond, The application of gaschromatography to the tracing of oil in ancient amphorae. *Archaeometry* 18/2, 1976, 195-201.
- Eerkens 2002: J. Eerkens, The preservation and identification of pinon resins by GC-MS in pottery from the Western Great Basins. *Archaeometry* 44, 2002, 95-105.
- Fox/Heron/Sutton 1995: A. Fox / C. Heron / M. Q. Sutton, Characterization of natural products on native archaeological and ethnographic materials from the Great Basin region, USA: a preliminary study. *Archaeometry* 37/2, 1995, 363-375.
- McGovern 2006: P. McGovern, *L'archeologo e l'uva* (Roma 2006).
- Pecci 2004: A. Pecci, L'analisi funzionale della ceramica attraverso lo studio dei residui organici. *Archeologia medievale* 31, 2004, 527-534.
- Pecci 2006: A. Pecci, Rivestimenti organici nelle ceramiche medievali: un accorgimento tecnologico »invisibile«? *Archeologia medievale* 33, 2006, 517-523.
- Regert et al. 2001: M. Regert / S. Colinart / L. Degrand / O. Decavallas, Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts. *Archaeometry* 43/4, 2001, 549-569.