



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
in Scienze chimiche per la Conservazione e il Restauro
(LM-54 Scienze chimiche, ord.207/04)

Tesi di Laurea

**La pittura corporale nelle antiche civiltà mesoamericane:
studio di frammenti d'ossa umane pigmentati**

Relatrici

Prof.ssa Francesca Caterina Izzo
Maria Luisa Vázquez De Ágredos Pascual

Laureanda

Carolina Rigon
Maricola 843489

Anno Accademico

2018 / 2019

INDICE

1. INTRODUZIONE E SCOPO	1
2. INTRODUZIONE	4
2.1 Introduzione storica: la civiltà maya	4
2.1.1 Il rapporto con il divino e i riti di sepoltura	10
2.2 Introduzione ai materiali.....	17
2.2.1 Le ossa in contesti funerari antichi	17
2.2.2 I pigmenti: terre rosse e cinabro.....	20
2.2.3 I leganti organici impiegati nelle formulazioni di unguenti: olii, grassi e resine	22
3. MATERIALI E METODI	30
3.1 I Campioni	30
3.2 Tecniche d'indagine impiegate.....	31
3.2.1 Osservazione dei campioni: microscopia ottica	31
3.2.2 Spettroscopia di assorbimento UV-VIS con sonda a riflessione diffusa	31
3.2.3 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier in modalità ATR (FTIR-ATR)	32
3.2.4 Microscopio a scansione elettronica accoppiata a spettrometria X a dispersione di energia (SEM-EDX)	35
3.2.5 Gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS).....	37
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	46
4.1 Studio morfologico e analisi dei pigmenti impiegati	46
4.1.1 Sito archeologico n.1 – gruppo di campioni "C"	54
4.1.2 Sito archeologico n.2 – gruppo di campioni "X"	72
4.1 Studio dei materiali organici	83
4.3 Considerazioni finali.....	94
5. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE	111

Ogni nuovo mattino, uscirò per le
strade cercando i colori.

(Cesare Pavese)

1. INTRODUZIONE E SCOPO

Il colore, da un punto di vista fisico, è il risultato dell'interazione fra l'onda elettromagnetica e la superficie con cui viene in contatto ma alla percezione visiva umana può risultare come una sorta di fenomeno enigmatico e misterioso. Con il termine colore in questo caso mi riferisco ad un concetto astratto, l'uso di una parola generica che ne racchiude tutte le accezioni attribuibili. Si pensa quindi al colore come ad una percezione visiva, ad un mezzo comunicativo ma anche ad un termine con cui genericamente (e molte volte erroneamente) ci si riferisce alle pitture, intese da un punto di vista tecnico come composti più o meno complessi costituiti da un pigmento o colorante ed un legante. Ecco perché in questa breve introduzione il termine "colore" potrà assumere entrambe le valenze.

Fin dai tempi più remoti il colore ha avuto un ruolo fondamentale nella vita degli uomini di ogni epoca storica a cui da sempre vengono attribuiti significati simbolici, che rievocano e suggeriscono sensazioni, immagini e momenti. Primissima fonte ispiratrice, generatrice di migliaia di sfumature e tinte è la natura che ci offre una vasta gamma di colori di ogni genere. Proprio da lei fin dall'antichità gli artisti di tutte le epoche e di tutto il mondo hanno preso ispirazione basando sull'utilizzo dei colori le loro esistenze. Hanno affidato alla suggestione della cromia il loro linguaggio, ne hanno fatto il loro mezzo di comunicazione con il mondo.

Il colore, inteso come percezione fisiologica, ha un forte impatto psicologico ed emozionale sull'uomo che, inevitabilmente, risente di questa straordinaria capacità che hanno le migliaia di tinte naturali e sintetiche di catturare l'occhio e infondere sensazioni. La capacità espressiva del colore viene sfruttata in numerosi ambiti basti pensare a come venga magistralmente utilizzato nelle campagne pubblicitarie per influenzare i consumatori, come i colori storicamente e tradizionalmente vengano scelti per rappresentare un evento particolare della vita, un matrimonio, un funerale, i colori che vengono impiegati per descrivere la sfera femminile e quella maschile, i colori opportunamente scelti per le loro proprietà intrinseche di trasmettere sensazione di calore o freddezza, i colori utilizzati per abbellire, decorare.

Così ogni civiltà conferisce al colore caratteristiche e significati peculiari, che costituiscono un codice comunicativo alternativo e delineano gli aspetti più folcloristici di una popolazione. Potremmo dire

quindi che il colore accompagna il cammino evolutivo dell'uomo dai tempi più antichi ed è diventato uno strumento essenziale di espressione tanto che costantemente si investe sulle sue capacità evocative.

Questo lavoro di tesi è strettamente connesso al concetto di "colore" espresso in termini di mezzo simbolico, espressivo, come ausilio a riti tradizionali che racchiudono la sfera mistica di un'intera civiltà, nello specifico quella maya. Il colore legato all'aspetto rituale, cerimonioso in un frangente, quello funebre, in cui ancora oggi assume valenze fortemente simboliche.

Come accade al giorno d'oggi, infatti, anche nelle antiche culture mesoamericane ed in particolare nella civiltà maya i colori giocavano un ruolo rilevante nella vita della società. Venivano infatti utilizzati sia per la decorazione murale e di oggetti di utilizzo comune ma anche in riti e/o cerimonie in particolare in quelle funebri. In questo frangente il colore assumeva connotazioni simboliche e veniva scelto in base anche alla classe di appartenenza del defunto, secondo cui i pigmenti più "preziosi" erano riservati alla classe aristocratica [1].

Il lavoro presentato è il frutto di un progetto sviluppato in collaborazione fra Università di Valencia e Università Ca' Foscari di Venezia a cui ho potuto prendere parte grazie ad una borsa di studio vinta all'interno del programma internazionale Erasmus+. La collaborazione siglata dalla dott.ssa Francesca Caterina Izzo e dalla prof.ssa Maria Luisa Vázquez De Ágredos Pascual, ha previsto lo svolgimento di parte del lavoro presso il laboratorio de Analisis de Obras de Arte dell'Università di Valencia ed è stato poi ultimato presso i laboratori dell'Università Ca' Foscari.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di indagare la composizione di pitture corporali ritrovate sulla superficie di frammenti ossei presso due siti archeologici del Messico meridionale. Queste pitture, impiegate in riti funerari dalle antiche popolazioni maya sono state studiate mediante tecniche analitiche che hanno permesso l'identificazione sia della struttura inorganica, quindi la natura dei pigmenti ed eventuali riempitivi impiegati, che della frazione organica legata all'utilizzo di leganti. L'intero lavoro quindi si colloca in un frangente internazionale che coinvolge università italiana e spagnola con l'appoggio di lavoro e competenze situate oltreoceano. L'operato di diverse figure professionali si amalgama in un clima di cooperazione e scambio multidisciplinare.

Il progetto è altamente innovativo in quanto tratta delle tematiche non ancora molto approfondite. La natura delle ricette e gli ingredienti utilizzati per queste pitture corporali sono ancora quasi del tutto sconosciuti, e pochi studi si ritrovano in merito. La civiltà maya è stata studiata molto dal punto

di vista storiografico ma esistono poche informazioni correlabili ad approcci di natura più scientifica. L'interesse è sempre stato indirizzato più verso i frammenti archeologici di oggettistica quotidiana o ai resti architettonici. Le ossa fossili sono state molto studiate ma come testimonianza di abitudini alimentari, patologie e/o correlazioni di varia natura con l'ambiente circostante [2][3]. Certo queste particolari "ossa colorate" hanno suscitato sin dai primi ritrovamenti molto interesse ma ad oggi circa la composizione specifica di queste pitture non si hanno informazioni complete.

Si aggiunge a questo quadro laconico di informazioni, la complessità delle indagini. Si tratta infatti di campioni che sono stati conservati in condizioni di inumazione per secoli, quindi possono aver subito delle alterazioni che ne hanno modificato la composizione e/o riportare componenti presenti come "inquinanti" che possono alterare la "veridicità" dei dati ottenuti. All'atto pratico, invece, si è registrata una netta difficoltà di separazione della singola frazione colorata dalla matrice, ovvero l'osso.

Va inoltre aggiunto che la quantità di campioni a disposizione e su cui è stato possibile lavorare era limitata. Nonostante alcuni frammenti ossei fossero anche relativamente nell'ordine di grandezza di alcuni mm e in alcuni casi vicino ai cm, le aree colorate presenti erano nettamente circoscritte (in alcuni casi ridotte a pochi mm). Questo è risultato essere un forte problema soprattutto nel caso delle analisi della frazione organica.

Per tutti questi motivi lavorare a questo progetto per me è stato molto stimolante, sia nel cammino della ricerca scientifica ma anche sulla strada della scoperta di una civiltà che fino a prima di intraprendere questo progetto conoscevo solo in parte. Devo ammettere che al principio è stato quantomeno strano pensare di lavorare con frammenti ossei reali, appartenenti quindi a defunti, cosa che mi è capitata per la primissima volta. Allo stesso tempo però ritrovarsi a lavorare con campioni così particolari è stato per me fonte di curiosità continua e voglia di riuscire ad estrapolare quante più informazioni possibili.

Non è stato sempre facile; talvolta maneggiare i campioni si è rivelata un'operazione complessa, essendo per loro natura fragili ed estrarre la matrice colorata in alcuni casi è stato davvero difficile. Senza dubbio però, questo progetto è stata un'opportunità unica per poter ampliare notevolmente le mie capacità operative e le mie competenze. Inoltre, partecipare ad un progetto così innovativo mi ha permesso di entrare in stretto contatto con la realtà della ricerca in ambito mondiale e capire in cosa consista veramente un progetto d'indagine.

Poter contribuire nel mio piccolo a raccogliere ulteriori informazioni relative ad una parentesi culturale e tradizionale così unica è stato davvero appassionante.

2. INTRODUZIONE

2.1 Introduzione storica: la civiltà maya

Il fascino che da sempre esercita la civiltà maya forse risiede nel fatto che questa popolazione, e con lei molte altre civiltà precolombiane, rimasero sconosciute fino al 1492 quando Cristoforo Colombo sbarcando sulle coste americane ne portò alla luce l'esistenza. Per centinaia di anni quindi nessuno del "mondo europeo" era mai venuto a contatto con queste genti; era rimasta nell'ombra fino ad all'ora l'esistenza di una sorta di mondo parallelo a quello che fino a quel momento era conosciuto.

La cultura maya è una delle più studiate della Mesoamerica, nonostante sorprenda sempre la vastità e la ricchezza della sua eredità che rimane ancora oggi in gran parte misteriosa [4].

Quando si pensa alla società maya però spesso non ci si rende conto che si sta parlando di una popolazione distribuita in oltre trecentomila chilometri quadrati, in un territorio oggi occupato da Messico meridionale, Guatemala, Belize, parti dell'Honduras ed El Salvador (fig.2.1). Viene naturale riconoscere quindi che si tratti in realtà di un tessuto urbano e socio-culturale organico e molto complesso.



L'estensione del territorio da loro occupato racchiudeva tipologie ambientali molto diversificate (pianure, basso ed alti piani, zone pedemontane): i maya seppero abilmente sfruttare questo territorio che permise la loro fioritura e li restituì al mondo come una delle civiltà più complesse ed intriganti mai esistite.

Figura 2.1. Territori della distribuzione dell'area culturale maya [1].

Le radici di questa civiltà vennero fondate circa durante il secondo millennio a.C. quando piccoli gruppi di cacciatori e raccoglitori nomadi (la cui presenza era già stata identificata decenni prima) non più solo di passaggio, decisero di sfruttare il territorio coltivando mais e successivamente stanziarvi dei piccoli villaggi. La vita in queste fasi primordiali si basava sulla raccolta e immagazzinamento di piante coltivate.

La crescita demografica progressiva della piccola società si affiancò ad un sempre più crescente affermarsi di complessi sviluppi tecnologici in diversi campi (economia, politica, religione, arte). La successiva espansione ed accrescimento di diversi centri portò ad uno sviluppo che vide l'erezione di edifici pubblici con conseguente affermazione di numerose città diventate poi simbolo della civiltà maya.



Figura 2.2. Schema cronologico antica civiltà maya [1].

Gli studiosi suddividono la storia della civiltà maya in tre grandi periodi che secondo alcuni sono semplicemente il frutto di una suddivisione arbitraria e non di una vera e propria panoramica dell'evoluzione generale (fig.2.2).

Il periodo più antico definito Preclassico (circa dal 1800 a.C. al 250 d.C.) vede delinearsi i rudimenti di questa società che poi caratterizzeranno la cultura maya e che sono il frutto di influenze provenienti da altri gruppi mesoamericani, come gli Olmechi della costa del Golfo del Messico e i creatori della cultura Izapa, stanziati nella regione meridionale dell'area maya. Qui si svilupparono i primi villaggi, dove gli abitanti praticavano come principale attività l'agricoltura, che era anche fondamentale risorsa economica. A seguito dello sviluppo dell'attività agricola si verificò un

incremento demografico che innescò un processo di graduale "strutturazione" della società, con l'introduzione di attività come scrittura, arti plastiche e studi scientifici [4].

Il periodo più fiorente e proficuo prende il nome di epoca Classica, dagli inizi del II secolo d.C. fino al IX secolo, in cui questa civiltà abbraccia un'espansione ed un'elevazione culturale all'epoca senza eguali. Si assiste ad una strutturazione della società secondo gruppi di potere, meglio dette classi sociali e si consolida un'organizzazione socio-culturale basata sull'intima relazione fra politica e religione. In ambito produttivo si registra un incremento di agricoltura ed allevamento dovuto anche al raggiungimento di risultati eccellenti in campo tecnologico. In questo frangente si procede anche alla costruzione di importanti centri urbani con abitazioni private, spazi comuni ed edifici destinati al culto (fig.2.3). Organica e imponente, l'architettura maya sorprende per la sua maestosità e la ricchezza delle sue decorazioni. Gli edifici monumentali sono infatti una testimonianza della notevole complessità compositiva degli ornamenti destinati sia agli esterni che agli ambienti interni. Nella maggior parte dei casi l'apparato decorativo è essenzialmente di natura grafica ma in alcuni centri, dove probabilmente gli artigiani affinarono le tecniche di modellazione, si possono incontrare edifici interamente decorati a bassorilievo.

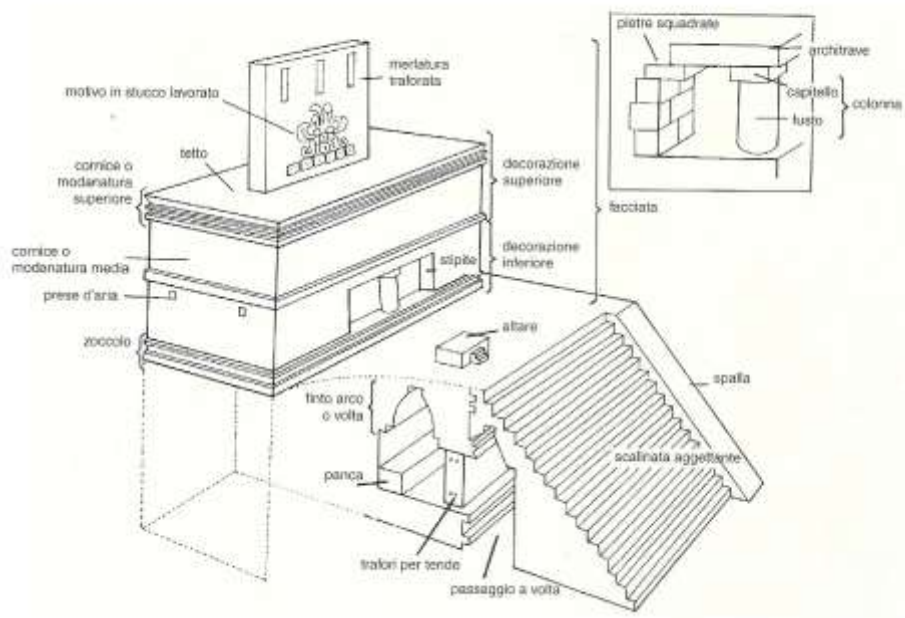


Figura 2.3. Illustrazione che rappresenta alcuni elementi architettonici di comune utilizzo nell'architettura maya [1].

Parallelamente si sviluppano arti e mestieri, come testimoniano i numerosi manufatti di straordinaria fattura, discipline di varia natura e prende forma la profonda creatività spirituale che ha consacrato i maya come una delle civiltà più emblematiche della storia [4].

Gli oggetti d'artigianato a noi pervenuti sono la testimonianza della profonda abilità artistica raggiunta dagli artigiani maya che al fine di accontentare le richieste esigenti dei potenti, riuscirono a spingere questa attività fino livelli tecnologici elevati. Vasellame raffinemente decorato e piccoli oggetti tridimensionali che oltre ad essere un esempio di artigianato etnico, sono una fonte diretta di importanti informazioni relative alle abitudini e alle tradizioni socio-culturali del mondo maya. Le decorazioni, infatti, nella maggior parte dei casi descrivono scene di vita comunitaria e/o riproducono graficamente il credo popolare.

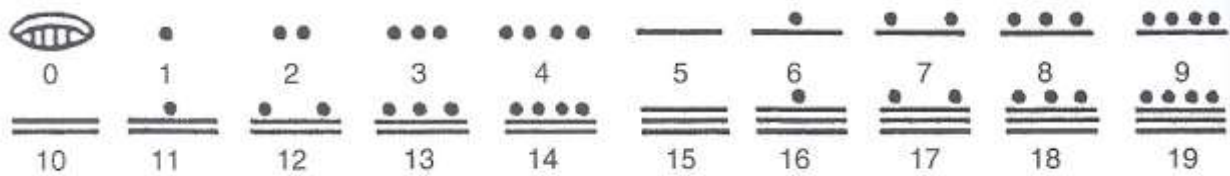


Figura 2.4. Rappresentazione della numerazione maya da 0 a 19 [5].

Nonostante i pareri degli esperti siano discordanti, anche la scrittura era un aspetto importante nella vita sociale maya. Non se ne conoscono completamente ancora l'utilizzo e l'effettivo significato tanto che ancora diversi codici rimangono ad oggi indecifrati, ma gli studi legati ai ritrovamenti archeologici affermano con certezza che la scrittura, ed in particolare il sistema numerico, veniva impiegata dal popolo maya soprattutto per l'elaborazione dei calendari (fig.2.4). La scrittura maya utilizzava una serie di glifi sillabici e sostanzialmente utilizzava due tipologie di geroglifici: i "principali" con dimensioni maggiori e quelli "affissi" ovvero segni minori che potevano collocarsi vicino o dentro al segno principale formando così dei cartigli. Più cartigli raggruppati formavano una frase ed uniti componevano un testo che generalmente seguiva un ordine grammaticale preciso determinato da elemento temporale, verbo, soggetto ed oggetto [5]. Un esempio viene riportato in fig.5 in cui è raffigurata una stele con un'iscrizione.

Nel corso della sua storia, il popolo maya, apportò più volte una serie di modifiche alla grammatica per costruire un apparato comunicativo che fosse completo e preciso. Ci vollero numerose sperimentazioni e "prove" prima di arrivare al risultato finale. Ancora una volta la testimonianza di come questa popolazione operasse in un contesto organizzato e potesse rifarsi ad abilità e competenze profondamente sviluppate.

In questo contesto estremamente dinamico e tecnologicamente avanzato per l'epoca, prende forma la civiltà maya che si dirige sempre più verso una struttura della vita di comunità organica e straordinariamente organizzata.

Verso il IX secolo però si assiste ad un progressivo processo di regressione conosciuto come "collasso maya" che vede l'abbandono di numerose città principali dell'area centrale che decadono in uno stato di abbandono. Non esiste ancora un'ipotesi universalmente riconosciuta tra gli storici circa le cause di questo declino: alcuni parlano di crisi dell'agricoltura, altri si rifanno ad un'epidemia, altri ancora sospettano scontri politici che avrebbero provocato gravi scontri [4].

Se nell'area centrale la civiltà maya non riuscirà mai più a rifiorire, nelle regioni settentrionali e meridionali, invece, si verificheranno dei cambiamenti importanti causati dall'arrivo di altri gruppi indigeni e soprattutto in coincidenza della conquista spagnola. A questo lasso di tempo che va dal 900 d.C. al 1524 d.C. viene attribuito il nome di "periodo Postclassico" di cui si possiedono informazioni maggiori grazie anche ai documenti registrati nei primi anni della colonizzazione spagnola [4].

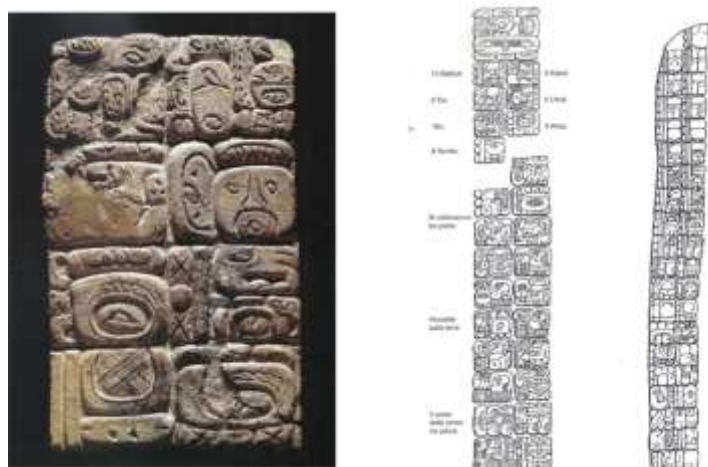


Figura 2.5. Foto di una stele in terracotta. A lato la ricostruzione grafica della stele c di Quiriguá [5].

In questo frangente si verificano profondi mutamenti culturali soprattutto a nord della penisola dello Yucatán. Si intensificano i commerci e nuove divinità e culti vengono introdotti nella cultura maya [4]; parallelamente una serie di riarrangiamenti interni e cambi all'interno del potere provocano l'abbandono da parte degli abitanti di numerose città a cui seguirono nuovi stanziamenti abitativi che verranno riconosciuti dagli Spagnoli come le "province".

Sebbene durante i primi anni di colonizzazione i maya conservarono una certa autonomia in un rapporto di scambio reciproco privilegio-obbedienza [6], nel corso dei secoli e plasmandosi alle variazioni di potere e legislazioni provenienti dal potere centrale stanziato in Spagna, la civiltà maya perse sempre più il controllo sui propri territori e sulla propria economia. Si innescò quindi un processo di passaggio di poteri che sbalzò questa popolazione nelle mani di diversi "padroni" delineando una storia popolare molto complessa e osservandola con un occhio soggettivo, forse, anche molto ingiusta.

Non è nell'interesse di questo lavoro approfondire la storia coloniale maya ma sembra comunque giusto riportare che questo particolare momento storico ha indotto la popolazione a rinunciare sempre di più alla propria tradizione per rispondere alle esigenze dei conquistatori che in qualche modo nel tempo hanno imposto il loro credo.

Il patrimonio maya è stato fortemente intaccato nel corso dei secoli, sfasciato e deturpato anche da guerre civili combattute in nome di ideologie probabilmente nemmeno condivise da questo popolo, ma imposte. Nel tempo quindi si assistette ad una progressiva perdita di identità di questa popolazione che tuttavia a poco a poco ne ha ricreata una nuova che a sua volta tenta di essere preservata dai "maya moderni" che tutt'oggi esistono e vivono negli altipiani dell'America Latina.

Documenti risalenti ai primi anni del IX secolo [6], infatti, riportano la popolazione maya come costituita da poco meno di sei milioni di abitanti che parlano venticinque lingue diverse. Più della metà della popolazione è distribuita in Guatemala, mentre una minoranza vive nello Yucatán e in Chiapas. Molti di loro si sono trasferiti negli Stati Uniti in cerca di lavoro [6].

La maggior parte dei "maya moderni" vive in condizioni di povertà o estrema povertà. Lottano per un'autonomia e un'esistenza dignitosa, giusta; rivendicano fortemente il diritto di occupare i loro territori natii e reclamano il posto nel mondo a loro legittimamente dovuto.

La ricostruzione della storia e delle antiche tradizioni maya si trasforma quindi come una sorta di operazione necessaria, il risarcimento di quell'identità etnica di cui questa antica popolazione è stata brutalmente privata.

2.1.1 Il rapporto con il divino e i riti di sepoltura

Il fatto che ci si possa basare solo parzialmente su documenti scritti ha portato a rielaborare la storia di queste civiltà cosiddette precolombiane (come per altro accade per molte altre civiltà) attraverso l'osservazione e la decodificazione delle tracce lasciate. Le informazioni quindi vengono estrapolate dalle testimonianze fisiche e sono soggette a continue rielaborazioni ed interpretazioni.

La maggior parte delle informazioni che sono state reperite riguardo la società maya provengono, infatti, dagli studi condotti sui reperti dissotterrati durante numerose campagne archeologiche, che oltre a riportare alla luce strutture, strumenti e ambienti della quotidianità, hanno restituito una complessa e affascinante realtà legata alla sfera divina/sovrannaturale e ai numerosi riti che caratterizzano la sfera spirituale di questo popolo. Ne sono l'esempio i numerosi oggetti d'artigianato, soprattutto vasi e scodelle, decorati molto spesso con immagini legate al mondo divino o raffigurazioni di storie fantastiche e miti. Questi oggetti, infatti, sono una sorta di racconto illustrato della tradizione popolare maya (fig. 2.6).



Figura 2.6. Esempi di vasi cilindrici policromi del periodo Tardo Classico, decorati con motivi geometrici, glifi e personaggi o azioni rituali con valore altamente simbolico [4].

Quando si pensa alla cultura maya, l'immaginario comune ne riconosce l'aspetto mistico come un tassello altamente caratteristico e peculiare e di fatto questo occupava veramente una posizione di rilievo nella vita sociale. Esisteva, infatti, una stretta e radicata connessione fra la vita di questa popolazione e la sfera esoterica legata al mondo divino e alle credenze (miti, profezie) ad esso connesse.

L'esistenza si basava su una concezione religiosa della vita secondo cui tutto era stato creato e continuava ad esistere grazie all'influenza di entità divine che intervenivano su tutti gli avvenimenti e regolavano ogni singolo episodio della quotidianità [7].

Il numero di divinità cui si rivolgevano i maya era molto ampio e per loro stessa natura erano figure in costante cambiamento: l'idea, come fulcro del pensiero popolare, di un continuo mutare di forme e generi per cui tutto è in continuo movimento e trasformazione.

Sebbene per i maya queste entità fossero in grado di creare e regolare la vita, quindi di fatto si posizionassero al di sopra dell'uomo, ne riconoscevano allo stesso tempo la natura effimera figurandole come entità imperfette che necessitavano di essere alimentate per sopravvivere. Questo concetto si ritrova ben espresso nei miti, nelle profezie e nei rituali. I rituali in particolare occupavano una posizione rilevante nell'ideologia e nella vita quotidiana di questa popolazione. Erano l'attività prioritaria e permettevano loro di comunicare con gli dei e di modellare le loro esistenze attraverso cerimonie purificatrici in grado di allontanare le influenze negative. L'uomo, infatti, era considerato il principale responsabile della sopravvivenza delle divinità, ragione per cui era necessario dedicar loro quotidianamente cura e attenzioni nonché sacrifici. [i maya] I cerimoniali e i riti acquistano per la popolazione maya, quindi, un'importanza estrema tanto che all'interno di molti centri urbani esistevano dei veri e propri nuclei cerimoniali, ossia degli spazi appositamente dedicati allo svolgimento delle numerose pratiche rituali.

È proprio in questo contesto, quello della ritualità, che si colloca l'oggetto di studio di questo lavoro di tesi essendo fortemente legato alle usanze e alle cerimonie adottate durante i riti di sepoltura.

Sepoltura evoca l'insieme di usi e costumi: rituali che marciano il passaggio del corpo dal mondo terreno a quello definito "ultraterreno". Ecco perché lo studio dei luoghi di sepoltura, come esprime Becker [8] può essere un'opportunità importante per raccogliere informazioni su come venga percepito il concetto di morte e tutto ciò che è legato al "dopo la vita" nella cultura presa in esame.

Sebbene lo studio e l'acquisizione di dati provenienti da ossa umane, che è il focus di tutto lo studio di questo lavoro, sia un'operazione piuttosto complessa dovuto ad una serie di fattori quali problematiche conservative, discrepanze legate al campionamento e agli standard di riferimento, mancanza di standardizzazione delle metodologie investigative [9], è possibile ricavare informazioni importanti specialmente in casi come questo in cui l'indagine non è solamente un momento conoscitivo della materia ma permette di ricostruire tasselli di tradizione popolare. Attraverso l'indagine di contesti mortuari maya, infatti, è stato possibile ricostruire nel tempo buona parte del contesto tradizionale e spirituale. Si è delineato in maniera più solida cosa prevedessero i riti funerari, portando alla luce la sfera esoterica e legata al culto dei morti che nel tempo ha avvolto questa civiltà in un'aura di mistero e curiosità, che da sempre attrae molteplici studiosi e appassionati.

I maya, come già anticipato, serbavano una forte connessione con le divinità che costituivano un fulcro essenziale della vita di comunità. Il passaggio dal mondo terreno a quello dei morti era un momento che non segnava una fine, ma bensì una sorta di cerimonia di accompagnamento verso la nuova vita. Per questo motivo in molte tombe maya scoperte, assieme al corpo del defunto sono stati ritrovati numerosi oggetti come vasi, statue votive e manufatti più o meno preziosi.

Questi – che insieme costituiscono il corredo funebre – oltre ad essere una forma di omaggio, dovevano servire ad accompagnare il defunto nel suo cammino e dovevano essergli d'aiuto una volta arrivato nell'aldilà. I piccoli oggetti d'artigianato che accompagnavano i defunti nella tomba possono essere considerati come degli ornamenti-talismani e potevano simboleggiare il ruolo, il lignaggio e la visione del mondo (politica, religiosa, economica) del defunto [10]. Oltre alle preziose statuette (fig.2.9) all'interno delle tombe molte volte potevano essere adagiati anche numerosi vasi e ciotole le cui decorazioni, oltre a motivi geometrici e/o floreali, potevano raffigurare personaggi o momenti di rituali con forte valenza simbolica.

Il fulcro della cerimonia rituale di accompagnamento risiedeva proprio nella preparazione del defunto. Il trattamento dei corpi post-mortem era per i maya una tradizione importantissima, legata anche ad una sfera esoterica e di relazione con il mondo ultraterreno che li ha portati a sviluppare una serie di particolari riti funerari atti ad omaggiare il defunto ed accompagnarlo verso il suo cammino.

La tipologia e la costruzione del rito funebre venivano adeguate alla classe di appartenenza del defunto. La "gente comune" veniva sepolta sotto il pavimento o dietro casa e generalmente senza

particolari cerimonie. Il corredo funerario era costituito da idoli di argilla, legno o pietra e altri oggetti che rimandavano alla professione del defunto. Ai membri dell'aristocrazia, invece, i maya riservavano riti più complessi e i defunti venivano sepolti in tombe nascoste sotto gli impianti o nelle mura stesse dei templi, o ancora al di sotto delle aree sacre [11].

La preparazione dei defunti "aristocratici" era intimamente legata all'utilizzo di "acque aromatiche", a cui venivano attribuite capacità purificatrici ed in grado di impregnare i corpi di vitalità psichica. In realtà le ricette di questi, dovremmo chiamarli più correttamente unguenti, prevedevano l'utilizzo di una matrice su cui potessero fissarsi le fragranze e allo stesso tempo dare una consistenza tale al prodotto da poter essere spalmato nonché preservare l'aroma nel tempo. A questo scopo venivano impiegati oli e grassi animali, ma anche resine e gomme di origine naturale. Gli aromi aggiunti erano estratti da semi, foglie, radici e petali di fiori mediante, molto verosimilmente, macerazione e/o compressione [12]. È probabile che l'utilizzo di queste acque e lozioni profumate fossero di uso comune tra gli aristocratici soprattutto durante i bagni di vapore¹ dove cospargersi il corpo con di lozioni a base di olii era prassi molto diffusa.

Alle formulazioni poi poteva essere aggiunto anche il pigmento, generalmente rosso, introdotto come elemento cerimoniale e fortemente simbolico, come testimoniano i ritrovamenti archeologici. (10; 9). Il più rappresentativo e simbolico è forse il ritrovamento di quella che è meglio conosciuta come "La regina rossa". Nel 1994 all'interno di un sarcofago presso la città di Palenque (Messico) sono stati rinvenuti i resti di una regina e di numerosi oggetti completamente ricoperti di pigmento rosso [14]. La preparazione dei pigmenti atti a questi scopi era un'attività molto praticata nelle città maya a tal punto che alcuni centri si specializzarono come accadde nella città mesoamericana di Teotihuacan in cui gli artigiani affinarono le tecniche dei processi produttivi di pigmenti e unguenti talvolta anche con proprietà medicinali [15]. Questo aspetto sottolinea ancor più come i maya fossero riusciti a raggiungere risultati eccezionali in campo tecnologico e di quanto avessero acquisito conoscenze anche in campo medico-curativo.

¹ All'interno dei Temazcales, una sorta di terme preistoriche dove gli aristocratici prendevano parte a delle saune cerimoniali.

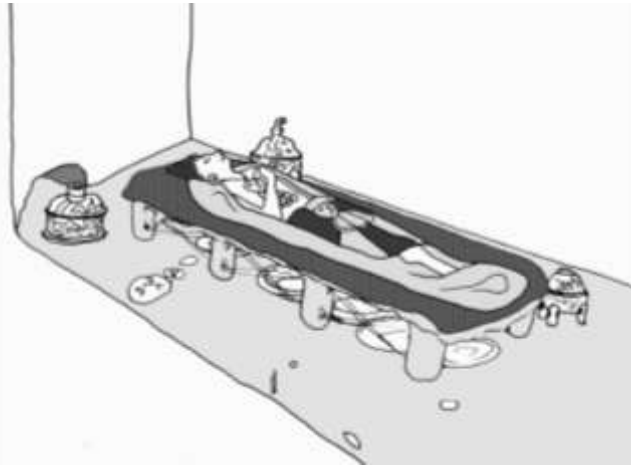


Figura 2.7. Ricostruzione ipotetica dell'interno di una tomba reale. Il corpo veniva avvolto in stuoie e/o teli e al suo fianco venivano posizionati gli oggetti di corredo funebre [16].

Il colore rosso assume per la popolazione maya un significato estremamente importante, simbolo del sangue nella sua forma duratura [1]. I pigmenti generalmente impiegati erano terre arancio-rossastre o cinabro. Il cinabro, considerata la sua rarità ed il suo legame con il mercurio, era il pigmento più prezioso a disposizione per la popolazione maya, che lo impiegava solamente per il trattamento dei defunti appartenenti alle classi sociali più elevate e poteva essere sostituito da ematite qualora questo non fosse disponibile [1]. Gli studi affermano che il cinabro occupava una posizione di nicchia nella sfera simbolica maya e proprio per questo a lui erano riconosciute potenzialità particolari. Essere cosparsi di cinabro e quindi giovare dei suoi benefici significava essere insigniti di un grande onore.

Il suo potere era appunto legato anche all'elemento caratteristico che lo compone, il mercurio. Questo elemento era infatti conosciuto fin dall'antichità e l'uomo lo conosceva in natura sia sottoforma liquida che nella sua aggregazione minerale, HgS, chiamato appunto cinabro di colore rosso. L'utilizzo del mercurio ha una vasta tradizione in tutto il mondo fin dai primi secoli a.C. ed era un prodotto impiegato con frequenza dalle antiche civiltà. Fra le altre cose l'uomo ne aveva osservato e compreso la tossicità e la sua capacità di inibire la decomposizione dei cadaveri. Probabilmente quindi l'utilizzo del cinabro era legato anche ad un'idea di preservazione dei corpi.

Lo testimoniano diversi ritrovamenti in cui questo minerale era impiegato a scopi conservativi, nonché cerimoniali in Cina e Giappone o nell'antico Egitto dove sono state ritrovate alcune tombe cosparse di questo pigmento o in cui erano presenti boccette contenenti mercurio liquido [1].

Forse anche per questi motivi il mercurio aveva suscitato nella popolazione maya un certo interesse. Ai loro occhi le sue potenzialità – che sono il frutto delle sue particolari caratteristiche fisico-

chimiche – dovevano sembrare qualcosa di "magico", il risultato di un'intima connessione con le divinità, tanto da attribuirgli quindi un significato astratto e simbolico.



Figura 2.8. Esempi di maschere funerarie realizzate con giadeite [10].

Del resto, la produzione di pigmenti ai maya non era pratica sconosciuta. Tra i migliori risultati tecnologici raggiunti da questa popolazione ritroviamo infatti proprio un pigmento, di una particolare tonalità di turchese molto intenso, noto come Blu maya. Da anni questo pigmento suscita un enorme interesse fra gli studiosi che non ne hanno ancora pienamente compreso i processi tecnologici di sintesi e produzione.

Per quanto riguarda la preparazione dei corpi nei riti funerari maya il cinabro come precedentemente descritto veniva inglobato nelle formulazioni di unguenti impiegati per il trattamento dei defunti ed era riservato ad una cerchia ristretta di uomini, generalmente appartenenti all'aristocrazia, data la sua preziosità.

In particolare, come viene riportato in diversi testi [15] e secondo quanto emerso da alcuni studi più recenti [16], i corpi venivano cosparsi con questi unguenti ed avvolti in diversi strati di stuoia. Venivano poi adagiati su una schiera di quattro piatti di ceramica a loro volta posati su un letto o sorta di materasso di semi di *Metopium Brownie*² (per i Maya conosciuti come semi di Cheechém). Prima di sigillare la tomba venivano riposti, insieme ai defunti, alcuni oggetti personali e offerte (fig.2.7). Come anticipato precedentemente, la natura del corredo funebre era legata alla classe di

² Pianta della famiglia delle Anacardiaceae. Molto diffusa in centro America si trova in Repubblica Dominicana, Belize, nord Guatemala, Curacao, Aruba, dallo Yucatán a Veracruz in Messico.

appartenenza del defunto. Le personalità di spicco della società infatti venivano sepolte accompagnate dai loro simboli del potere e da oggetti preziosi di varia natura (maschere, specchi, strumenti musicali, incenso, copale [1]).

Le teste molto spesso venivano adornate con maschere realizzate con pietre preziose come Giadeite, Ossidiana [16], e al loro fianco venivano deposti oggetti di artigianato finemente decorati.



Figura 2.9. Esempi di statuette ritrovate presso l'isola di Jaina e risalenti al periodo Tardo Classico.. In ordine da sinistra: individuo di alto rango; personaggio maschile; in alto a sinistra nella seconda foto donna anziana affetta da cecità; in basso sacerdote travestito da giaguaro per un rituale; sacerdotessa [10].

Dal periodo Preclassico Medio fino alla conquista spagnola, la giada era il materiale più ricercato e prezioso di tutta la Mesoamerica. Solo le personalità più potenti ed influenti potevano ottenerla e assicurarsi la disponibilità economica per mantenere gli artigiani addetti alla sua lavorazione. Si pensa che i caratteri soprannaturali e profondamente simbolici della giada fossero stati attribuiti dagli Olmechi che agli inizi del primo millennio la importavano dalla costa del Golfo [10].

Questo prezioso minerale veniva generalmente lavorato in maschere riccamente dettagliate (fig.8), asce e statuette tridimensionali.

Studiando i resti archeologici dell'isola di Jaina è stato scoperto che la popolazione maya qui stanziata seppelliva i defunti direttamente in fosse scavate nel terreno o in grandi olle (recipienti in terracotta) e giare di ceramica. Generalmente, come individuato in altri siti archeologici, i corpi adulti venivano avvolti in teli mentre i neonati venivano adagiati in posizione fetale all'interno di olle successivamente chiuse con piatti di argilla. La profondità degli interri poteva variare da sessanta centimetri a quasi tre metri [17].

2.2 Introduzione ai materiali

2.2.1 Le ossa in contesti funerari antichi

Nel corso del tempo, e tutt'ora, le ossa, animali ed umane, sono state oggetto di investigazione sia per ragioni clinico-mediche ma anche per indagini relative ai processi di invecchiamento. Quest'ultimo aspetto è oggetto di interesse di diverse discipline che coinvolgono l'archeologia, la paleontologia e l'archeometria [18]. Come afferma [19] questi fossili non sono materiale inerte, sono dati vivi che ci permettono di comprendere la naturalezza dei comportamenti dinamici del passato.

Sebbene possa sembrare un aspetto secondario lo studio delle ossa in realtà fornisce diverse informazioni utili di cui si servono gli studiosi soprattutto in ambito archeologico e forense.

In particolare, gli archeologici utilizzano determinati "marker elementari" che costituiscono uno strumento prezioso per recuperare importanti informazioni relative alle abitudini e all'economia legati al cibo, permettendo così la ricostruzione di usi e costumi alimentari di una popolazione. Tra i più impiegati troviamo Sr, Ba, Br o Zn quali indicatori dell'antica dieta [20]. Questo approccio analitico è stato ampiamente sfruttato dagli anni Settanta dell'ultimo secolo, in quanto esiste una stretta correlazione tra la composizione elementare e la sfera di abitudini alimentari, l'ambiente e le condizioni di salute dei defunti [21].

Un altro aspetto per cui i resti fossili dei corpi umani sono molto studiati è la ricostruzione delle varie usanze diffuse tra le antiche civiltà di manipolare i cadaveri, modificandone posizione, tagliandone pezzi e/o infliggendo fratture [19].

L'osso umano è la struttura (fig. 3.1.1) più resistente e coriacea del corpo umano ed è composto da due tipologie diverse di tessuto: uno più compatto (corticale) ed uno spugnoso (tubolare) [21].

Il tessuto osseo è prevalentemente composto da una fase minerale molto vicina alla struttura dell'idrossiapatite (HA) $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ [6] precipitata in una matrice organica costituita per il 90% da collagene [23] più proteine, grassi, polisaccaridi e carboidrati [8]. Tuttavia, la componente organica preponderante è il collagene, nello specifico di tipo I, che risulta essere in termini quantitativi uno

dei componenti più abbondanti (20% di tutta la struttura ossea), secondo solo al minerale apatite (presente al 60%) [25].

La differenza tra il minerale puro HA e quello osseo si riscontra nel fatto che possono verificarsi delle sostituzioni, dovute a delle vacanze, per cui CO_3^{2-} può sostituire un atomo di PO_4^{3-} o OH^- [26][23].

Gli ioni di carbonato possono disporsi in posizioni diverse: (i) assorbiti sulla superficie del cristallo; (ii) all'interno della struttura sostituita, principalmente nella posizione del fosfato (spesso chiamato carbonato B) o in misura minore nella posizione dell'ossidrilico (carbonato A) [27]. Il Ca può venire sostituito da elementi come Mg o Sr. Queste sostituzioni aumentano le impurezze all'interno del minerale HA e lo rendono maggiormente solubile [25].

Le molecole di collagene contenuto nelle ossa formano una struttura fibrosa ed essendo disposte in maniera sfalsata, all'interno dei buchi che vengono a crearsi si depositano i cristalli di idrossiapatite [26].

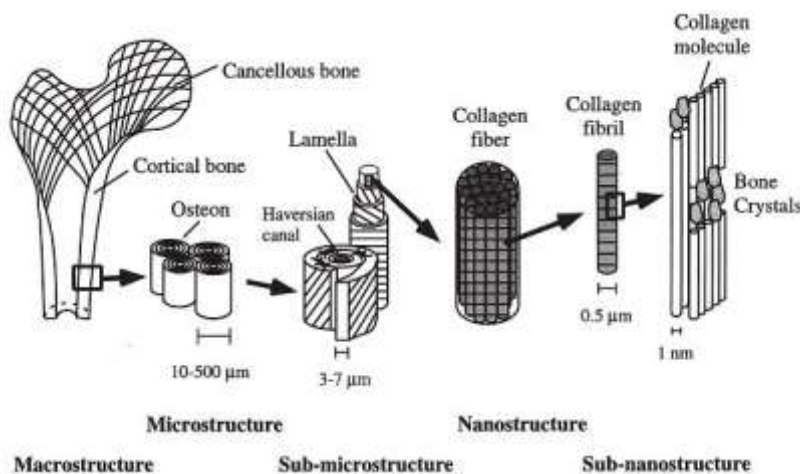


Figura 2.1.1 Schema esplicativo della struttura del tessuto osseo [9].

Sebbene esuli in parte dagli obiettivi preposti da questa indagine, è doveroso fare alcune precisazioni circa i processi coinvolti nei fenomeni di invecchiamento, quindi di cambiamento, delle ossa in particolare nei casi in cui si tratti di ossa archeologiche soggette a naturali processi di diagenesi che alterano la loro composizione rispetto alle condizioni ante-mortem [21].

La composizione chimico-fisica delle ossa sepolte, infatti, è il risultato dei cambiamenti che avvengono prima (pre-mortem) e dopo (degrado post-mortem) la sepoltura. Le alterazioni biochimiche subite sono la risposta all'effetto di una serie di processi chimico-fisici quali adsorbimento, dissoluzione, precipitazione, sostituzione di minerali e ricristallizzazione che prende il nome di *diagenesi* [21]. Questo fenomeno, altamente eterogeneo e profondamento complesso, dipende da tafonomia³, condizioni ambientali di sepoltura e durata del periodo di inumanazione [20] e può portare alla formazione di complessi, dovuti all'interazione fra i minerali che risiedono nelle cavità del tessuto osseo e il materiale organico, che possono essere adsorbiti sulla superficie dell'idrossiapatite per scambio ionico [21].

L'apatite biologico si presenta come un insieme di strutture che differiscono per tipologia e grado di: sostituzioni, funzioni, cristallinità. Queste proprietà sono implicate in termini di forma e funzione in cambiamenti che si verificano sia in condizioni *in vivo* ma soprattutto in *post-mortem* (diagenesi).

Le ossa vengono annoverate di frequente tra gli argomenti di interesse della ricerca e vengono indagate sotto molteplici punti di vista [28][23]. Numerosi sono gli studi condotti che spaziano dall'indagine delle lesioni e/o patologie [21], all'analisi dello stato conservativo attraverso il monitoraggio della frazione organica (collagene, proteine non collagene, grassi o DNA) [29], e ancora all'applicazione di tecniche TEM e SEM per indagarne la morfologia superficiale [30] [31] e valutarne la porosità, allo studio di microstrutture istologiche per ricostruire la storia tafonomica ed individuare i prodotti di deterioramento [8], all'indagine dell'alterazione dovuta alla combustione e/o esposizione al calore [22][32].

Un aspetto altrettanto indagato riguarda la colorazione di ossa fossili che tendenzialmente è attribuita a modifiche che si verificano a seguito dell'alterazione dovuta agli agenti biologici ma può anche essere il frutto di interventi di natura antropica quali decorazioni intenzionali delle ossa. Tra le pratiche antropiche annoverate fra quelle in grado di alterare la cromia, oltre alla pigmentazione intenzionale mediante applicazione di unguenti colorati, si ritrovano anche processi di bollitura o grigliatura strettamente connessi con rituali di vario genere, in particolare quelli funebri come riportato da [33].

³ Tafonomia: in biologia il termine viene utilizzato per indicare l'insieme di processi cui è sottoposta la materia organica in seguito alla morte degli organismi inclusi quelli che portano alla formazione di fossili.

2.2.2 I pigmenti: terre rosse e cinabro

Come è stato già sottolineato l'utilizzo di vari pigmenti nella produzione artistica della popolazione maya è documentato in letteratura [34] [35]. Questi erano utilizzati per la decorazione di manufatti artistici e per la pittura murale, nonché mescolati ad opportuni medium in formulazioni di unguenti per pittura corporale. In particolare, nel caso dei riti funerari il colore rosso assumeva un'importanza rilevante. La maggior parte dei campioni impiegati in questo studio, infatti, riportano sulla superficie colorazioni arancio-rossastre.

La popolazione Maya si avvaleva di diversi minerali da cui ricavare i pigmenti rossi tra cui ematite, cinabro⁴, argille fillosilicatiche [36].

Il pigmento denominato terra rossa corrisponde di fatto al minerale *ematite rosso*. Il termine "terre rosse" viene tuttavia impiegato per indicare una classe di pigmenti che si differenziano di poco nella composizione chimica e che sono accumulati dalla presenza di ossidi di ferro, generalmente Fe_2O_3 (il minerale ematite propriamente detto), che ne conferiscono la colorazione. Questa può variare dal giallo al rosso in base anche alla presenza di acqua di idratazione o ad eventuali impurezze [37]. Questo pigmento si presenta come una polvere fine e soffice. Le caratteristiche macroscopiche cambiano a seconda della varietà: la terra può avere un aspetto più brillante dovuto alla presenza di particolari minerali metallici o essere costituita da cristalli con struttura lamellare, da cui il nome *ematite micacea* [36].

Esiste tuttavia un po' di confusione circa la definizione di terre che in alcuni casi vengono assimilate alla categoria delle argille. Nei manuali dedicati ai pigmenti [37][39] infatti vengono proposte diverse suddivisioni e talvolta i termini *terra* ed *argilla* vengono utilizzati come sinonimi.

Da un punto di vista chimico-mineralogico le argille sono costituite da minerali allumino-silicati ($Al_2O_3SiO_2 \cdot xH_2O$) le cui composizioni non sono sempre del tutto note. In alcuni casi possono contenere anche una piccola percentuale del minerale pirolusite costituito da biossido di manganese (MnO_2). Le ocre gialle devono la loro colorazione al minerale goethite costituito da idrossido di ferro ($(Fe(OH)_3)$) che è presente in percentuali variabili dal 15%-20% ed il 60%-70%.

⁴ In mineralogia la dicitura più corretta da usare dovrebbe essere "cinabrite", per distinguerlo dal minerale artificiale chiamato cinabro, appunto [Diodato P. libro]. Tuttavia, in gergo comune e soprattutto in campo artistico si utilizza indistintamente il termine unico, *cinabro*.

Questa variabilità compositiva ne determina sfumature e tonalità diverse. Le ocre gialle si differenziano da quelle rosse essenzialmente solo per il grado di idratazione, tanto che l'ocra rossa può essere ottenuta per calcinazione della gialla.

Da dove i maya reperissero i minerali da cui poi ricavavano questo pigmento, non è del tutto chiaro. Dana⁵[36], la cui ipotesi viene riportata nel trattato di [36], suggerisce che il minerale ematite può essere trovato nei pressi di aree vulcaniche dove viene a formarsi a seguito di sublimazione dopo un'eruzione. Antica attività vulcanica è stata documentata nell'area maya, nella zona montana del Belize meridionale pertanto risulta plausibile pensare che questa popolazione potesse disporre di tale materiale.

Come già spiegato nei capitoli precedenti questo pigmento veniva utilizzato dalle popolazioni maya come supplemento nei riti funerari di membri della popolazione che non appartenevano alla classe aristocratica o come pigmento sostitutivo qualora il più prezioso e simbolico, cinabro, non fosse stato disponibile.

Conosciuto come *minium*, il cinabro è un minerale costituito da solfuro di mercurio la cui formula chimica è HgS. In natura può trovarsi in due diverse conformazioni: una cristallina di colore rosso (il cinabro appunto) ed una nera che prende il nome di *etiopie minerale*. Essendo un minerale di cava può trovarsi facilmente aggregato ad altri minerali in particolare solfuri di metalli pesanti come pirite, marcasite e stibnite [39].

Il cinabro, altrimenti detto Vermiglione⁶, è un pigmento di colore rosso vivo con una particolare tonalità molto brillante che fin dall'antichità gli ha valso l'appellativo di pigmento fra i "più floridi, più belli e ricercati", alcuni lo definiscono intenso e regale [39]. Si presenta come un composto molto stabile ed estremamente insolubile. Solo ad elevate temperature o a contatto con acidi si dissocia nei suoi costituenti, Hg⁺ S⁻ [40].

⁵ Edward Salisbury Dana (16 Novembre 1849-16 Giugno 1935) è stato un mineralogista e fisico americano, conosciuto per aver contribuito significativamente allo studio dei minerali ed in particolare nel campo della cristallografia.

⁶ In alcuni trattati viene indicato che Vermiglione è il nome con cui si identifica il cinabro artificiale che spesso, come già precedentemente specificato, viene chiamato semplicemente cinabro.

Questo pigmento risulta altamente tossico per l'uomo che è soggetto ad intossicazione a seguito di prolungata esposizione a discapito anche dell'estensivo uso cosmetico che se ne è fatto nel corso dei secoli. Questo vale tanto per l'utilizzo quanto per la produzione.

Sebbene infatti questo pigmento si possa ottenere da fonti naturali, sono stati messi a punto nel tempo metodi per produrlo artificialmente. A questo proposito, si suppone che lo scopritore del metodo produttivo del cinabro artificiale sia stato, attorno al VIII sec., un alchimista arabo Abù-Musà-Jabir-Ibn-Hayan e che siano stati proprio gli arabi ad introdurre questo processo in Europa [39].

Esistono poche informazioni relative alle cave di estrazione del cinabro in relazione alla popolazione maya sebbene si abbiano informazioni certe circa depositi naturali di questo minerale in Guatemala e Honduras, parziali indicazioni ne indicherebbero la presenza anche in Belize. Evidenze archeologiche ne testimonierebbero comunque l'utilizzo e il commercio nella città di Teotihuacan (Messico) tra il 400 e il 650 d.C. [36].

2.2.3 I leganti organici impiegati nelle formulazioni di unguenti: olii, grassi e resine

Numerose sostanze organiche (bitume, grassi animali, resine, cere, ecc) sono state sfruttate nel corso dei secoli dall'uomo a vari scopi fino a diventare ingredienti essenziali da incorporare nella produzione di manufatti artistici e non. Inizialmente impiegate molto come materiale grezzo, sono state ben presto sottoposte a processi di lavorazione al fine di amplificarne le potenzialità e sfruttare appieno le utili proprietà di cui godono: insolubilità in acqua, plasticità, proprietà medicinali e/o estetiche [41]. Queste preziose testimonianze del passato vengono molto frequentemente ritrovate durante gli scavi archeologici, in molti casi come residui in vasellame e/o cocci [42] [41].

Oli e grassi sono stati fin dall'antichità impiegati, oltre come risorsa alimentare, anche nella composizione di unguenti e di sostanze a scopi medici e cosmetici. Questi materiali sono stati molto utilizzati anche in pratiche rituali di sepoltura e non. Non esiste sostanziale differenza tra oli e grassi se non per il fatto che si presentano sottoforma rispettivamente liquida e solida a temperatura ambiente [42]. Da un punto di vista chimico sono una miscela di esteri del glicerolo, chiamati

trigliceridi che possono essere costituiti da catene di acidi grassi di varia lunghezza. Le proprietà fisico-chimiche dei lipidi sono determinate dalla natura e dalla proporzione degli acidi grassi che costituiscono il trigliceride. Sebbene la varietà di acidi grassi che si possono incontrare nei lipidi sia ampia, la maggior parte dei trigliceridi ne sono costituiti da un numero relativamente contenuto, in particolare quelli formati da catena lineare con diciotto atomi di carbonio. I principali acidi grassi costituenti olii e grassi sono riassunti in tabella 3.1.3. Gli acidi grassi possono contenere all'interno della catena doppi legami che se sono presenti in numero uguale o superiore a due, possono rendere le molecole suscettibili a fenomeni di ossidazione anche se questa proprietà può essere spiegata e ricondotta nel caso di olii che vengano impiegati come siccativi, ovvero olii in grado di formare dei film solidi a seguito dell'essiccazione. La trasformazione di un olio in sostanza solida è il risultato di reazioni a livello di catena promosse da radicali liberi: i trigliceridi subiscono reazioni di cross-link (polimerizzazione) dovute a fenomeni ossidativi o termici [43]. Per questo motivo da secoli gli olii siccativi vengono prescelti nel campo artistico per essere impiegati come medium pittorici o nella formulazione, per esempio, di vernici. Al contrario l'assenza di insaturazioni conferisce una buona stabilità all'ossidazione, e ciò risulta vero per molti grassi animali.

Tabella 2.2.4 Principali acidi grassi costituenti olii e grassi.

Formula	Nome sistematico	Nome comune
Saturi		
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Dodecanoico	Laurico
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Tetradecanoico	Miristico
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Hexadecanoico	Palmitico
C ₁₆ H ₃₀ O ₂	9 – Hexadecanoico	Palmitoleico
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Octadecanoico	Stearico
Insaturi		
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9 – Octadecanoico	Oleico
C ₁₈ H ₃₂ O ₂	9,12 - Octadecadionico	Linoleico
C ₁₈ H ₃₀ O ₂	9,12,15 - Octadecatrienoico	Linolenico
C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Cis, trans, trans – 9,11,13 – Octadecatrienoico	α - eleostearico
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	12 – Hydroxy – 9 - Octadecanoico	Ricinoleico

Le cere rappresentano un altro materiale largamente impiegato fin dai tempi antichi come ingrediente in diverse formulazioni. Questo termine viene molte volte utilizzato impropriamente perché accumuna tutte le sostanze che hanno un basso punto di fusione e a cui viene riconosciuto un aspetto "ceroso" ma che dal punto di vista strutturale possono essere diverse. Da un punto di vista chimico le cere sono tutte quelle sostanze che si presentano come miscele di: idrocarburi a catena lunga, alcoli, acidi o esteri o miscele di questi. Si distinguono dai grassi per la natura degli esteri: nel caso delle cere sono composti di acidi e alcoli a catena lunga (e non composti del glicerolo). Oggi la cera più conosciuta è forse la paraffina che viene prodotta dalla lavorazione del petrolio ma in antichità le cere più comunemente utilizzate erano quelle naturali di origine vegetale e/o animale come cera d'api, cera di carnauba, cera di candelilla [43].

Ai fini analitici nel caso in cui si parli di grassi provenienti da oggetti/materiali che siano stati conservati in ambienti sotterranei, come nel caso dei campioni indagati in questo lavoro di tesi, generalmente è molto frequente individuare solamente gli acidi grassi liberi. Si presume infatti che il glicerolo a seguito dell'idrolisi venga trasportato via dall'acqua, sebbene i meccanismi a capo di questi processi non siano stati ancora del tutto chiariti. Benché sia presuma che il fenomeno sia determinato dalla sola azione dell'acqua, sembra che questo processo sia accelerato dall'azione di alcuni batteri in grado apparentemente di trasformare l'acido oleico (uno dei pochi acidi grassi insaturi che si possono riscontrare in ambienti interrati) in acido palmitico. Mills S. John ne riporta alcuni studi nel suo libro [40]. Il cammino chimico secondo cui avvengono questi processi risulta piuttosto complesso anche se apparentemente le reazioni coinvolte sono frequenti nei processi metabolici che coinvolgono i lipidi. L'idrolisi sarebbe promossa da processi di lipasi (operati in questo caso dai batteri) cui seguirebbero una serie di reazioni di deidrogenazione, scissione ossidativa e idrogenazione dei doppi legami originari.

Ciononostante, rimangono comunque numerosi i casi in cui analizzando reperti archeologici, o comunque materiali che siano stati conservati a lungo in condizioni di inumazione, sia stata rilevata la presenza di mono o di-gliceridi così come acidi grassi liberi ed una serie di acidi dicarbossilici.

Viscose, piuttosto appiccicose, insolubili in acqua e con ottime proprietà filmogene, le resine naturali da sempre sono state un materiale fortemente attrattivo e largamente impiegato dall'uomo per innumerevoli scopi (impiegate come leganti, adesivi, materiale da rivestimento, vernici). Sono inoltre piuttosto abbondanti in natura e di facile reperibilità.

Le resine sono sostanze polimeriche che vengono prodotte come secrezioni spontanee (essudati) da alcuni tipi di piante che essudano quando la corteccia viene in qualche modo incisa o secreta da insetti [44][45]. La loro struttura chimica risulta molto diversificata ma tutte sono costituite da una miscela di composti appartenenti alla classe dei terpenoidi. In particolare, le resine naturali contengono -mono, -sesqui, -di e triterpenoidi e possono essere classificate e discriminate grazie al fatto che -di e triterpenoidi non sono mai presenti contemporaneamente nello stesso composto.

Le popolazioni precolombiane utilizzavano di frequente le resine come adesivi, in aggiunta a formulazioni di profumi ed unguenti e addirittura come materiale plastico modellato per creare statuette e/o oggetti votivi [44].

Bibliografia

- [1] Austin Patricia Anne, *Mercury and the ancient Maya*, Master Degree thesis at Arts and Science Faculty, Trent University Ontario (Canada), 1994
- [2] Lachowicz J.I. et al., *Multi analytical techniques study of human bones from an archaeological discovery*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2017, Vol.40, pp.54-60
- [3] López-Costas Olalla et al., *Chemical compositional changes in archaeological human bones due to diagenesis: Type of bone vs soil environment*, Journal of Archaeological Science, 2016, Vol.67, pp.43-51
- [4] De la Garza Mercedes, *La riscoperta di una civiltà in I Maya*, Milano, ed. Bompiani, 1998, pp. 19-27
- [5] Ayala Falcón Maricela, *La scrittura maya in I Maya*, Milano, ed. Bompiani, 1998, pp. 181-183
- [6] De Vos Juan, *I maya moderni in I Maya*, Milano, ed. Bompiani, 1998, pp. 494-505
- [7] De la Garza Mercedes (2), *Le divinità maya in I Maya*, Milano, ed. Bompiani, 1998, p. 234
- [8] Kunen, Julie L., *Pits and bones: identifying Maya ritual behaviour in the archeological record*, Ancient Mesoamerica, 2002, pp 197-211
- [9] Wrobel Gabriel D., *The bioarchaeology of space and place. Ideology, power and meaning in maya mortuary contexts*, New York, Springer, 2014.
- [10] Coggins Clemency Chase, *L'artigianato in I Maya*, Milano, ed. Bompiani, 1998
- [11] Rossi R., Zanin D. (a cura di Caselli G.), *I maya*, Giunti editore, 1998, p.30
- [12] Vázquez De Ágredos M.L., Tiesler V., Pacheco A.R., *Perfumando al difunto. Fragancias y tratamientos póstumos entre la antigua aristocracia maya*, Arqueología mexicana, 2015, vol XXIII, num. 135
- [13] Batta et al., *On yellow and red pigmented bones found in Maya burials of Jaina*, Journal of archaeological science, 2012, pp 1-11
- [14] Tiesler Vera et al., *Who was the Red Queen? Identity of the female Maya dignitary from the sarcophagus tomb of Temple XIII*, Palenque, Mexico, HOMO Journal of Comparative Human Biology, 2004, Vol.55(1), pp.65-76

- [15] Vázquez De Ágredos Pascual M.L. et al., *Corporate paint and ancient pharmaceutical mixtures from Teotihuacan: the Teopanazco neighborhood center*, International Journal of Pharmacovigilance, 2016
- [16] Tiesler Vera et al., *What's on the bones? Interdisciplinary approaches in reconstructing the posthumous body treatments of the ancient maya aristocracy of Calakmul Campeche Mexico*, Biological research in central and south America
- [17] Piña Chán Román, *L'arte funeraria di Jaina* in I Maya, ed. Bompiani, 1998, pp.387-88
- [18] Tomassetti M. et al., *Study of modern or ancient collagen and human fossil bones from an archaeological site of middle Nile by thermal analysis and chemometrics*, Microchemical Journal, 2013, Vol.108, pp.7-13
- [19] Cachorro A. M., *Botella et al. Los huesos humanos. Manipulación y alteraciones*. [Peer Reviewed Journal], Directory of Open Access Journals (DOAJ), 2000
- [20] López-Costas Olalla et al., *Chemical compositional changes in archaeological human bones due to diagenesis: Type of bone vs soil environment*, Journal of Archaeological Science, 2016, Vol.67, pp.43-51
- [21] Lachowicz J.I. et al., *Multi analytical techniques study of human bones from an archaeological discovery*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2017, Vol.40, pp.54-60
- [22] Lebon, M. et al., *Characterization of archaeological burnt bones: contribution of a new analytical protocol based on derivative FTIR spectroscopy and curve fitting of the ν_1 ν_3 PO 4 domain*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, Vol.392(7), pp.1479-1488
- [23] Kaflak-Hachulska, A ; Kolodziejcki, W., *Preliminary results on infrared microscopy of humanbone*, Journal of Molecular Structure, 23 November 1999, Vol.511-512, pp.217-221
- [24] Gomaa Abdel-Maksoud; Abdel-Hady Mohamed, *Effect of burial environment on crocodiles bones from Hawara excavation, Fayoum, Egypt*, Journal of Cultural Heritage, 2011, Vol.12(2), pp.180-189
- [25] Jayapradhi Rajendran, *Xanes and Ftir study on dried and calcined bones*, Master Degree thesis in Science in materials science and engineering, University of Texas at Arlington, December 2011

- [26] Chunju Gu et al., *Photoacoustic FTIR spectroscopic study of undisturbed human cortical bone*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 15 February 2013, Vol.103, pp.25-37
- [27] Lee–Thorp, J., *Two decades of progress towards understanding fossilization processes and isotopic signals in calcified tissue minerals*, *Archaeometry*, August 2002, Vol.44(3), pp.435-446
- [28] Piga Giampaolo et al., *Enzo, Stefano, Is X-ray diffraction able to distinguish between animal and human bones?* *Journal of Archaeological Science*, January 2013, Vol.40(1), pp.778-785
- [29] Coulson Thomas YvetteM. Et al., *The identification of Proteoglycans and Glycosaminoglycans in Archaeological Human Bones and Teeth*, *plos one*, 2015
- [30] Bosch Pedro et al., *On porosity of archeological bones I — Textural characterization of pathological Spanish medieval human bones*, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 15 November 2014, Vol.414, pp.486-492
- [31] Melki João A.D. et al., *Scanning electron microscopy as an auxiliary method in the study of exhumed bones*, *Forensic Science International*, 2011, Vol.206(1), pp. 67-70
- [32] Squires K. E. et al., *The application of histomorphometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy to the analysis of early Anglo-Saxon burned bone*, *Journal of Archaeological Science*, 38 (9\). pp. 2399-2409
- [33] Trujillo-Mederos A. et al., *Savoury Recipes and the Colour of the Tlatelcomila Human Bones*, *Archaeometry*, August 2016, Vol.58(4), pp.688-704
- [34] Batta et al., *On yellow and red pigmented bones found in Maya burials of Jaina*, *Journal of archaeological science*, 2012, pp 1-11
- [35] Vázquez De Ágredos Pascual M.L., *Characterization of Maya Blue pigment in pre-classic and classic monumental architecture of the ancient pre-Columbian city of Calakmul (Campeche, Mexico)*, *Journal of cultural heritage*, 2011, Vol.12, pp.140-148
- [36] Austin Patricia Anne, *Mercury and the ancient Maya*, ProQuest Dissertations Publishing, 1994.
- [37] Bevilacqua Natalia; Adrover Gracia Imma; Borgioli Leonardo; Matteini Mauro, *I pigmenti nell'arte: dalla preistoria alla rivoluzione industriale (1943-)*, Saonara, Il Prato, 2010

- [38] Dana E. Salisbury, *The system of mineralogy of James Dwight Dana 1837-1868*. Descriptive Mineralo, 1898
- [39] Diodato Sergio Paolo, *I buoni colori di una volta: ricettario fotografico per conoscere e fabbricare pigmenti, leganti, vernici e materiali artistici antichi, direttamente dai trattati medievali*, Ortona, Menabò, 2010
- [40] Ávila A. et al., *Cinnabar in Mesoamerica: poisoning or mortuary ritual?*, Journal of archaeological science, 2014, Vol.49, pp. 48-56
- [41] Mills John S.; White Raymond, *The organic chemistry of museum objects*, 2. Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994
- [42] Burger Pauline, *Taxonomic characterization of fresh Dipterocarpaceae resins by gas-chromatography-mass spectrometry (GC-MS): providing clues for identification of unknown archaeological resins*, Archaeol Antropol Scie, 2011, pp.85-200
- [43] Stuart Barbara H., *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons, Chichester UK, 2007
- [44] Piña-Torres Carmen et al., *An analytical strategy based on Fourier transform infrared spectroscopy, principal component analysis and linear discriminant analysis to suggest the botanical origin of resins from Bursera. Application to archaeological Aztec Samples*, Journal of Cultural Heritage, September-October 2018, Vol.33, pp.48-59
- [45] Matteini M.; Moles A., *La chimica nel restauro: i materiali dell'arte pittorica*, Firenze, Nardini, 2007

3. MATERIALI E METODI

3.1 I Campioni

I campioni analizzati in questo lavoro di tesi provengono da due siti archeologici situati nel Messico meridionale e sono costituiti prevalentemente da frammenti di ossa pigmentate. Solo in un caso viene ipotizzato possa trattarsi di materiale diverso, catalogato come "materiale da costruzione".

I campioni sono pervenuti all'Universidad de Valencia già opportunamente nominati e catalogati dal gruppo archeologico che si è occupato degli scavi (Instituto Nacional de Antropología e Historia, Mexico) e vengono riportati di seguito in tab.(3.1). Si suddividono in due "gruppi" in base alla provenienza dal sito archeologico: si indicano quindi due categorie denominate "C" e "X".

Tabella 3.1: Tabella globale dei campioni.

CAMPIONE	DESCRIZIONE	CAMPIONE	DESCRIZIONE	CAMPIONE	DESCRIZIONE
C1	Frammento di osso lungo	C15	Frammento di osso non meglio identificato	C27	Falange
C2	Frammento di cranio	C16	Frammento di osso lungo	C28	Frammento di costola
C4	Frammento di osso lungo	C17	Frammento di osso lungo	X1	Frammento di osso lungo
C5	Frammento di osso non meglio identificato	C18	Frammento di cranio	X2	Frammento di cranio
C6	Frammento di osso lungo	C19	Frammento di osso lungo	X3-1	Frammento di osso lungo
C7	Frammento di osso lungo	C20	Granelli di pigmento	X3-2	Frammento di osso lungo
C8	Frammento di osso non meglio identificato	C21	Frammento di osso lungo	X4	Frammento di costola
C9	Polvere di pigmento	C22	Frammento di osso lungo	X5	Frammento di scapola
C10	Polvere di pigmento	C23	Granelli di pigmento	X6	Frammento di osso lungo
C11	Frammento di osso? O frammento di pigmento?	C24	Materiale da costruzione?	X7	Frammento di radio
C12	Frammento di falange	C25	Frammento di osso non meglio identificato	X8	Frammento di costola
C14	Frammento di osso lungo	C26	Frammento di scapola	X9	Frammento di femore sinistro

3.2 Tecniche d'indagine impiegate

I campioni sono stati indagati avvalendosi di un approccio multianalitico che ha permesso di studiare sia la componente inorganica che organica delle pitture utilizzate per dipingere i frammenti ossei. I campioni sono stati sottoposti ad indagini morfologiche (MO e SEM), cui ha seguito un'analisi molecolare mediante spettroscopia FTIR-ATR ed uno studio sulla natura dei pigmenti attraverso spettroscopia di assorbimento UV-VIS in riflessione diffusa affiancata ad un'analisi elementare mediante microsonda EDX. Lo studio della frazione organica ha previsto l'utilizzo di gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS). In tabella 3.2 vengono riportate tutte le tecniche eseguite sui vari campioni.

3.2.1 Osservazione dei campioni: microscopia ottica

La microscopia ottica rappresenta un'utile tecnica da impiegare come ausilio all'osservazione preliminare dei campioni e si presta come un metodo molto veloce per l'identificazione di diversi materiali. Il principio su cui si basa la tecnica è molto semplice ma efficace: il fascio luminoso visibile interagisce con il campione indagato e provvede a fornire informazioni utili in merito alla struttura morfologica superficiale dei campioni. L'ausilio di un microscopio, infatti, permette di osservare il campione ad elevati ingrandimenti e di poter così individuare particolari che ad una semplice analisi visiva ad occhio nudo possono non essere apprezzati. Gli ingrandimenti e la risoluzione dipendono strettamente dalla tipologia di microscopio utilizzata e con opportuna strumentazione si possono raggiungere ingrandimenti fino a 2000X e risoluzioni di 0.5 μ m [1].

Ci sono varie metodologie di indagine microscopica che possono essere sfruttate per esaminare i materiali che includono l'utilizzo di luce trasmessa, luce riflessa e mediante stereo microscopio con il quale è possibile ottenere un'immagine tridimensionale dell'oggetto. [1].

Per questo lavoro di tesi tutti i campioni sono stati osservati per mezzo di uno stereo microscopio Leica EZ4HD (zoom 4,4:1) dotato di fotocamera HD al fine di rilevare peculiarità e particolari strutture morfologiche.

3.2.2 Spettroscopia di assorbimento UV-VIS con sonda a riflessione diffusa

Le tecniche non invasive costituiscono uno strumento ampiamente utilizzato per analisi preliminari circa i materiali costitutivi delle superfici dei materiali artistici con particolare attenzione a quelli pittorici. Nel momento in cui sia impossibile campionare, queste tecniche, come la spettroscopia in riflettanza UV-VIS, possono essere utili nell'identificazione e caratterizzazione di pigmenti.

La spettroscopia di riflessione visibile si basa sul principio di assorbimento selettivo della luce per cui una superficie opportunamente sollecitata con una sorgente emittente nel range di lunghezze d'onda nel visibile può fornire informazioni circa la sua composizione. Durante l'analisi viene registrata la risposta sia della luce riflessa che di quella diffusa. L'emissione di luce diffusa si presenta come un fenomeno più complesso, soprattutto nel caso di pitture in quanto la risposta dipende sia dall'indice di rifrazione del pigmento che del legante e anche dalla dimensione delle particelle in relazione alla lunghezza d'onda d'incidenza. Sebbene questa tecnica risulti un valido strumento, la complessità compositiva e la disomogeneità superficiale dei materiali artistici, influiscono sulla risposta rendendo complessa l'interpretazione dei dati.

Le limitazioni cui può andare in contro questa tecnica dipendono dal fatto che i pigmenti ed in particolare i leganti impiegati possono alterarsi nel tempo per fenomeni di degrado (es. ingiallimento leganti) e di conseguenza restituire una risposta spettrale alterata [2].

Gli spettri di assorbanza dei campioni sono stati acquisiti mediante spettrofotometro UV-VIS Cary 60 dotato di una sonda a riflessione diffusa di Harrick Scientific Products. La sonda di riflessione diffusa è dotata di videocamera integrale che permette di selezionare il punto di campionamento da analizzare. Gli spettri sono stati registrati nel range compreso tra 200 e 1000 nm. Per la raccolta e l'elaborazione dei dati è stato utilizzato il software CaryWinUV di Agilent Technologies.

3.2.3 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier in modalità ATR (FTIR-ATR)

La relativa facilità di utilizzo e la velocità di analisi rendono questa tecnica uno strumento ampiamente sfruttato per ricavare informazioni qualitative e semi quantitative su composti organici e inorganici. Ai fini di questo lavoro la spettroscopia FTIR-ATR è stata utilizzata per indagare la struttura globale dei campioni a partire dal materiale osseo e per individuare eventuali tracce di componenti organiche imputabili anche alla presenza di leganti utilizzati nelle pitture.

La spettroscopia infrarossa è una tecnica di analisi molecolare che si basa sull'interazione di un fascio di luce con il campione con energia sufficiente a innescare transizioni roto-vibrazionali (stretching, bending, scissoring) tra gli atomi della molecola che la assorbe. I movimenti molecolari sono unici e caratteristici della struttura di ogni singola molecola [3].

I picchi riportati nello spettro infrarosso ottenuto, infatti, sono rappresentativi delle transizioni vibrazionali la cui energia genera assorbimenti che si rifanno alla natura dei gruppi funzionali, in regioni specifiche dello spettro a lunghezze d'onda precise e ben note. Questa ripetibilità, quindi, può essere sfruttata per il riconoscimento delle molecole, che viene condotto essenzialmente osservando la posizione dei vari assorbimenti (e quindi l'individuazione dei gruppi funzionali) ma anche operando per confronto con spettri registrati in appositi database.

Alcuni fattori come l'invecchiamento o lo sviluppo di prodotti di degrado, possono tuttavia influenzare la risposta che può subire delle parziali modifiche, come leggere traslazioni dei picchi (la posizione di assorbimento infatti dipende anche dall'intorno degli atomi che costituiscono il gruppo funzionale [3]) Nel caso di studio di miscele complesse, inoltre, la combinazione dei moti vibrazionali può portare a sovrapposizione dei segnali, aumentando così le difficoltà interpretative.

La modalità ATR (total attenuated reflection) consiste nel porre in contatto il campione con un cristallo (collocato in una cella) ad alto indice di rifrazione all'interno del quale passa il fascio infrarosso. Si crea così un'onda evanescente che attraversa il campione per pochi μm . L'analisi è di tipo superficiale e questa modalità viene spesso impiegata quando non è richiesta una particolare preparazione del campione. Per questo si presta molto bene per lo studio di materiale considerati fragili o che debbano essere conservati intatti.

La tecnica FTIR si presta molto bene per la caratterizzazione della matrice ossea in quanto le sue componenti principali assorbono in regioni ben distinte [4]. Generalmente viene impiegata per indagarne la struttura cristallina e la variazione di cristallinità viene utilizzata come parametro per la valutazione dei fenomeni di diagenesi. In particolare, lo sviluppo della struttura cristallina è regolato da alcuni inibitori che in condizioni post-mortem terminano la loro attività provocando una serie di processi di ricristallizzazione che risentono anche della decomposizione del collagene, come descritto da [5]. Ulteriori interessanti studi sono stati condotti da [6] sull'elaborazione matematica dei dati ottenuti tramite analisi FTIR per studiare le possibili alterazioni subite da ossa bruciate e/o sottoposte al calore, in particolare osservando i picchi relativi ai fosfati.

Sebbene non sempre risulti esaustiva per quanto riguarda l'applicazione per lo studio di leganti e/o componenti organici, questa tecnica è ampiamente impiegata soprattutto nello studio di pigmenti in relazione anche ad eventuali componenti definite "filler" ovvero sostanze che vengono aggiunte per dare corpo agli impasti. La maggior parte delle sostanze aggiunte, infatti, appartiene ad una classe di composti che presentano dei picchi di assorbimento caratteristici.

L'analisi FTIR è stata sfruttata, infatti, come base per lo studio di alcune tipologie di resine naturali come riportato da [7] e si presta con buoni risultati anche per lo studio di alcune tipologie di pigmenti, generalmente di origine naturale-minerale [8].

Senza dubbio questa tecnica risulta uno strumento estremamente utile per l'indagine preliminare della materia in esame. Sfruttando il principio di funzionamento di base e declinandolo nelle sue diverse potenzialità (es. FTIR-ATR, FTIR-ATR mapping, micro-FTIR), è possibile ricavare attraverso questa tecnica tipologie di informazioni diverse e spesso fra loro complementari. Con l'applicazione di FTIR-ATR mapping, per esempio, è possibile ottenere una distribuzione spaziale delle varie componenti in modo da poter monitorare un'eventuale alterazione del materiale, come riportato da [6].

Per questo lavoro l'analisi è stata condotta con uno spettrometro Agilent Technologies carry 630 corredato di accessorio per la riflettanza totale attenuata con cristallo in seleniuro di Zn, con una risoluzione di 4 cm^{-1} indagando il range spettrale tra i 4000 e i 400 cm^{-1} . Preliminarmente è stato registrato lo spettro di un frammento osseo non pigmentato da poter utilizzare come riferimento di base per il riconoscimento dei picchi caratteristici. L'interpretazione è stata effettuata mediante confronto degli spettri ottenuti sulle sostanze ignote con spettri di riferimento ritrovati in banche dati preesistenti o rifacendosi alla letteratura dedicata.

3.2.4 Microscopio a scansione elettronica accoppiata a spettrometria X a dispersione di energia (SEM-EDX)

La microscopia a scansione elettronica permette di ottenere un'immagine del materiale indagato impiegando un fascio di elettroni accelerati che interagendo con la materia stimolano la produzione di segnali di diversa natura quali elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni Auger, raggi X. Il fascio di elettroni viene prodotto impiegando un filamento di tungsteno riscaldato e accelerato grazie all'applicazione di una differenza di potenziale. Una serie di lenti elettromagnetiche, poi, focalizza e indirizza il fascio.

Gli elettroni retrodiffusi e secondari costituiscono la base del segnale SEM la cui risposta è costituita da un'immagine in scala di grigi della superficie del campione analizzato [1]. Nel microscopio a scansione elettronica dunque il fascio di elettroni opera una manovra simile a quella impiegata da una scannerizzazione, muovendosi sulla superficie del campione indagandolo zona per zona. L'osservazione è possibile solo operando in condizioni di vuoto.

I raggi X vengono invece sfruttati per ottenere informazioni sulla natura elementare del campione equipaggiando il microscopio con una sonda di microanalisi a dispersione di energia a raggi X (EDX) che in base all'energia emessa dagli atomi a seguito dei riarrangiamenti elettronici dovuti alle vacanze causate dalle sollecitazioni, è in grado di determinare la natura degli elementi presenti.

Le analisi SEM richiedono che il materiale indagato sia conduttivo e qualora non lo sia naturalmente, si procede a depositare un sottile strato di metallo che lo renda tale (metallizzazione). Pertanto, i campioni a disposizione per questo lavoro sono stati precedentemente metallizzati con oro-palladio, in fig. 3.2.3 si può osservare come sono stati disposti prima del processo. L'analisi di un materiale non conduttivo restituirebbe un'immagine sfocata in quanto gli elettroni secondari che lasciano la superficie produrrebbero un eccesso di carica positiva che causerebbe la deviazione degli elettroni diretti al rivelatore, riportando un'immagine non a fuoco [1]. Nel caso in cui il materiale non sia conduttivo si può verificare inoltre quello che viene definito "effetto charging" ovvero un accumulo di carica in superficie che genera delle aree bianche sul campione che interferiscono con la resa dell'immagine finale. Sebbene risulti una tecnica distruttiva, grazie agli alti valori d'ingrandimento che si possono raggiungere (da 100 a 100.000 X), il microscopio SEM richiede una quantità minima di campione.

Il microscopio a scansione elettronica viene impiegato nelle scienze forensi in molteplici modi: per l'indagine del tessuto epiteliale, per studiare la morfologia di eventuali ferite, per l'identificazione di residui, per la descrizione morfologica superficiale del tessuto osseo.

Lo studio superficiale di ossa archeologiche riportato in [9] ha sottolineato come il microscopio SEM sia uno strumento molto utile per individuare alterazioni dovute sia ad agenti esterni ma anche imputabili ai normali processi di diagenesi cui le ossa sono soggette. Interessanti studi sono stati condotti da [10] sulla variazione della morfologia superficiale di ossa bollite e non, osservando come la superficie diventi più liscia a seguito del processo di cottura.

Per questo lavoro d'indagine è stato utilizzato un microscopio a scansione elettronica Hitachi S4800 dotato di sonda EDX (Energy Dispersive X-ray) per l'analisi elementare. I campioni sono stati precedentemente metallizzati con oro-palladio e le immagini sono state ottenute operando a voltaggi di 10kV e 20kV (la potenza è stata scelta di volta in volta in base alle necessità). Questa tecnica è stata impiegata per osservare nello specifico la struttura dei campioni in esame, confrontando anche frammenti d'osso che ad una prima osservazione ad occhio nudo risultavano essere anche molto diversi fra loro ma anche per ottenere informazioni elementari utili a recuperare gli elementi chiave per l'attribuzione dei pigmenti.

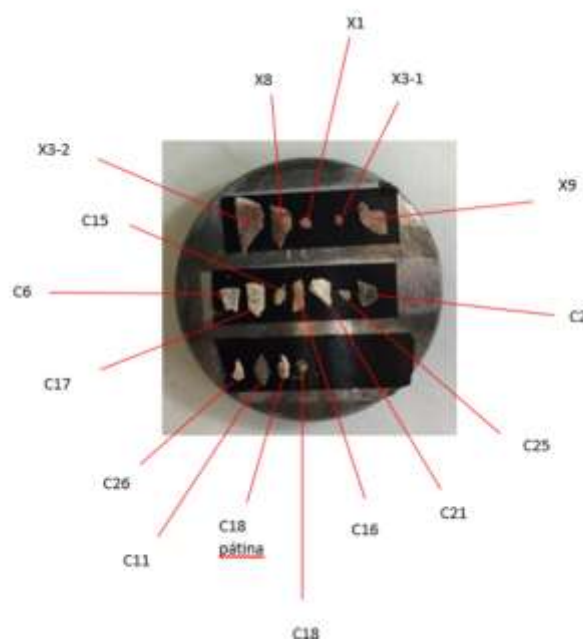


Figura 3.2.3 Distribuzione dei campioni indagati mediante indagine SEM-EDX prima di essere sottoposti al processo di metallizzazione.

3.2.5 Gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS)

Nell'ambito dei Beni Culturali molto spesso ci si imbatte nello studio di miscele complesse costituite da diverse sostanze che hanno un ampio range di proprietà chimico-fisiche. Al fine di ottenere utili informazioni è quindi necessario riuscire ad individuare e caratterizzare ogni componente presente all'interno dei materiali indagati. La spettrometria di massa risulta in questo senso una delle tecniche più potenti per l'identificazione, la caratterizzazione della struttura e la quantificazione di una vasta gamma di molecole. Tuttavia, effettuare l'analisi simultanea di tutte le sostanze presenti restituirebbe una risposta estremamente complessa e in un certo senso di dubbia utilità. Risulta necessario pertanto affiancare a questa tecnica, un metodo di separazione che possa discriminare le singole molecole costituenti la miscela come la gascromatografia [11].

La GC-MS quindi è una tecnica che combina le potenzialità analitiche di una spettroscopia di massa con la capacità separativa della cromatografica. Il campione viene vaporizzato ed iniettato in testa ad una colonna cromatografica in cui avviene il procedimento di separazione delle varie molecole in seguito alla ripartizione tra una fase gassosa mobile (che trasporta il campione) ed una fase stazionaria solida o liquida [12]. I vari componenti sono eluiti sequenzialmente ed inviati allo spettrometro di massa dove, ionizzati, vengono inviati al rivelatore. Le molecole che compongono il campione di fatto vengono frammentate a seguito di un bombardamento con elettroni da cui si ottengono diversi ioni analizzati e discriminati in base al loro rapporto m/z (massa/carica). Variando la pressione e la velocità di flusso del gas mobile è possibile migliorare la separazione delle sostanze.

Il cromatogramma di risposta riporta i tempi di eluizione relativi ad ogni singolo soluto e i picchi relativi sono correlabili alla loro abbondanza. Ad ogni picco cromatografico inoltre è associato lo spettro di massa, un grafico a righe in cui vengono indicati in ascissa i rapporti m/z e in ordinata l'abbondanza.

La tecnica GC-MS in questo caso è stata impiegata per indagare la porzione organica, che si ritiene essere stata impiegata come legante per la formulazione degli unguenti corporali. La tecnica GC-MS è stata ampiamente utilizzata nel campo dei BCC al fine di ricavare informazioni relative alla composizione di campioni archeologici, focalizzando l'attenzione anche su specifici marker chimici che possono essere estremamente utili. Essenzialmente esistono tre tipologie di marker che possono aiutare nell'identificazione dei composti presenti in un campione: biomarker che sono presenti nel materiale originale, biomarker che sono il frutto di processi di alterazione naturale della

materia originaria e marker antropogenici che provengono da trattamenti specifici condotti sul materiale. I biomarker possiedono strutture carboniose sufficientemente specifiche da essere correlate ai loro relativi precursori biologici che consentono così l'identificazione della sostanza naturale da cui provengono [13].

La tecnica GC-MS risulta inoltre uno strumento chiave per lo studio di antiche preparazioni di natura medico-cosmetico-rituale che venivano impiegate generalmente in riti funerari che prevedessero una qualsiasi preparazione del defunto, come per esempio i processi di imbalsamazione. Le preparazioni includevano sostanze come bitume, grassi animali, cera d'api, resine, catrame e olii vegetali [13] che possono essere individuate mediante questa tecnica. Diversi studi condotti [14][15][16][17][18] ne hanno dimostrato le potenzialità applicative legate all'analisi di residui organici presenti in campioni archeologici.

Nel caso delle pitture maya analizzate in questo progetto i prodotti di maggior plausibile utilizzo sono olii vegetali, grasso animale e resine naturali. Come marker si tratta quindi di ricercare acidi grassi caratteristici che permetterebbero di risalire alla natura di un olio o grasso, così come la presenza di acidi dicarbossilici sottolineerebbe i processi di ossidazione di un eventuale olio siccativo presente [14]. Nel caso di resine, invece, si indagherebbe prevalentemente la frazione terpenica [13] di cui si hanno peraltro diversi esempi proprio in contesti sudamericani [19][20]. Come viene riportato da [14][21][22] in base alla tipologia di terpeni individuati si può risalire alla natura della resina impiegata.

La valutazione delle sostanze organiche presenti in un campione archeologico non è un'operazione semplice. Sebbene i composti organici possano essere effettivamente presenti, infatti, è molto probabile che si ritrovino a basse concentrazioni a seguito dei processi di alterazioni chimico-enzimatiche attivate in seguito al seppellimento, come sottolinea [23]. Tuttavia, la tecnica GC-MS si presenta uno strumento estremamente utile in quanto si presta a rilevare e caratterizzare componenti anche a basse concentrazioni [20].

La procedura GC-MS utilizzata per questo lavoro d'indagine ha permesso di identificare i composti lipidici, terpenici e cerosi in base alle esperienze acquisite dal gruppo di ricerca dell'Università Ca' Foscari [24]. Lo strumento utilizzato è un gascromatografo Agilent Technologies 6890 N (Network GC system) equipaggiato con spettrometro di massa ad impatto elettronico (70eV) Agilent 5973 Network Mass Selective Detector. La separazione cromatografica è stata eseguita utilizzando una

colonna 5% fenil metilpolisilossano DD-5MS (30m x 0,25mm di diametro della fase stazionaria) ed He come fase mobile (carrier gas).

Nel caso si debbano analizzare composti polari o molecole ad alto peso molecolare particolarmente complesse, la tecnica GC-MS può presentare alcune limitazioni che possono essere superate sfruttando la pirolisi analitica. La Py-GC/MS sottopone i campioni ad un pre-trattamento ad elevate temperature (600-800°C) in atmosfera inerte prima di essere inviati allo spettrometro di massa al fine di favorire la loro frammentazione e generare composti più volatili. La pirolisi accoppiata alla gascromatografia è una tecnica estremamente utile nel campo della diagnostica artistica in quanto, pur essendo una tecnica distruttiva, necessita di quantità minime di campione (<1mg), prerogativa che spesso risulta fortemente auspicabile nel caso si debbano trattare materiali artistici

Sebbene la risposta analitica sia assolutamente paragonabile a quella ottenuta mediante GC-MS, l'interpretazione di un pirogramma può risultare più complessa. Il processo di pirolisi, infatti, produce un numero nettamente superiore di frammenti, cui corrisponde per ciascuno una risposta analitica caratteristica con conseguente aumento del numero di picchi.

3.2.5.1 Preparativa dei campioni

I campioni sottoposto ad analisi GC-MS sono stati preliminarmente preparati al fine di separare le pitture dalla matrice ossea ed evitare il più possibile eventuali interferenze. Avendo a disposizione poco materiale l'esigenza di evitare "disturbi" è risultata ancora più indispensabile.

Per prima cosa sono state valutate le prestazioni del metodo analitico prescelto attraverso dei test preliminari per operare una calibrazione dei parametri strumentali adottati ed individuare la preparativa dei campioni più idonea allo scopo di estrapolare maggiori informazioni possibili. Di volta in volta, in base alle risposte sperimentali ottenute, sono state modificate le modalità operative fino al raggiungimento di un iter operativo che rispondesse ai migliori requisiti in termini di riscontro

La valutazione dei parametri strumentali è stata svolta in concomitanza alla preparativa dei campioni che sono stati in alcuni casi estratti o derivatizzati o sottoposti ad ambedue le procedure.

3.2.5.1.1 Preparativa per l'individuazione di composti apolari

Il derivatizzante impiegato in questo iter analitico si chiama Meth-Prep II ed è un sale quaternario d'ammonio (m-trifluorometilphenyl trimethylammonium hydroxyde) che opera una transesterificazione delle molecole presenti che vengono quindi "trasformate" nei corrispettivi metil-esteri.

Preliminarmente è stata separata meccanicamente la porzione pigmentata dalla matrice ossea; i campioni raccolti sono stati quindi pesati e posti in apposite vial. A questi sono stati aggiunti 30 µL di Meth Prep II. I campioni scelti per l'analisi sono stati **C1, C12, C18, C26** e di tutti è stato iniettato in GC-MS 1 µL.

Per incrementare la possibilità di ricavare segnali provenienti da materiale organico, data la scarsa quantità di campione a disposizione, si è deciso poi di procedere con delle estrazioni impiegando quattro diversi solventi (in ordine di polarità crescente): *cicloesano, metanolo, acetone, cloroformio* rifacendosi ad una procedura descritta da [25].

I campioni prescelti in questo caso sono stati: **C1, C14, C20, X1**.

Ad ogni campione opportunamente preparato e pesato sono stati aggiunti 50 µL di solvente (cicloesano), posti in bagno ad ultrasuoni per 1h a 70 °C ad una potenza del 65%. Al termine, l'estratto ottenuto (previo raffreddamento) è stato prelevato con una pipetta Pasteur evitando di raccogliere il residuo solido e posto in una nuova vial. Il campione solido è stato portato a secco per evaporazione lasciando riposare per circa 15 minuti con vial a tappo aperto. Successivamente si è continuato aggiungendo 50 µL di metanolo e ripetendo tutti i passaggi. La procedura così descritta è stata ripetuta per tutti gli altri solventi. Gli estratti ottenuti sono stati poi iniettati in GC-MS in frazioni di 1 µL.

Alcuni dei campioni "estratti" in metanolo sono stati, poi, concentrati prelevando 10 µL di campione (estratto) a cui sono stati aggiunti 30 µL di Met Prep II. Sono state iniettate in GC-MS frazioni di 1 µL.

I campioni sono stati analizzati impiegando due diversi metodi:

- Il primo ha previsto l'impostazione di una rampa di temperatura da 100 a 320 °C con aumento di T pari a 10 °C/min. La temperatura di iniezione a 290°C mentre quella all'interfaccia con lo spettrometro di massa a 250°C. È stata utilizzata la modalità *split*,

scegliendo una velocità di flusso di 1.2 ml/min. La spettrometria di massa è stata eseguita in modalità *full-scan* indagando il range di masse compreso tra 50 e 650 m/z.

- Il secondo, invece, impostato come segue: rampa di T da 80 a 320 °C con aumento di T pari a 10 °C/min. La temperatura di iniezione a 280°C mentre quella all'interfaccia con lo spettrometro di massa a 250°C. È stata utilizzata la modalità *splitless*, scegliendo una velocità di flusso di 1 ml/min. La spettrometria di massa è stata eseguita in modalità *full-scan* indagando il range di masse compreso tra 50 e 650 m/z.

Per l'analisi pirolitica, invece, i campioni sono stati derivatizzati utilizzando TMAH (trimetil idrossido). La pirolisi è stata condotta in un range di temperature compreso tra 360° e 700° C.

3.2.4.1.2 Preparativa specifica per l'individuazione di zuccheri

Data la natura fortemente incognita dei campioni e non avendo specifiche indicazioni sulla possibile natura della matrice organica, non è stato possibile escludere a priori la presenza di composti organici diversi. Pertanto, i campioni sono stati sottoposti anche ad una preparativa specifica per l'individuazione di carboidrati. Il metodo prevede un'idrolisi acida con HCl a cui seguono una serie di processi di derivatizzazione⁷. Il procedimento utilizzato consente di liberare le molecole di saccaridi contenute all'interno del campione avvalendosi di idrolisi acida ed un processo di metanolisi.

⁷ La procedura è un riadattamento da una procedura ideata pubblicata [26], e la messa a punto è avvenuta presso i laboratori dell'Università Ca' Foscari da Pasqualina Consoli.

Tabella 3.2 riassuntiva delle tecniche impiegate per l'analisi di ogni campione.

CAMPIONE	UV-VIS riflettanza		FTIR-ATR	SEM-EDX	GC-MS
	diffusa				
C1	•		•		•
C2	•		•	•	
C4	•		•		
C5	•		•		
C6	•		•	•	
C7			•		
C8	•		•		
C10			•		
C11			•	•	
C12			•	•	•
C14	•		•		•
C15	•		•	•	
C16	•		•	•	
C17	•		•	•	
C18	•		•	•	•
C19	•		•		
C20	•		•		•
C21	•		•	•	
C22	•		•		
C23	•		•		
C24	•		•		
C25	•		•	•	
C26	•		•	•	•
C27	•		•		
C28	•		•		
X1 diafasis	•		•	•	•
X1 epifisis	•		•		
X2	•		•		
X3-1	•		•	•	
X3-2	•		•	•	
X4	•		•		
X5	•		•		
X6	•		•		
X7	•		•		
X8	•		•	•	
X9	•		•	•	

Bibliografia

- [1] Stuart Barbara H., *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons, Chichester UK, 2007
- [2] Cavaleri T. et al., *Pigments and mixtures identification by Visible Reflectance Spectroscopy*, Procedia Chemistry, 2013, Vol.8, pp. 45-54
- [3] Derrick Michele R. et al., *Infrared spectroscopy in conservation science*, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, 1999
- [4] Gomaa Abdel-Maksoud; Abdel-Hady Mohamed, *Effect of burial environment on crocodiles bones from Hawara excavation, Fayoum, Egypt*, Journal of Cultural Heritage, 2011, Vol.12(2), pp.180-189
- [5] Lachowicz J.I. et al., *Multi analytical techniques study of human bones from an archaeological discovery*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2017, Vol.40, pp.54-60
- [6] Lebon, M. et al., *Characterization of archaeological burnt bones: contribution of a new analytical protocol based on derivative FTIR spectroscopy and curve fitting of the ν_1 ν_3 PO₄ domain*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, Vol.392(7), pp.1479-1488
- [7] Piña-Torres Carmen et al., *An analytical strategy based on Fourier transform infrared spectroscopy, principal component analysis and linear discriminant analysis to suggest the botanical origin of resins from Bursera. Application to archaeological Aztec Samples*, Journal of Cultural Heritage, September-October 2018, Vol.33, pp.48-59
- [8] Vázquez De Ágredos Pascual M.L., Manzanilla Linda R., *Corporate paint and ancient pharmaceutical mixtures from Teotihuacan: the Teopancazco neighborhood center*, International Journal of Pharmacovigilance, 2016
- [9] Baggieri G., Guida G., *Ancient Human Bones, Constitution from the SEM*, Journal of biological research, 2012, Vol 85(1)
- [10] Bosch P. et al., *Boiled versus unboiled: a study on Neolithic and contemporary human bones*, Journal of Archaeological Science, 2011, Vol.38, pp.2561-2570
- [11] Colombini M.P., Modugno F., *Organic mass spectrometry in art and archaeology*, Chichester: Wiley, 2009
- [12] Skoog Douglas A.; Leary J.J., *Chimica analitica strumentale*, Napoli, Edises, 1995

- [13] Ribechini E. et al., *Discovering the composition of ancient cosmetics and remedies: analytical techniques and materials*, Analytical and Bioanalytical chemistry, 2011, Vol. 401(6), pp. 1727-1738
- [14] Ménager M. et al., *Study of Egyptian mummification balms by FT-IR spectroscopy and GC-MS*, Microchemical journal, 2014, Vol.114, pp.32-41
- [15] Duhaut-Charrié A. et al., *Molecular and isotopic archaeology: Top grade tools to investigate organic archaeological materials*, Chimie, 2009, Vol. 12(10), pp.1140-1153
- [16] Eerkens J.W., *GC-MS analysis and fatty acid ratios of archaeological potsherds from the western great basin of North America*, Archaeometry, 2005, Vol.47, pp.83-102
- [17] Castro M. et al., *Identification by GC-FID and GC-MS of amino acids, fatty and bile acids in binding media used in work of art*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2001, Vol.369(7-8), pp.642-646
- [18] Ribechini E. et al., *An integrated analytical approach for characterizing an organic residue from an archaeological glass bottle recovered in Pompeii (Naples, Italy)*, Talanta, 2008, Vol. 74, pp.555-561
- [19] Doménech-Carbó M.T. et al., *Ageing behaviour and analytical characterization of the Jatobá resin collected from *Hymenaea stigonocarpa* Mart.*, International Journal of Mass Spectrometry, 2009, Vol.284; pp.81-92
- [20] Lucero Gómez P. et al., *Analysis of Mexican reference standards for *Bursera* spp. resins by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and application to archaeological objects*, Journal of Archaeological science, 2014, Vol.41, pp.679-690
- [21] Lucejko J. Et al., *Chemical analysis of Egyptian mummification balms and organic residues from storage jars dated from the Old Kingdom to the Copto-Byzantine period*, Journal of Archaeological science, 2017, Vol.85, pp. 1-12
- [22] Papageorgopoulou C. et al., *Indication of embalming in Roman Greece by physical, chemical and histological analysis*, Journal of Archaeological science, 2009, Vol. 36, pp-35-42
- [23] Kimpe K. et al., *Analysis of oil used in late Roman oil lamps with different mass spectrometry techniques revealed the presence of predominantly olive oil together with traces of animal fat*, Journal of Chromatography A, 2001, Vol. 937, pp. 87-95

[24] Izzo F.C.; Zendri E.; Bernardi A; Balliana E; Sgobbi M., *The study of pitch via gaschromatography-mass spectrometry and Fourier-transformed infrared spectroscopy: The case of the Roman amphoras from Monte Poro, Calabria (Italy)*, in *Journal of archaeological science*, 2013, vol 40, pp.595-600

[25] Koller et al., "Effective mummification compounds used in Pharaonic Egypt: reactivity on bone alkaline phosphatase", *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2003, Vol.58(5), pp.462-480

[26] Bonaduce I. et al., *Gas chromatography-mass spectrometric characterisation of plant gum in samples from painted works of art*, *Journal of Chromatography A*, 2007, Vol. 1175, pp.275-282

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

La trattazione dei risultati ottenuti viene di seguito riportata suddivisa in due macrocategorie che si rifanno alla natura dei diversi materiali costituenti i campioni. Una prima parte quindi verrà dedicata alla frazione inorganica in relazione alle ossa e ai pigmenti per poi successivamente passare alla discussione della componente organica, allo scopo di scoprire con quali media pittorici venissero dipinte le ossa. In particolare, l'interesse verso i materiali di natura organica si presenta come un approccio del tutto nuovo ed inedito che esplora un frangente mai studiato e approfondito prima. La frazione organica è stata in realtà, seppur parzialmente, studiata ma perlopiù in relazione a tracce di sostanze prelevate da recipienti archeologici ritrovati in luoghi di sepoltura [1] e ipotizzati essere materiali impiegati per la pittura corporale. Poco o nulla è stato approfondito, da un punto di vista scientifico, circa le frazioni organiche estraibili da frammenti ossei dipinti.

4.1 Studio morfologico e analisi dei pigmenti impiegati

In una prima fase, l'indagine si è concentrata sull'analisi della componente cromatica e quindi sui materiali impiegati per conferire la colorazione alle ossa, essenzialmente rivestite di pigmenti dalla colorazione rosso, giallo-arancio e grigio-nero. L'attenzione tuttavia si è concentrata prevalentemente sulle pitture di colore rosso-arancio. L'analisi spettroscopica all'infrarosso (FTIR-ATR) ha estrapolato informazioni globali sulla composizione dei campioni (eventuali filler o leganti usati o sostanze di varia natura) ed è stata utile per avanzare delle prime ipotesi circa le varie parti costituenti la pittura e il supporto (in questo caso l'osso). Osservazioni al microscopio SEM hanno permesso di indagare la morfologia superficiale dei campioni e grazie all'utilizzo di microsonda EDX è stato possibile rilevare la composizione elementare dei campioni osservati.

I risultati verranno discussi suddivisi in due macro-gruppi relativi ai siti archeologici di provenienza dei campioni. Prima di procedere alla trattazione dei risultati, si riportano alcune considerazioni generali che possono essere estese ad entrambe le classi di campioni.

Per quanto riguarda le analisi di assorbimento UV-VIS in riflessione diffusa, prima di procedere con i campioni sono stati registrati gli spettri di alcuni pigmenti puri della casa produttrice Kremer,

Pigmente (Germania) scegliendo tra la tipologia di pigmenti più frequentemente individuati in studi precedenti che riguardassero l'ambito maya ed in particolare i contesti funerari. Seppur la documentazione risulti scarsa, come già anticipato in precedenza, è stato possibile comunque reperire alcune informazioni in merito riconoscendo tra i pigmenti più verosimilmente impiegati terre minerali arancio-rosse (ematite, galena, jarosite)/cinabro, [2] [3] [4], calcite/barite/illite per il bianco, nero carbone [1]. I pigmenti scelti come standard sono: oca rossa (rif. Cat. 11585), terra marrone (rif. Cat. 11620), cinabro (rif. Cat. 10625), Jarosite (rif. Cat. 11520)⁸. In fig. (4.1) sono riportati gli spettri di assorbimento ottenuti. L'obiettivo è stato quello di costruire una serie di spettri di riferimento con cui confrontare i dati registrati sui campioni. Inoltre, per tutti i campioni è stato preliminarmente registrato lo spettro della sola matrice ossea in modo da isolare i segnali provenienti dal solo pigmento. L'indagine UV-VIS in riflessione diffusa è stata impiegata per indagare principalmente le pitture di colore rosso ed il riconoscimento è stato effettuato per confronto spettrale tra campione e pigmento standard.

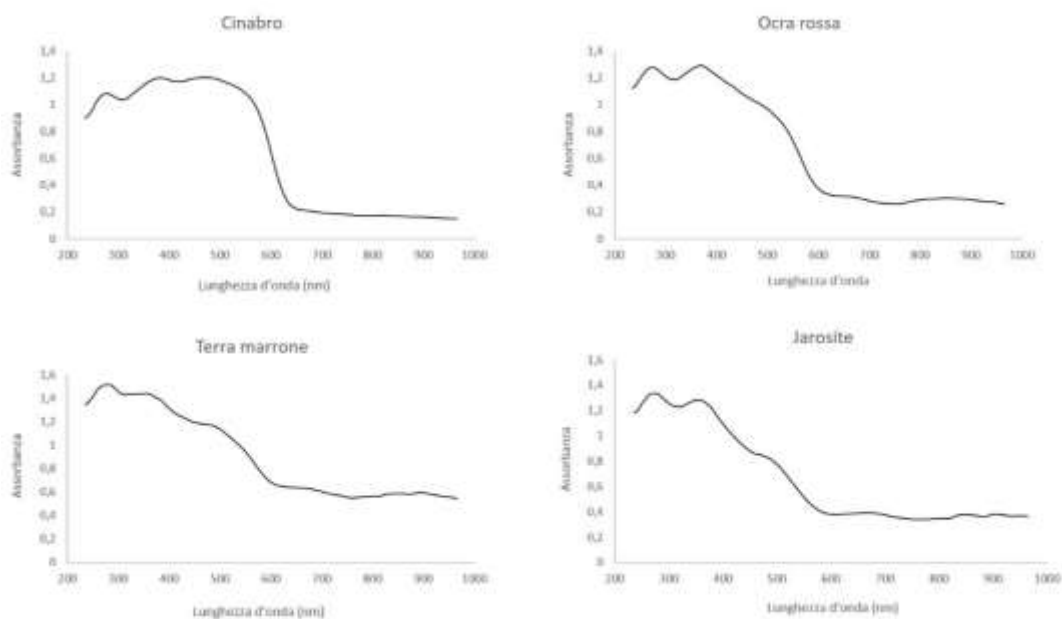


Figura 4.1 Spettri in riflettanza diffusa registrati su pigmenti standard

⁸ Catalogo online www.kremer-pigmente.com/it/pigmenti/

Anche nel caso delle analisi FTIR-ATR è stato introdotto una sorta di spettro di riferimento registrato sulla sola matrice ossea. Il campione scelto è stato il C17 perché considerato il più idoneo a fornire un'informazione relativa alla sola struttura dell'osso.

Il tentativo è stato quello di ottenere una base spettrale relativa alla matrice ossea in modo da registrarne i picchi caratteristici e permettere l'identificazione di eventuali ulteriori segnali provenienti da altre sostanze presenti.

Nello spettro infrarosso ottenuto da C17 e riportato in fig. (4.2) si possono riconoscere le bande principali dei fosfati con i picchi caratteristici a $\sim 600/559/469 \text{ cm}^{-1}$ relativi allo stretching asimmetrico del gruppo fosfato ($\nu_4\text{PO}_4$) ed i picchi a 958 cm^{-1} stretching simmetrico ($\nu_1\text{PO}_4$) e 1014 cm^{-1} stretching asimmetrico ($\nu_3\text{PO}_4$) [5] [6] [7].

In particolare, il picco relativo ai fosfati che ricade attorno ai 1080 cm^{-1} (rilevato solo in alcuni campioni) è dovuto alla frazione stechiometrica di apatite mentre il segnale che si individua a $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ deriva dalla componente non-stechiometrica dello stesso minerale che può contenere CO_3^{2-} o HPO_4^{2-} [8].

I picchi relativi ai carbonati, invece, si individuano attorno a 860 cm^{-1} (vibrazione ν_2) in relazione ai moti di stretching dello ione CO_3^{2-} [7] e a $1439/1405 \text{ cm}^{-1}$ (vibrazione ν_3). L'interpretazione degli spettri infrarosso è stata eseguita per confronto con articoli ritrovati in letteratura.

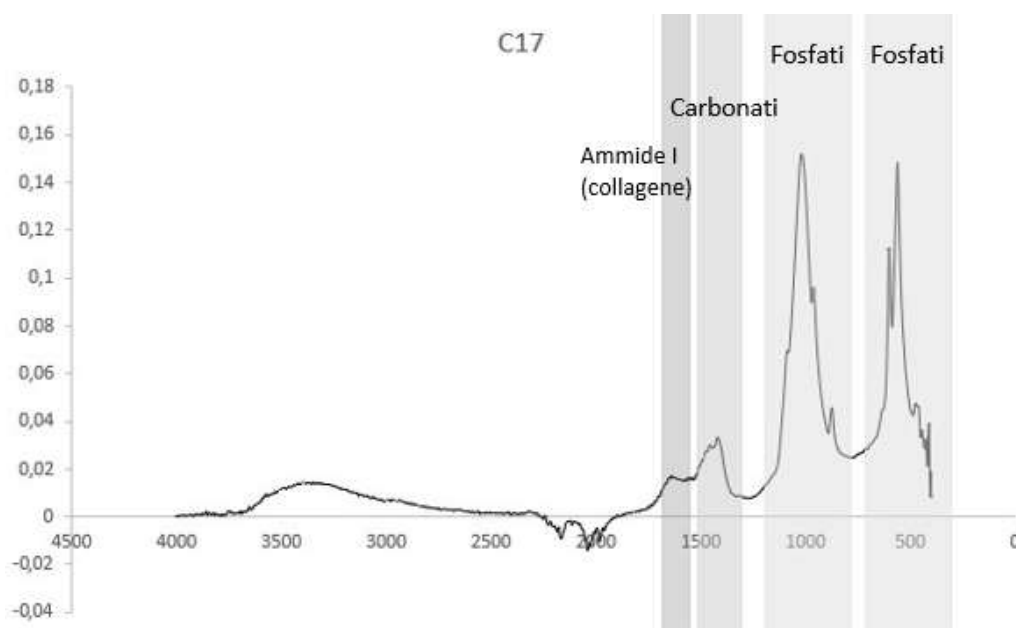


Figura 4.2 Spettro infrarosso del campione C17 utilizzato come riferimento per la matrice ossea

Tutti i campioni sono stati preliminarmente osservati mediante stereo microscopio Leica EZ4HD (zoom 4,4:1) dotato di fotocamera HD. Le immagini ottenute sono raccolte in tabella 4.1 e tabella 4.2, di seguito riportate.

Tabella 4.1 Immagini scattate allo stereomicroscopio dei campioni serie "C".

















<p>C1</p> 	<p>C2</p> 	<p>C4</p> 	<p>C5</p> 
<p>C6</p> 	<p>C7</p> 	<p>C8</p> 	<p>C9</p> 
<p>C9(2)</p> 	<p>C10</p> 	<p>C11</p> 	<p>C12</p> 
<p>C14</p> 	<p>C15</p> 	<p>C16</p> 	<p>C17</p> 

Tabella 4.1 (continuazione)
















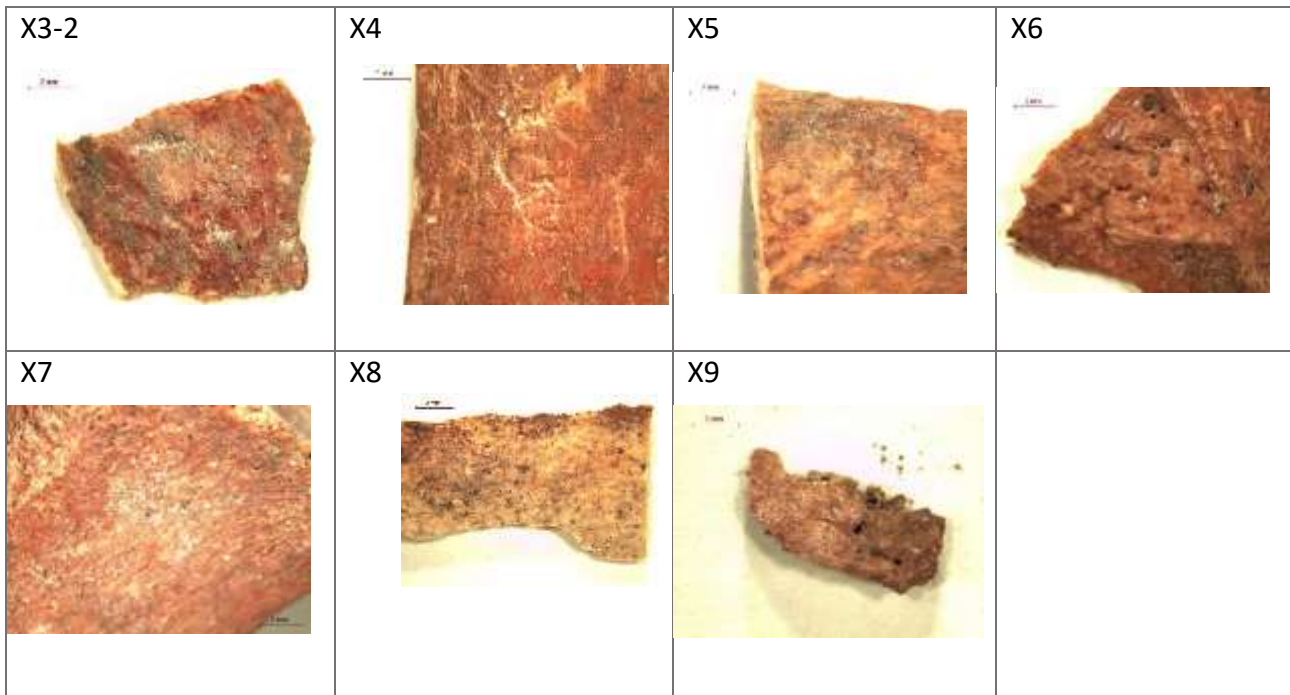
<p>C18</p> 	<p>C19</p> 	<p>C20</p> 	<p>C21</p> 
<p>C22</p> 	<p>C23</p> 	<p>C24</p> 	<p>C25</p> 
<p>C26</p> 	<p>C27</p> 	<p>C28</p> 	

Tabella 4.2. Immagini scattate allo stereomicroscopio dei campioni serie "X".

<p>X1 diafasis</p> 	<p>X1 epifasis</p> 	<p>X2</p> 	<p>X3-1</p> 
--	--	--	---



Com'è possibile osservare dalle immagini, i campioni ossei a disposizione sono costituiti per la maggior parte da frammenti la cui superficie risulta parzialmente pigmentata: la gamma cromatica è costituita prevalentemente da tonalità bruno-rossastre e in pochi esempi grigio-neri. In alcuni casi (vedi campioni **C16**, **C18**, **X4**, **X5**) il colore appare distribuito in maniera più omogenea e regolare, in altri invece la colorazione è data da piccoli puntini sparsi, soprattutto nel caso di colorazione nera come appare nei campioni **C6**, **C7**, **C8** (vedi esempi in fig.(4.3)).

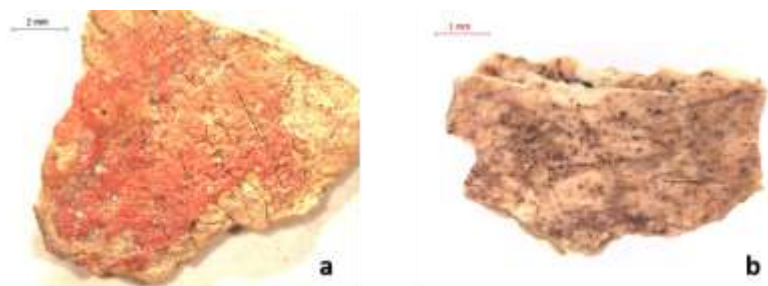


Figura 4.3 Fotografia allo stereomicroscopio dei campioni C16 (a) e C6 (b).

All'osservazione microscopica i frammenti **X3-2**, **X4**, **X5**, **X6** presentano una superficie cromaticamente diversa dagli altri campioni, in apparenza sembrerebbe più compatta e coriacea di una tonalità più brunastra. Il campione **X3-1** è risultato essere il frammento con la superficie cromatica più omogenea e abbondante, dal momento che il pigmento ricopre l'intera area.

I campioni **C2**, **C5**, **C19** ed **X9** sembrerebbero essere a vista porzioni di osso bruciato, come indicato anche nei documenti di catalogazione seppur con qualche dubbio.

In alcuni campioni è possibile intravedere la tipica conformazione alveolare del tessuto osseo come dimostrato in fig. (4.4) che rappresenta il retro del campione **X9**. Come si può osservare in fig. (4.5) la superficie di alcuni campioni è ricoperta di una sostanza filmata traslucida che si presume sia una sostanza organica. Nel caso del campione **C1** (fig.4.5a) in alcuni punti risulta parzialmente distaccata, mentre nel campione **C18** (fig. 4.5b) appare come un film lucido ben aderito alla superficie.

Molti campioni (in particolare quelli della serie X) presentano una superficie di base di colore giallognolo e un aspetto lucido e quasi vetroso, come è stato registrato anche da [9] in alcune ricerche condotte su campioni ossei archeologici.

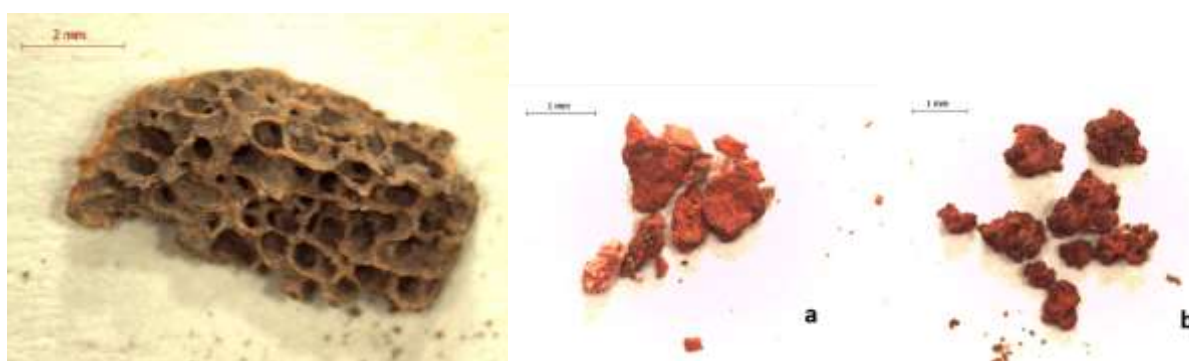


Figura 4.4 Da sinistra: Fotografia allo stereomicroscopio del retro del campione C9. Si presenta ben visibile la struttura alveolare tipica del tessuto osseo. Foto allo stereomicroscopio dei campioni C20 (a) e C23 (b) costituiti entrambi da granelli di pigmento.

I campioni **C20** e **C23** denominati come "polvere di pigmento" sono effettivamente costituiti da granelli eterogenei di materiale di color rosso. Nel caso di **C20** la struttura dei granuli risulta essere più liscia ed omogenea (fig.4.4a), mentre quelli che costituiscono il campione **C23** presentano una superficie più granulosa e bitorzoluta ed il colore si presenta più scuro, quasi bruno (fig.4.4bb). **C24**, invece, è l'unico campione diverso da un frammento osseo e catalogato come "materiale da costruzione".

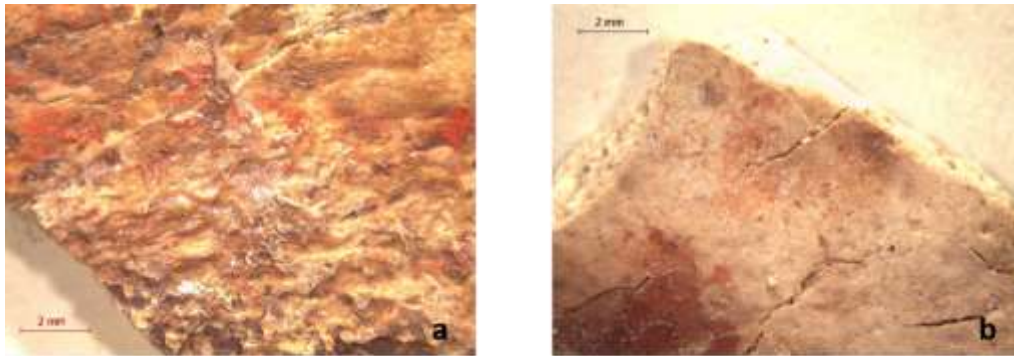


Figura 4.5 Fotografia allo stereomicroscopio dei campioni C1 (a) e C18 (b). Si possono vedere le superfici ricoperte di un film più o meno adeso.

Il frammento **X1** (fig. 4.6 (a e b)) è costituito in realtà da due porzioni, *diafasi* ed *epifisi*, denominazioni che si riferiscono rispettivamente alla parte centrale e alle estremità di ossa lunghe. Le indagini eseguite hanno evidenziato che di fatto le due porzioni sono costituite dallo stesso materiale pertanto possono essere considerate come campione unico. Questo, insieme a **X3-1** (fig. 4.6(c)), è uno dei pochi campioni in cui la superficie si presenta quasi del tutto ricoperta di pigmento rosso.



Figura 4.6 Fotografia allo stereomicroscopio del campione X1 suddiviso nei frammenti diafasi (a) ed epifisi (b) e del campione X3-1 (c).

L'unico esempio di colorazione diversa da rosso e nero si riscontra per il campione **C28** che presenta, sia sulla superficie frontale che sul retro, uno strato di materiale di colore scuro tendente al viola. Tuttavia, a prima vista potrebbe trattarsi anche di materiale di deposito, simile a terriccio.

4.1.1 Sito archeologico n.1 – gruppo di campioni "C"

La serie di campioni qui raccolta presenta una discreta omogeneità compositiva.

Per quanto riguarda l'analisi in spettroscopia infrarossa, in linea generale è risultata preponderante la risposta analitica proveniente dalla matrice ossea (di cui si riportano alcuni spettri a titolo esemplificativo in fig. (4.7) evidenziando la presenza dei picchi in precedenza evidenziati come caratteristici dei fosfati e carbonati provenienti dal minerale idrossiapatite e quelli delle ammidi I riconducibili al collagene. Meillour [10] riporta uno studio interessante in cui viene evidenziato come l'assorbimento relativo ad ammidi II con un picco piuttosto abbondante a 1650 cm^{-1} sia ben visibile in ossa moderne mentre quasi del tutto assente in ossa fossili. Tutti i campioni analizzati riportano, infatti, la sola banda relativa ad ammidi I. La perdita di ammidi II e ammidi III potrebbe essere dovuta all'azione di biodeteriogeni o essere il risultato di significativi cambiamenti chimici avvenuti nella molecola del collagene [11].

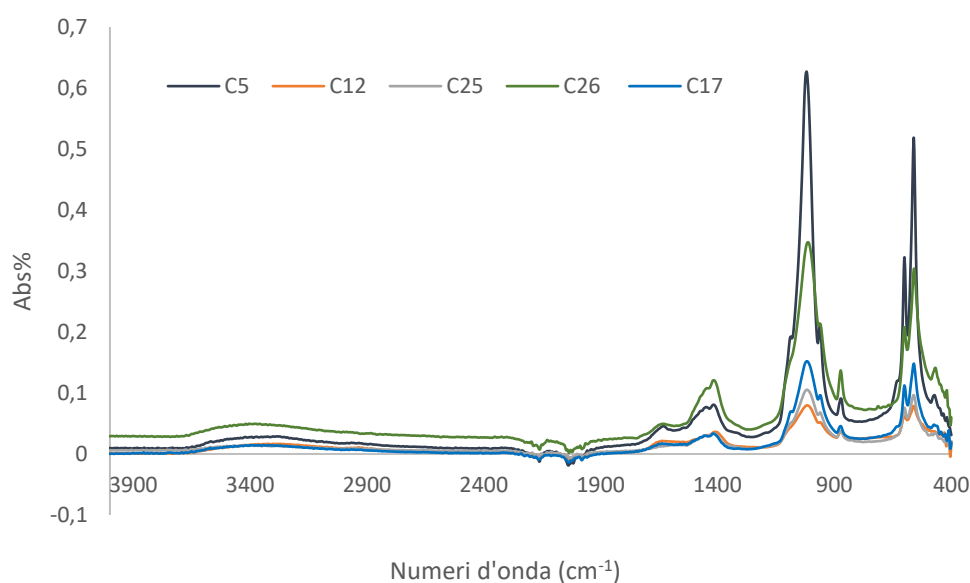


Figura 4.7 Spettri infrarosso dei campioni C5, C12, C25, C26, C27 in cui è possibile riconoscere le bande di assorbimento tipiche della matrice ossea.

Alcune differenze sono emerse analizzando i risultati ottenuti dai campioni **C1, C2, C8, C9, C10, C14, C16, C18, C20**. Nel caso dei campioni **C1** e **C18** l'indagine FTIR-ATR è stata realizzata sia sulla superficie pigmentata, sia in corrispondenza delle zone in cui è stato possibile riconoscere la presenza di una patina (per descrizione vedi inizio capitolo 4).

Gli spettri IR sono stati poi confrontati e sono riportati in fig. (4.8) e fig. (4.9). I risultati sono accomunati dalla presenza di un picco nella zona compresa tra circa 1715-1730 cm^{-1} indicativo della presenza di un gruppo carbonile (C=O) che potrebbe essere correlato ad una componente organica (resinosa o lipidica). Come indicato da [12] [13], infatti, assorbimenti nella zona compresa tra 1690-1705 cm^{-1} indicherebbero la presenza di una resina mentre nella zona 1730-40 cm^{-1} si rifarebbero a grassi animali, olii e cere. Va ricordato però che questa banda può spostarsi nel caso in cui si tratti di sostanze che abbiano subito processi di degrado ossidativo, come è molto probabile sia accaduto ai campioni presi in esame. Un'ulteriore conferma della presenza di sostanza organica si ritrova nella zona compresa fra 2700-3000 cm^{-1} dove ricadono i moti di stretching del legame CH [12]. In particolare rifacendosi ai picchi presenti a 2919 e 2852 cm^{-1} dovuti rispettivamente allo stretching simmetrico e asimmetrico dei gruppi metilici relativi a catene lipidiche [14] [12], risulterebbe più plausibile l'ipotesi della presenza di sostanze grasse, come indicato anche da [13].

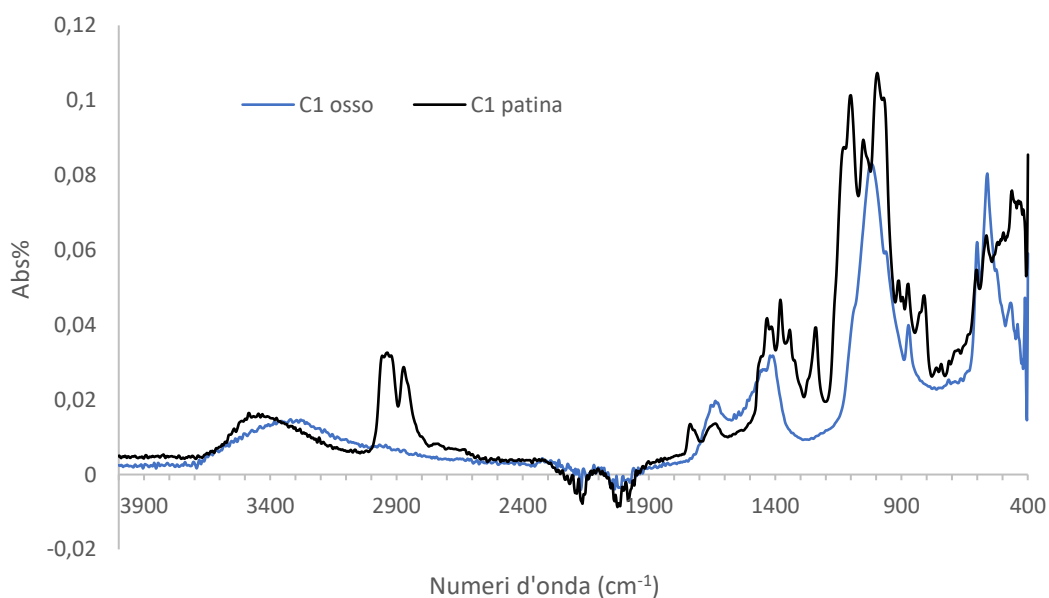


Figura 4.8 Spettro infrarosso del campione C1 registrati sia sulla superficie ossea che sulle zone rivestite da patina (nel grafico lo spettro di colore nero).

I picchi presenti a circa 1238 cm^{-1} (**C18**, **C2** poco abbondante **C10**, **C1**, **C14**), 1338 (**C1**) e 1375/1383 cm^{-1} (**C1**, **C18**, **C2**, **C10**, **C14**, **C16**) ritrovati in diversi spettri possono essere ricondotti alla presenza di sostanze grasse (bending del -CO di acidi metil carbossilici) come suggerito da [13].

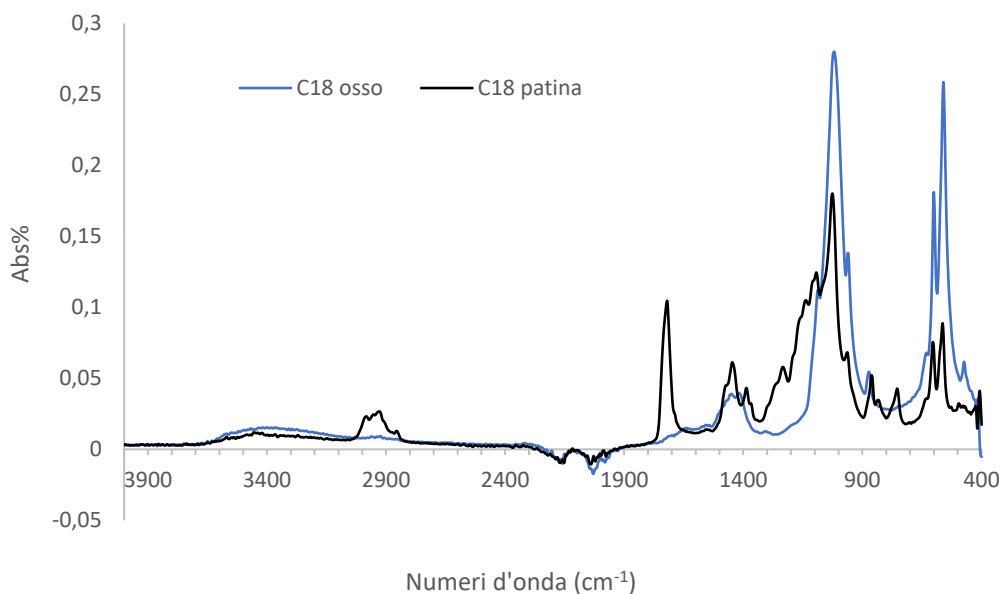


Figura 4.9 Spettro infrarosso del campione C18 registrati sia sulla superficie ossea che sulle zone rivestite da patina (nel grafico lo spettro di colore nero).

Il picco a 1380 cm^{-1} potrebbe anche essere dovuto ad anelli tipo -C=C- che potrebbero derivare da composti aromatici formati a seguito di reazioni di deidrogenazione causate da fenomeni di degrado [15]. Un visibile incremento di assorbimento del picco a $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ in questi campioni è giustificato dal fatto che in questa zona si possono individuare gli assorbimenti caratteristici dei CH_2 organici [7][16] oltre a quelli relativi ai carbonati presenti nella matrice ossea.

Sebbene i picchi relativi a componenti lipidiche, con riferimento in particolare al picco individuato nella zona a $\sim 1720/30\text{ cm}^{-1}$, possano essere presenti in ossa moderne [11], questo non sembrerebbe essere vero nel caso di ossa archeologiche. Del resto, lo spettro infrarosso della sola matrice ossea registrato sul campione **C17** (rivedi fig. 4.2) e nella maggioranza degli spettri ottenuti dai campioni, questo picco in associazione agli assorbimenti nella zona a 3000 cm^{-1} non viene riportato. Queste evidenze sperimentali avvalorano ancor più l'ipotesi per cui la componente organica provenga da fonti diverse dalla struttura ossea e probabilmente da un eventuale legante impiegato per le pitture corporali.

Di dubbia interpretazione rimane la zona compresa fra 1100 e 2000 cm^{-1} in cui si individuerebbero picchi riconducibili ad una resina naturale [17].

In tabella 4.3 vengono raccolti i risultati ottenuti delle indagini mediante spettroscopia FTIR-ATR.

Tabella 4.3 riassuntiva dei dati ottenuti mediante spettroscopia infrarossa FTIR-ATR

CAMPIONE	FTIR-ATR
C1	1625 cm ⁻¹ ammidine I 1405/868 cm ⁻¹ CO ₃ ²⁻ 1014 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) ~ 600/559/469 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C1 patina	2949/2849 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1730 cm ⁻¹ stretching C=O 1428 cm ⁻¹ CO ₂ CH ₂ organici 1238 (?) 1379 cm ⁻¹ δ _s (CH ₂) δ _s (CH ₃) bending gruppi -COO (lipidi) 1338/1100 cm ⁻¹ (?)
C2	2972 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 2916/2849 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1719 cm ⁻¹ stretching C=O 1439/868 cm ⁻¹ νCO ₃ 1092/1021 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 962 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) 600/563 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C4	1018 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) 1398 872/712 cm ⁻¹ CO ₃ 604/559 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C5	1622 cm ⁻¹ ammidine I 1431/1409/878 cm ⁻¹ νCO ₃ 1081/1021 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C6	Banda a ~ 3265 cm ⁻¹ stretching gruppi OH/NH 1625 cm ⁻¹ ammidine I 1446/1405/868 cm ⁻¹ νCO ₃ ²⁻ 1096/1021 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 928 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C7	1443/1409/868 cm ⁻¹ νCO ₃ ²⁻ 1073/1010 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 962 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C8	2919 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1726 cm ⁻¹ stretching C=O 1622 cm ⁻¹ ammidine I 1439/1383/861 cm ⁻¹ νCO ₃ ²⁻ 1018 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 596/559 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)

Tabella 4.3 (continuazione)

C9	2919/2849 cm ⁻¹ (poco abbondanti) gruppi CH ₂ CH ₃ 1715 cm ⁻¹ stretching C=O 1622 cm ⁻¹ ammidie I 1439/1413/872 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻ 1006 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C10	2919/2852 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1722 cm ⁻¹ stretching C=O 1629 cm ⁻¹ ammidie I 1446/1413/ 857 cm ⁻¹ δ CO ₃ ²⁻ 1226/1133 cm ⁻¹ (?) 1092/1021 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 600/566 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C11	1443/1409/868 cm ⁻¹ ν CO ₃ 1073/1014 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C12	1622 cm ⁻¹ ammidie I 1402/868 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻ 1010 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) 596/559 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C14	2919/2849 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1726 cm ⁻¹ stretching C=O 1614 cm ⁻¹ ammidie I 1428/1413 876 cm ⁻¹ δ CO ₃ ²⁻ 1092/991 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 671/596 cm ⁻¹ (PO ₄ ³⁻ ?)
C15	1622 cm ⁻¹ ammidie I 1409/872 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻ 1006 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 600 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻) 525/425 cm ⁻¹ (?)
C16	2953/2919/2867 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1730 cm ⁻¹ stretching C=O 1439/876 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻ 1372 cm ⁻¹ δ CH ₃ (resina)? 1021 (ν ₃ PO ₄ ³⁻)
C17	1622 cm ⁻¹ ammidie I 1413/868 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻ 1088/1021 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)
C18	1443/1424 cm ⁻¹ ν CO ₃ /CH ₂ organici? 958 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄) 1018 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄) ~ 600/559/469 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄)

Tabella 4.3 (continuazione)

C18 patina	2975/2923/2849 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1719 cm ⁻¹ (C=O) 1443 cm ⁻¹ ν CO ₃ / CH ₂ organici
C19	1439/1409/868 cm ⁻¹ ν CO ₃ 1077/1018 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
C20	3684/3617 cm ⁻¹ 1618 cm ⁻¹ ammidi I 995/906 cm ⁻¹ (?)
C21	1439/1409/872 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻ 1010 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 574/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
C22	1719 cm ⁻¹ stretching C=O 1439/1409 868 cm ⁻¹ δ CO ₃ ²⁻ 1010 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
C23	2908/2841 cm ⁻¹ C-H stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1551 cm ⁻¹ (?) 1372 cm ⁻¹ (?) 999 cm ⁻¹ (?)
C24	3691/3621 cm ⁻¹ OH(?) 1629 cm ⁻¹ ammidi I 984/906 cm ⁻¹ assorbimenti silicati? 1405 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻
C25	1435/1409/868 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻ 1010 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 574/563 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
C26	1622 cm ⁻¹ ammidi I 1435/1413/ 872 cm ⁻¹ δ CO ₃ ²⁻ 1010 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 596/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
C27	1413/868 cm ⁻¹ CO ₃ 1014/965 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
C28	Banda 3263 cm ⁻¹ stretching gruppi OH/NH 1625 cm ⁻¹ ammidi I 1551 (?) 1398/868 cm ⁻¹ CO ₃ ²⁻ (?) 1032 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 596/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)

I risultati ottenuti mediante spettroscopia UV-VIS in riflettanza hanno evidenziato all'interno della classe di campioni corrispondenze con terre naturali e cinabro, suddividendoli di fatto in due macrogruppi. In molti casi non è stato possibile trarre informazioni utili in quanto le zone colorate erano di dimensioni estremamente ridotte, la misura quindi ha risentito della riflettanza dell'intorno costituito solo da matrice ossea.

In particolare, gli spettri dei campioni **C15** (fig. 4.13) e **C26** (fig. 4.10) entrambi di colore rosso, hanno manifestato una discreta corrispondenza con il profilo di una terra. L'andamento generale della curva ed il flesso caratteristico a circa 650 nm possono considerarsi confrontabili. Analogamente si può ipotizzare la stessa cosa per il campione **C18** (fig.4.40) anche se l'andamento in corrispondenza del flesso ha fatto sorgere qualche dubbio in quanto il profilo non risulta chiarissimo. Le prime indagini con sonda EDX hanno individuato tracce di Hg e S che farebbero pensare piuttosto alla presenza di cinabro.

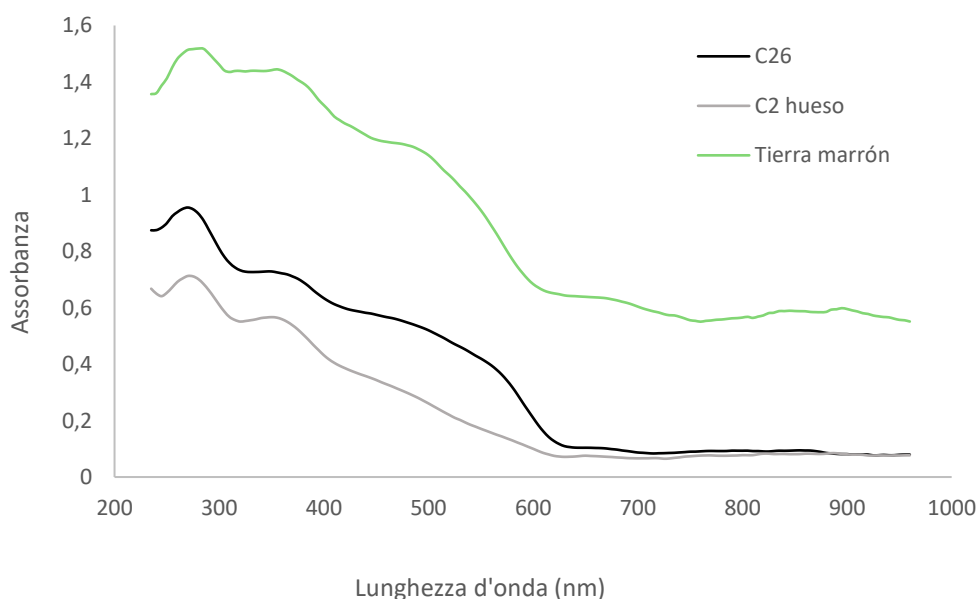


Figura 4.10 Spettro di assorbimento in riflettanza diffusa di campione C26 registrato sull'area pigmentata

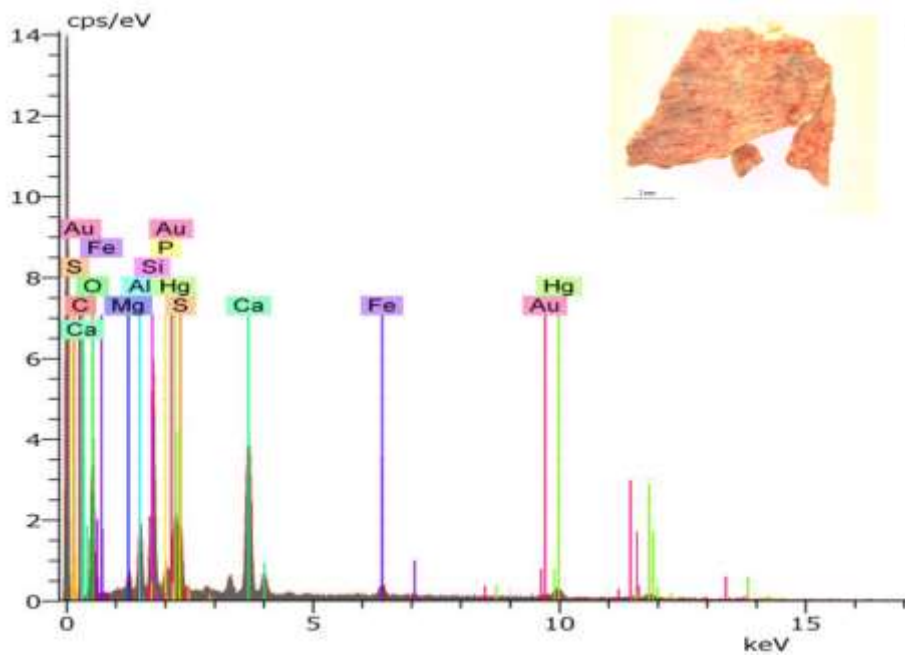


Figura 4.11 Spettro EDX del campione C26 registrato sull'area pigmentata.

I dati raccolti mediante l'analisi con sonda EDX del campione **C15**, invece, hanno rilevato la presenza di Fe e O (fig. 4.13) elementi che confermerebbero la natura del pigmento ipotizzata tramite spettro di riflettanza, quale terra naturale (Fe_2O_3). Per il campione **C26**, invece, hanno riportato la copresenza di Fe, O, Hg e S (fig.4.11) ed i risultati in riflettanza evidenziavano la corrispondenza con una terra. Si può pertanto ipotizzare che si tratti di una miscela terra (Fe_2O_3) - cinabro (HgS).

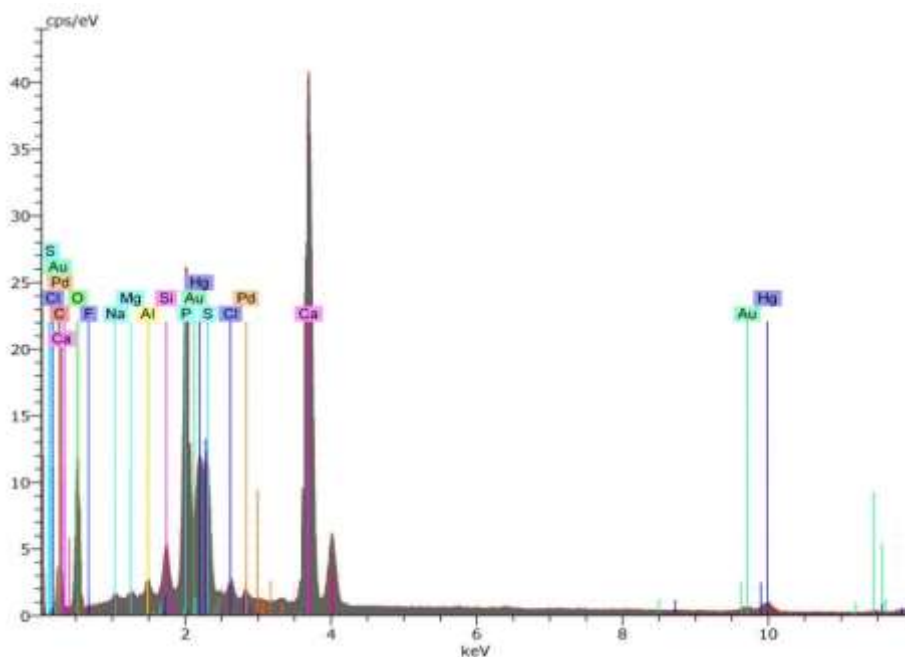


Figura 4.12 Spettro EDX del campione C21.

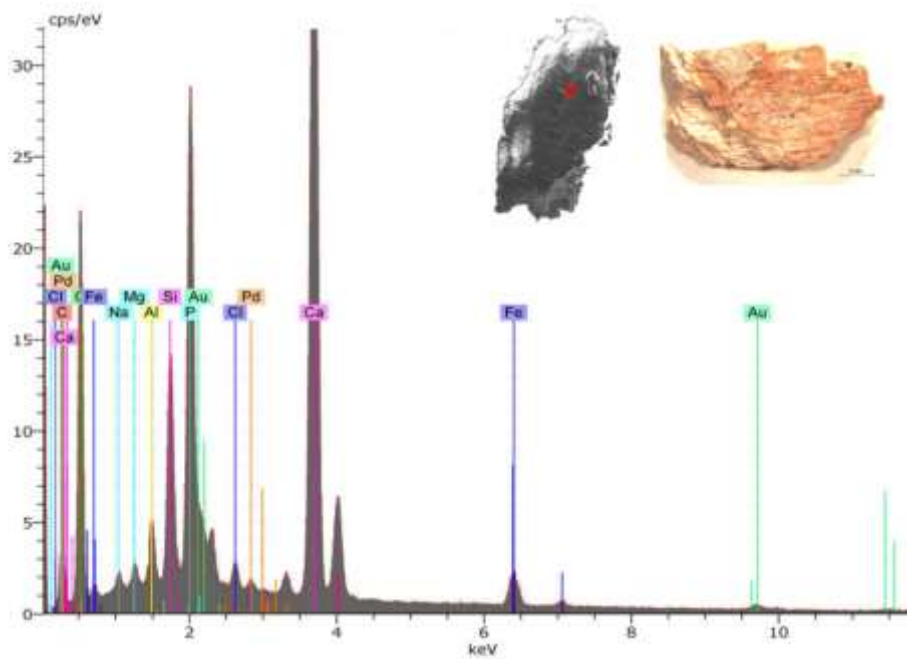
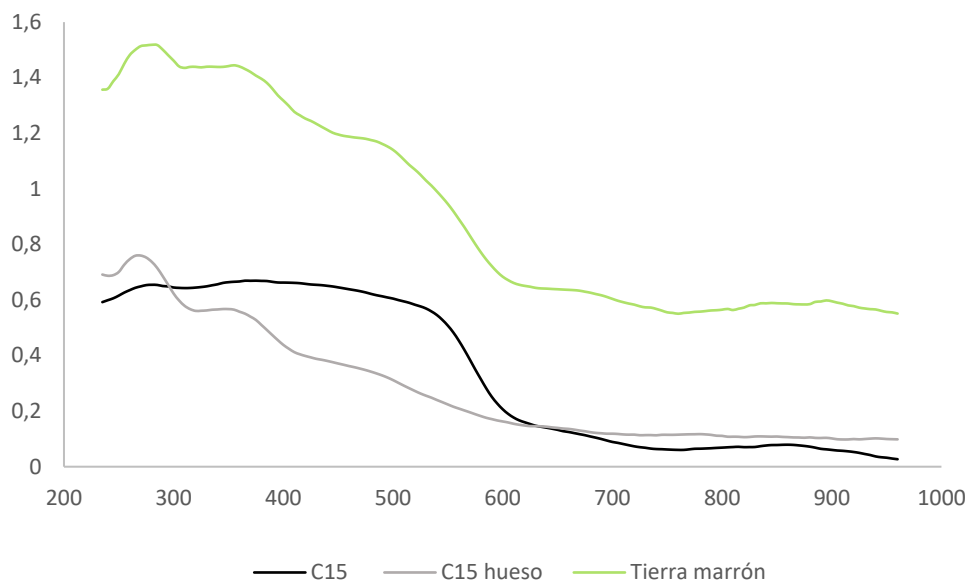


Figura 4.13 Spettro di assorbimento in riflessione diffusa del campione C15 con relativo spettro EDX (in basso) registrato sull'area pigmentata.

Gli spettri in riflettanza dei campioni **C16**, **C21**, **C25** hanno manifestato una buona corrispondenza con quello registrato sul pigmento standard del cinabro. Come evidenziato in fig. (4.14). I dati EDX hanno confermato le ipotesi avanzate registrando la presenza di Hg e S in tutti e tre i campioni (vedi fig. (4.12) a titolo esemplificativo). Nel caso di **C26** come già anticipato molto probabilmente si tratta di una miscela.

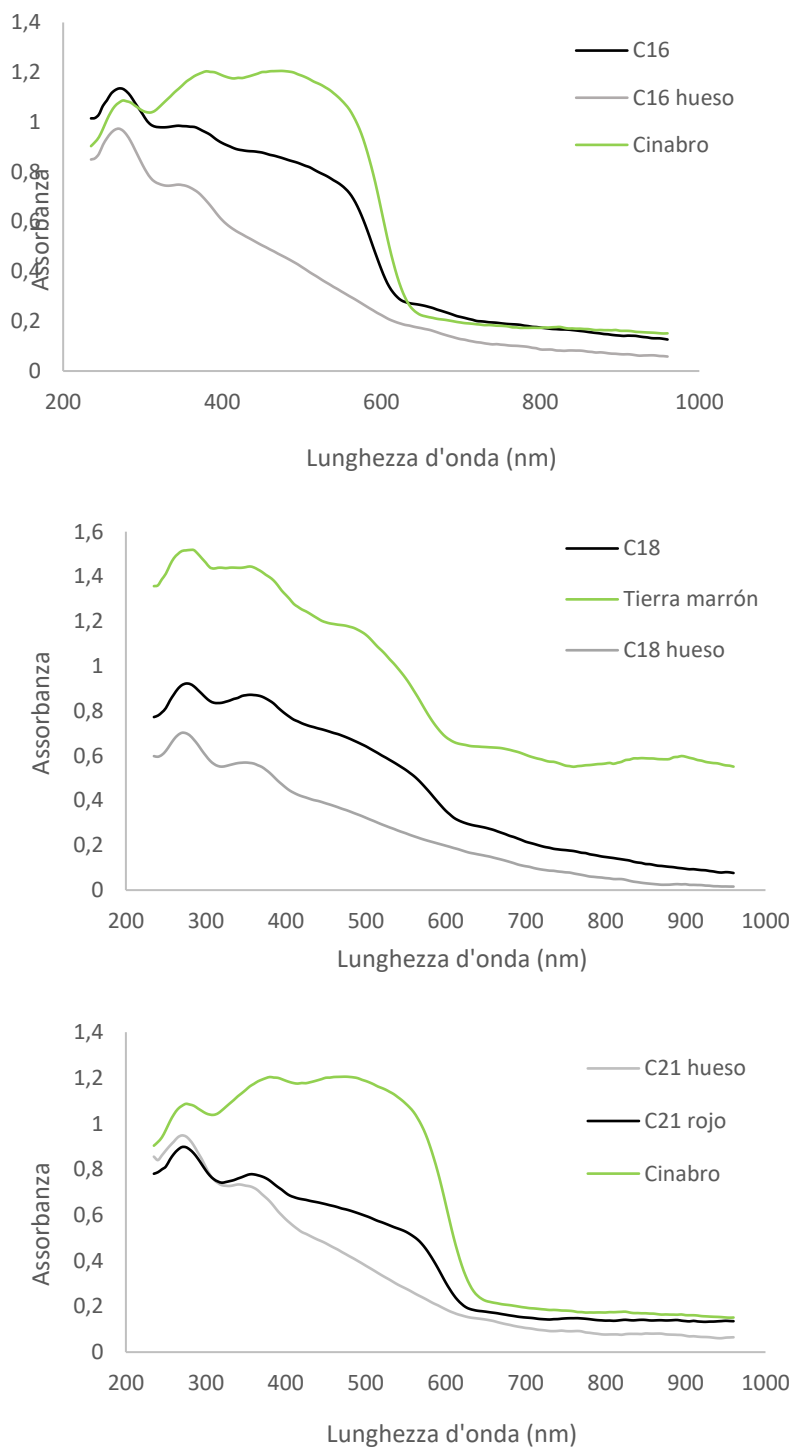


Figura 4.14 Spettri di assorbimento in riflettanza diffusa registrati sui campioni (in ordina dall'alto al basso): C16, C18, C21. Tutti manifestano una buona corrispondenza con lo spettro standard del cinabro.

Anche nel caso dei campioni **C20** e **C23**, costituiti da granelli di pigmento, gli spettri di riflettanza registrati hanno riportato un andamento spettrale riconducibile al pigmento cinabro (fig. 4.15).

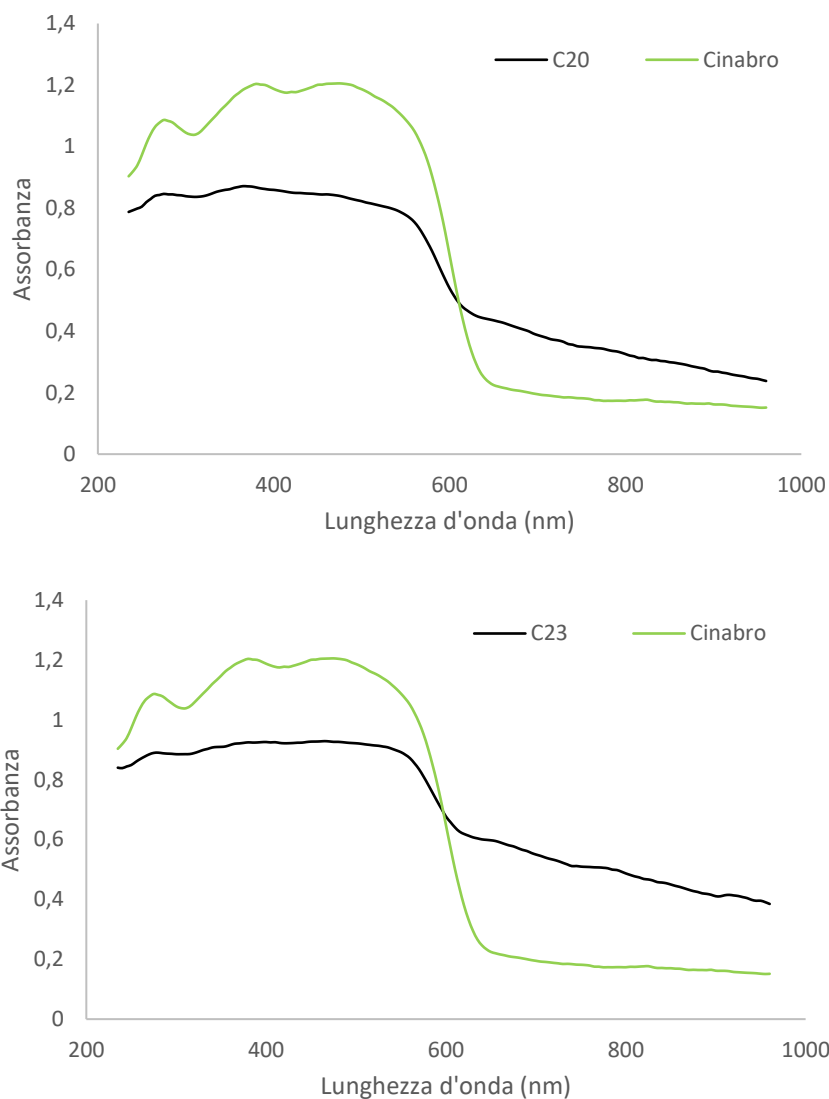


Figura 4.15 Spettri di assorbimento in riflettanza diffusa ottenuti sui campioni C20 e C23. Si può individuare una buona corrispondenza con lo spettro del pigmento standard cinabro.

Alcuni campioni rimangono tuttavia di dubbia interpretazione a causa del fatto che i dati raccolti non hanno fornito una risposta significativa come nel caso di **C12**, **C22** e **C27**. I risultati relativi alle sole indagini in riflettanza diffusa sembrerebbero riportare degli andamenti riconducibili a terre come riportato in fig. (4.16(a)) e fig. (4.16(b)) relative ai campioni **C22** e **C27**. Tuttavia, la netta interferenza della matrice ossea rende gli spettri non del tutto confrontabili. In molti casi la morfologia dei campioni (non omogenei e tridimensionali), ha reso l'acquisizione dei dati

un'operazione piuttosto complessa, il che potrebbe aver inciso sul risultato che non è stato significativo seppur l'acquisizione sia stata ripetuta più volte.

Nel caso per esempio del campione **C12** (fig.4.16(c)) lo spettro del campione potrebbe essere compatibile con quello di una terra con il flesso caratteristico a circa 650nm; tuttavia l'andamento stesso del flesso che forma una curva più "arrotondata" farebbe propendere per cinabro.

La presenza di Si e Al registrata sui campioni contenenti anche Fe e O farebbe pensare ad una componente di natura fillosilicatica riconducibile a pigmenti ottenuti da minerali argillosi (vedi capitolo 3.1.2 per descrizione pigmenti). Si e Al sono stati individuati anche in campioni contenenti cinabro ma in questo caso si suppone possano provenire dalla composizione del suolo. I loro picchi, infatti, risultano più abbondanti nel caso in cui siano stati rilevati all'interno dei campione anche Fe e O (terre rosse). Questo fa supporre che un contributo significativo di Si e Al, nel caso di campioni contenenti terre, possa provenire proprio dalla natura chimica del pigmento utilizzato.

Le indagini con sonda EDX hanno evidenziato in quasi tutti i campioni la presenza di Si, Al, Mg, Na e Cl. Gli ultimi tre elementi potrebbero derivare da eventuali depositi superficiali di sali provenienti dal terreno dove i campioni sono stati conservati; per quanto riguarda Si e Al, invece, oltre ad essere elementi facenti parte della composizione minerale dei terreni, sono anche tipici delle terre naturali impiegate come pigmenti. Nonostante infatti questi due elementi siano stati rilevati anche su campioni che contengono cinabro, risultano molto più abbondanti in quelli in cui è stato possibile individuare la presenza di una terra rossa (per confronto vedi fig. (4.12) e fig. (4.13)), ragion per cui è plausibile pensare che l'incremento dei picchi EDX sia dovuto al contributo apportato proprio da questo pigmento.

I risultati dell'analisi elementare sono stati riassunti in tabella 4.4.

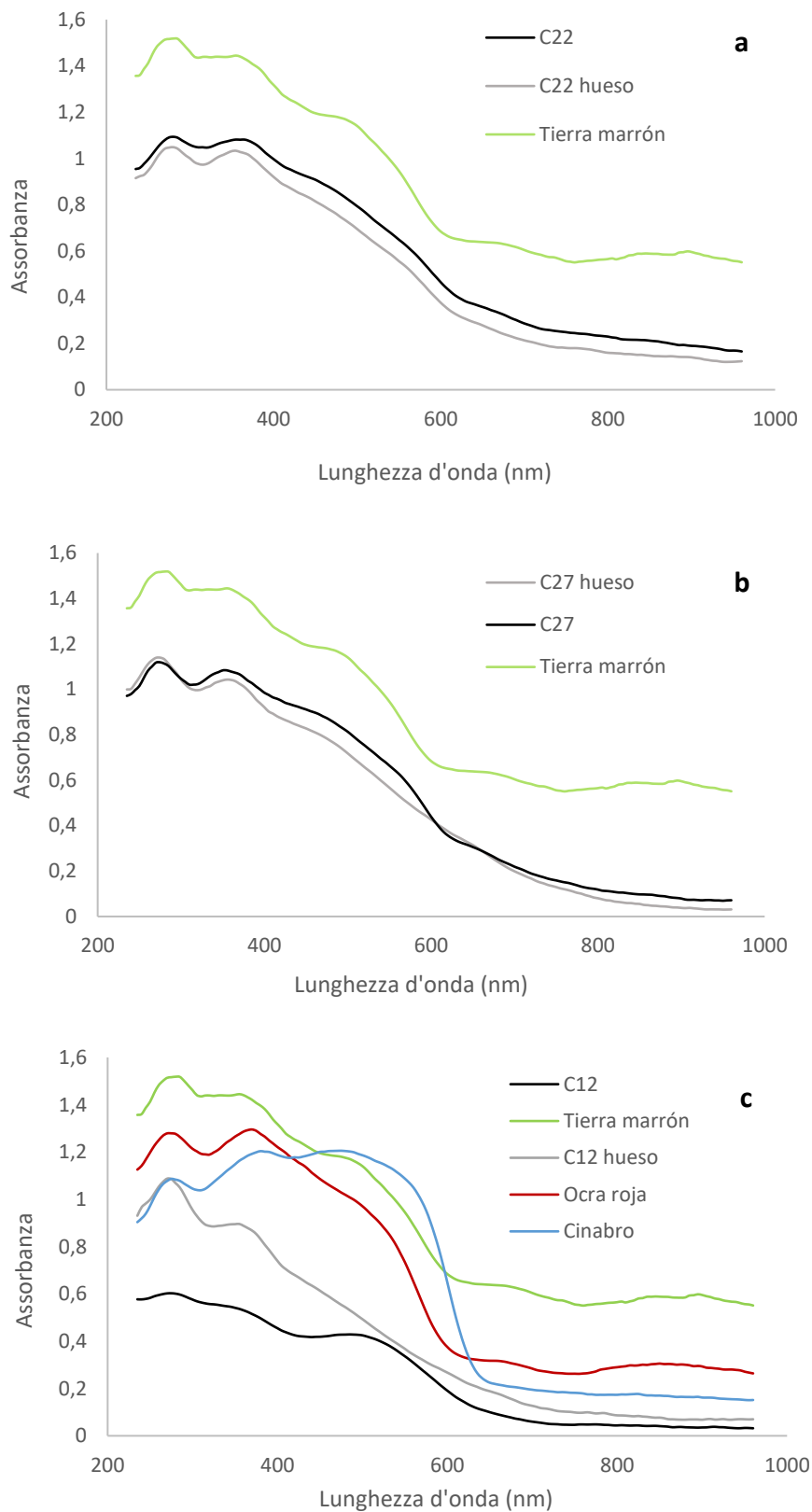


Figura 4.16 Spettri di assorbimento in riflettanza diffusa dei campioni C22 (a), C27 (b) e C12 (c) che sono risultati di dubbia interpretazione. C22 e C27 manifestano una parziale corrispondenza con lo spettro di riferimento di una terra, mentre la morfologia del flesso della curva registrata per C12 farebbe propendere più per un cinabro.

Tabella 4.4 in cui vengono riportati i risultati dell'analisi elementare realizzata mediante sonda EDX.

Campione	Ca	P	C	Fe	O	Hg	S	Si	Al	Mg	Na	Cl	K
C2	XXX	XXX	X	-	-	-	-	XX	-	(tr)	X	X	-
C6	XXX	XXX	XX	-	-	-	(tr)	X	X	-	(tr)	-	-
C11	XXX	XXX	(tr)	-	(tr)	-	-	X	X	-	-	-	-
C15	XXX	XX	X	X	XX	-	-	XX	X	X	X	X	-
C16	XX	XX	X	-	-	X	X	X	X	(tr)	-	-	-
C17	XXX	XXX	X	(tr)	-	-	(tr)	XX	-	-	X	(tr)	X
C18	XX	X	X	-	X	X	X	X	(tr)	-	-	-	-
C21	XX	XX	-	-	X	X	X	XX	X	(tr)	(tr)	X	-
C25	XXX	XX	-	-	-	(tr)	(tr)	X	X	(tr)	(tr)	X	-
C26	XX	X		X	X	X	X	X	X	(tr)	-	-	-

Legenda: XXX= molto abbondante; XX=mediamente abbondante; X=poco abbondante; (tr)=tracce

Le osservazioni SEM sono state utili a descrivere la morfologia superficiale dei campioni. Questi manifestano una certa disomogeneità in principio parzialmente considerata a seguito di osservazioni allo stereo microscopio. Analizzando i campioni al microscopio SEM è stato possibile evidenziare ulteriormente alcune differenze altrimenti non apprezzabili. L'osservazione è stata condotta sia in zone pigmentate che in aree prive di colore com'è possibile osservare in fig. (4.17(d)) in cui viene riportata l'immagine del campione **C16** ottenuta a cavallo tra un'area pigmentata ed una no. Le due aree sono idealmente divise da una fessura causata dal distacco di un piccolo frammento di materiale. Si può ben vedere come sul lato sinistro sia visibile la struttura alveolare tipica del tessuto osseo mentre la zona a destra presenti una superficie più "liscia" ed omogenea che conferma la differente natura dello "strato" posto al di sopra della matrice ossea.

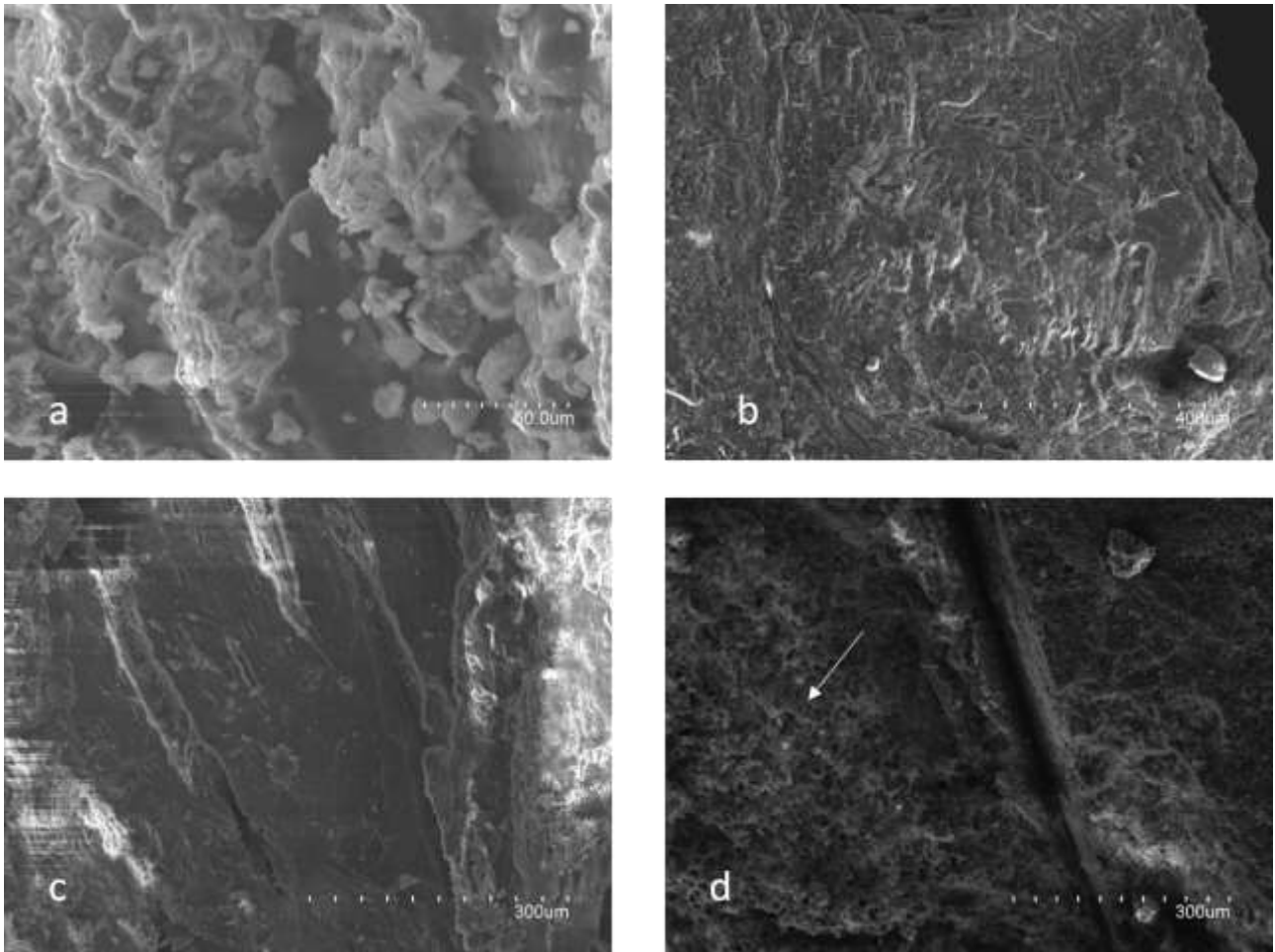


Figura 4.17 Immagini SEM dei campioni: C2 (a) [20kV 600X], C11 (b) [20.0 kV 130X] e C6(c) [20.0kV 180X] in cui è possibile osservare una superficie particolarmente liscia ed omogenea. In particolare, la fotografia (b) riporta la struttura lamellare definita "a piuma". L'immagine (d) invece si riferisce al campione C16 e ritrae un punto in cui è possibile osservare una zona costituita da matrice ossea (indicata dalla freccia) con la caratteristica struttura alveolare ed una ricoperta con pigmento, più omogenea.

Le immagini SEM dei campioni **C6** (fig.4.17(c)), **C11**, **C16**, **C21**, **C25**, **C26** mostrano una superficie globale delle aree indagate piuttosto compatta ed omogenea, relativamente liscia con un aspetto particolare caratterizzato da una serie di simil-lamelle sovrapposte che viene chiamato "a piuma". Questa conformazione risulta tipica delle ossa ed è stata osservata in ossa considerate sane [18]; l'omogeneità dipende dal modo in cui si raggruppano le fibre che disposte in maniera ordinata generano una struttura densa e particolarmente piana [19]. Viene riportata a titolo esemplificativo in fig. (4.17(b)) l'immagine del campione **C11** che tra tutte riporta in maniera più dettagliata questa peculiare conformazione. Le superfici così lisce e "soffici" come vengono definite, sono descritte da

[20] [18] come il risultato di fenomeni di alterazione subiti dalle ossa ed in particolare da processi condotti ad elevate temperature come bollitura e/o bruciatura (calcinazione)⁹.

Tuttavia, altri studi condotti non imputano necessariamente questo aspetto particolarmente levigato della superficie a processi di alterazione così invasivi, ma piuttosto ad alterazioni naturali dovute a fenomeni di diagenesi [20] e/o alla presenza di sostanze diverse dal minerale idrossiapatite, come per esempio la presenza di pigmenti [21][22]. Il campione **C11** (fig. 4.17(b)), insieme a **C2** (fig. 4.17(a)) caratterizzato dalla stessa "tipologia" di superficie, erano stati catalogati dall'equipe archeologica responsabile degli scavi come probabili campioni bruciati. I risultati analitici ottenuti mediante osservazione SEM potrebbero di fatto confermare questa ipotesi, dal momento che la morfologia superficiale di questi frammenti risponde alle teorie avanzate e descritte in precedenza. Inoltre, confrontando i loro spettri infrarosso, con alcuni reperiti in letteratura dedicata allo studio di ossa archeologiche bruciate [23] [8] potrebbe esserci una buona corrispondenza a livello di andamento spettrale.

Infatti, la scomparsa del segnale a $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ relativo alle ammidi I ed il picco a $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) meglio risolto possono essere dei dettagli indicativi, basandosi sul confronto con [23]. La calcinazione, infatti, comporta un degrado quasi totale (dipende dalla T di riscaldamento) delle sostanze organiche presenti. Anche l'andamento dello spettro nella zona attorno ai 1400 cm^{-1} (relativi ai carbonati) si presenta molto simile agli spettri presentati da [23], con due picchi meglio risolti e di quasi uguale intensità. Negli spettri infrarosso degli altri campioni infatti il picco a $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ risultava meno intenso di quello a $\sim 1405\text{ cm}^{-1}$.

Osservando il campione **C26** sono state individuate delle strutture più o meno tondeggianti adese ed inglobate alla superficie circostante (liscia e omogenea) che secondo quanto riportato da [18] possono essere parte della struttura ossea (fig.4.18 (a e b)).

⁹ Calcinazione: riscaldamento di una sostanza a temperature più o meno elevate che comporta l'eliminazione di acqua e composti più volatili.

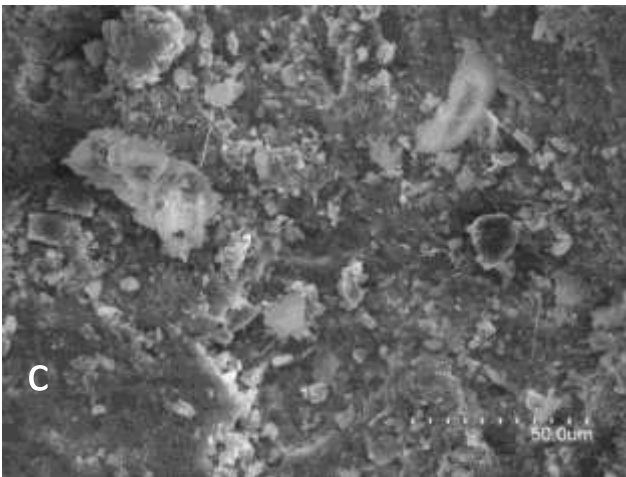
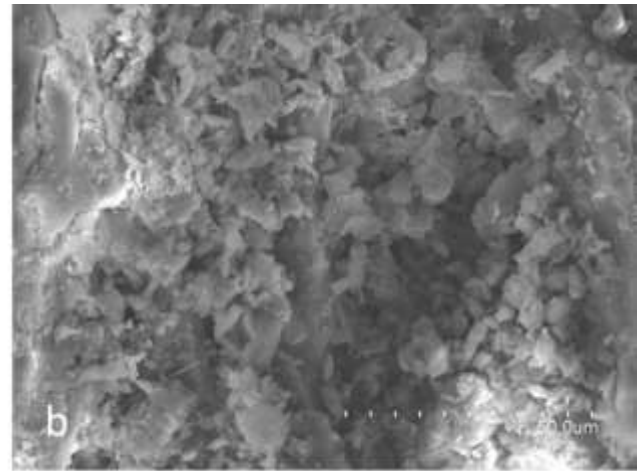
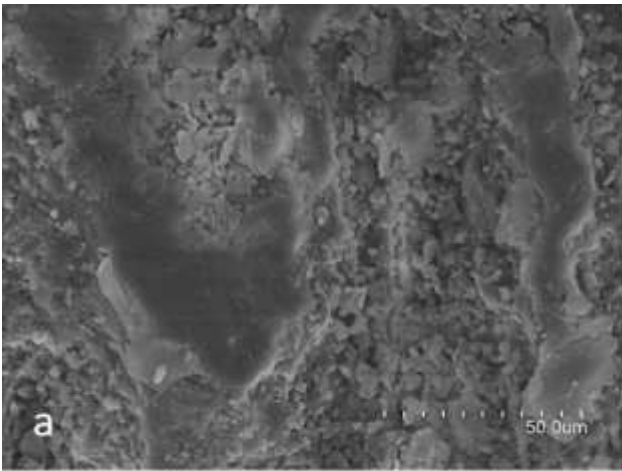


Figura 4.18 Immagini SEM relative al campione C26: immagine (a) [20.0kV 800X] raffigura una zona della superficie in cui si individuano delle strutture tondeggianti di cui viene riportata un'immagine ad ingrandimento maggiore (b) [20.0kV 1000X]. L'immagine (c) si riferisce al campione C15 e si possono individuare degli elementi "aghiformi" che potrebbero essere cristalli di minerale depositato in superficie.

In alcuni casi è stato possibile osservare la presenza di elementi di colore più chiaro rispetto alla matrice ossea e di forma simile a piccoli aghi o asticelle, come nel caso del campione **C15** (fig.4.18(c)). Questi potrebbero essere paragonabili a quelli che [18] riconosce come cristalli di minerale.

Il campione **C18**, come è stato descritto nei capitoli precedenti, presentava una zona circoscritta ricoperta da una patina traslucida superficiale. Si è deciso pertanto di osservare entrambe le zone, quella rivestita dalla sostanza filmata ed una priva, al fine di evidenziare eventuali differenze e/o affinità. Le immagini ottenute relative alla patina mostrano una superficie molto compatta seppur dall'aspetto frastagliato, mentre l'area riconducibile alla matrice ossea risulta liscia (fig.4.19) e ricoperta in buona parte da strutture tondeggianti simili a quelle ritrovate nel campione **C26**.

Le immagini SEM qui riportate sono una selezione di quelle più significative. In molti casi è stato piuttosto complesso ottenere immagini significative dei campioni in quanto l'accumulo di carica superficiale non permetteva un'osservazione chiara, tantomeno la possibilità di ottenere immagini a fuoco. L'accumulo di carica crea interferenze che si traducono a livello visivo in una sorta di "striature" che possono alterare la lettura della superficie del campione in esame (un esempio si può parzialmente vedere in fig. (4.17(c)).

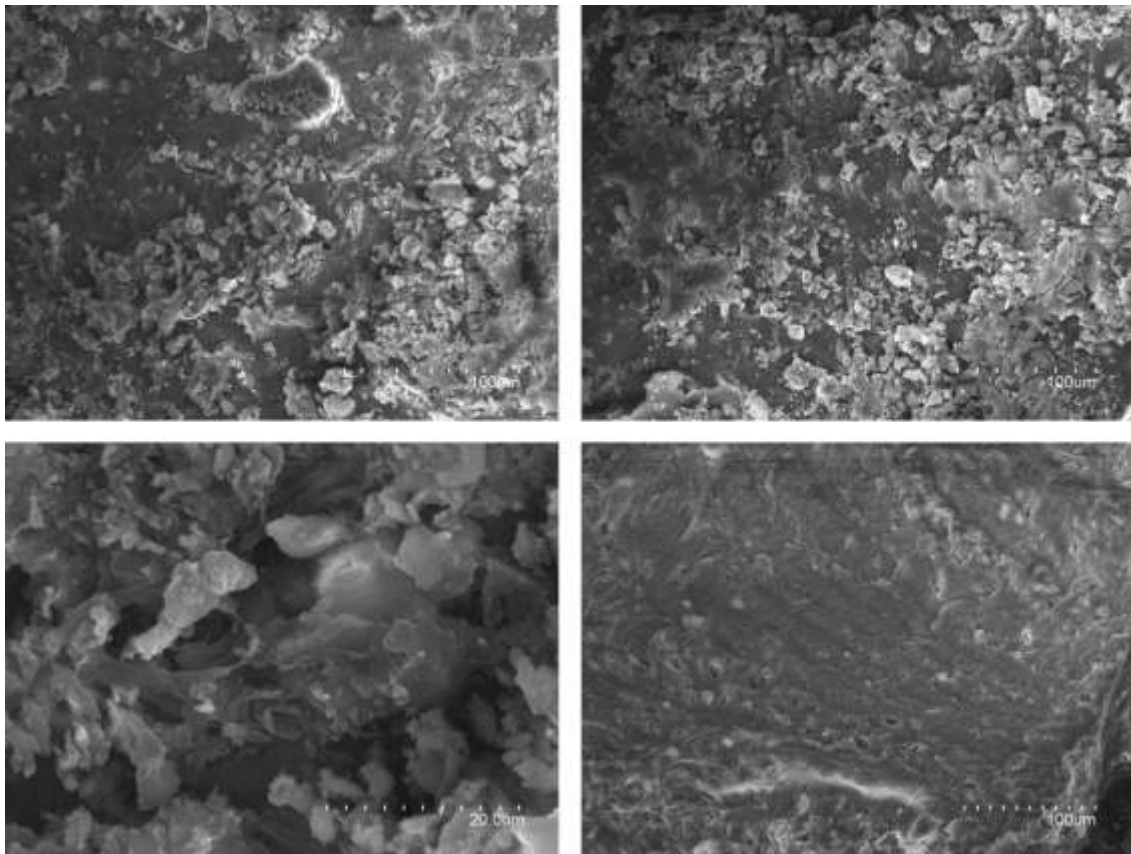


Figura 4.19 Immagini relative al campione C18. Le due in alto [entrambe 20.0kV 400X] si riferiscono alle zone prive di patina in cui si può riconoscere una struttura piuttosto compatta e ricoperta di strutture tondeggianti di cui viene riportata un'immagine ad ingrandimento maggiore in basso a sinistra [20.0 kV 2200X]. In basso a destra invece si trova un'immagine relativa alla patina in cui la superficie appare molto più compatta e liscia, seppur parzialmente frastagliata.

4.1.2 Sito archeologico n.2 – gruppo di campioni "X"

In alcuni campioni di questa serie risulta molto più evidente la componente carbonatica rispetto alla serie di campioni "C". La presenza di -CO_3^{2-} può essere imputata al deposito di CaCO_3 sulla superficie all'interno di pori e/o in microfratture dell'osso ma può essere presente anche sulla superficie del minerale idrossiapatite a seguito di fenomeni di adsorbimento/scambio ionico. La calcite (CaCO_3) infatti può venire incorporata all'interno della matrice per fenomeni di sostituzione ionica di $(\text{PO}_4)^{3-} \gg (\text{CO}_3^{2-})$ che possono verificarsi come risultato di diagenesi, come precedentemente spiegato (vedi paragrafo 2.2.1). La natura di questa calcite risulta tuttavia diversa rispetto a quella della calcite depositata e si distingue in termini di risposta analitica manifestando un picco di assorbimento a circa 715 cm^{-1} [24].

In fig. (4.20) vengono riportati gli spettri FTIR-ATR relativi ai campioni **X1 diafasis**, **X1 epifisis**, **X3-1**, **X4**. Tutti sono dominati da un picco centrato a circa 1394 cm^{-1} relativo ai moti di stretching dello ione -CO_3^{2-} le cui vibrazioni di bending ricadono a 872 cm^{-1} ($\nu_2\text{CO}_3$). Meno intenso ma comunque presente è il picco a 1786 cm^{-1} caratteristico della calcite (bande del carbonile C=O). Ad esclusione dello spettro del campione **X4**, in tutti si può osservare il picco caratteristico della calcite a $\sim 713 \text{ cm}^{-1}$ che come riportato precedentemente potrebbe indicare che CaCO_3 sia inglobato all'interno del reticolo cristallino della matrice ossea. Si evidenziano inoltre i picchi relativi ai fosfati localizzati a $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ (stretching (PO_4^{3-})), 600 cm^{-1} e 560 cm^{-1} (bending (PO_4^{3-})).

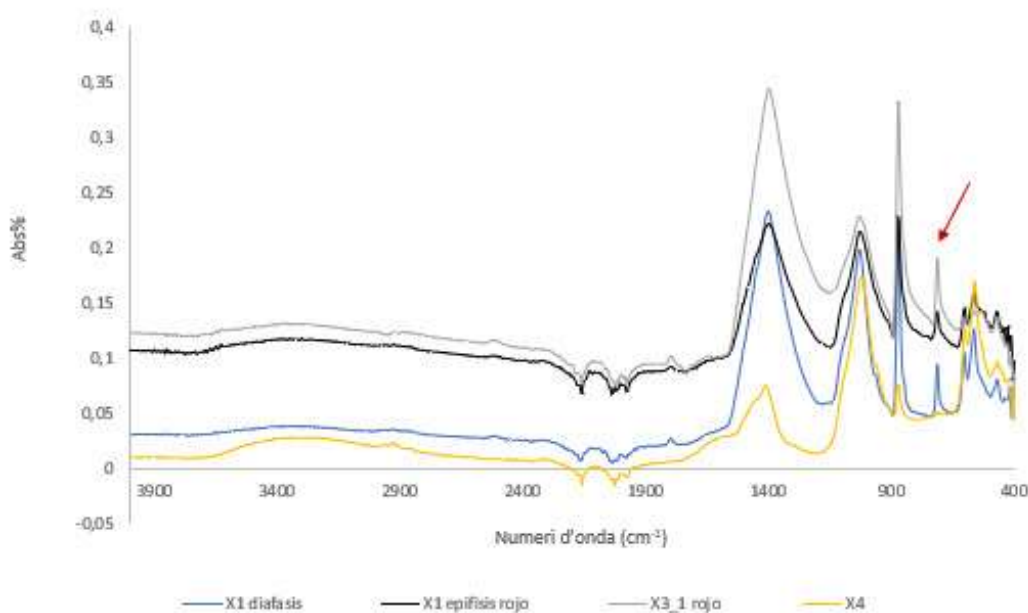


Figura 4.20 Spettri infrarosso relativi ai campioni X1 diafasis, X1 epifisis, X3-1, X3-2 in cui si possono vedere prevalentemente i picchi relativi alla calcite. In particolare, indicato dalla freccia rossa si individua il picco a $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ che indicherebbe la presenza di CaCO_3 all'interno della struttura cristallina.

Gli spettri infrarosso dei campioni **X2**, **X3-2**, **X5**, **X6**, **X7**, **X8** e **X9** (fig. 4.21), invece, mostrano come bande principali di assorbimento quelle tipiche dei fosfati: stretching dello ione PO_4^{3-} a 1018 cm^{-1} e bending dello stesso a $958,600,559 \text{ cm}^{-1}$. I picchi riconducibili alla presenza di carbonati (1439 e 1409 cm^{-1} di CO_3 , moti di bending a 868 cm^{-1}) in questo caso risultano molto meno abbondanti rispetto agli spettri analizzati in precedenza rendendo questi campioni molto più simili da un punto di vista composizionale a quelli della serie "C".

Questa differenza composizionale emersa dalle analisi FTIR-ATR può essere spiegata ipotizzando che i campioni abbiano subito processi di alterazione (diagenesi) differenti. I campioni infatti provengono da ambienti di interro diversi per cui con buona probabilità si può ipotizzare che le condizioni micro-ambientali sviluppatesi siano state specifiche e caratteristiche di ogni nicchia e che abbiano favorito processi di alterazione convogliati in effetti diversi.

Non si evidenzia la presenza di componenti organiche se non per l'esistenza di alcuni picchi poco intensi a circa 2919 cm^{-1} (zona dei moti di stretching di CH) negli spettri infrarosso di **X6** e **X4** (fig.4.22). Si notano alcuni assorbimenti dovuti presumibilmente alla presenza di legami OH a 3688

e 3616 cm^{-1} solo nel campione **X9** (fig.4.22). Questo non significa necessariamente che frazioni organiche siano del tutto assenti ma probabilmente fortemente degradate o presenti in concentrazioni talmente minime da non essere rilevate dalla spettrometria infrarossa.

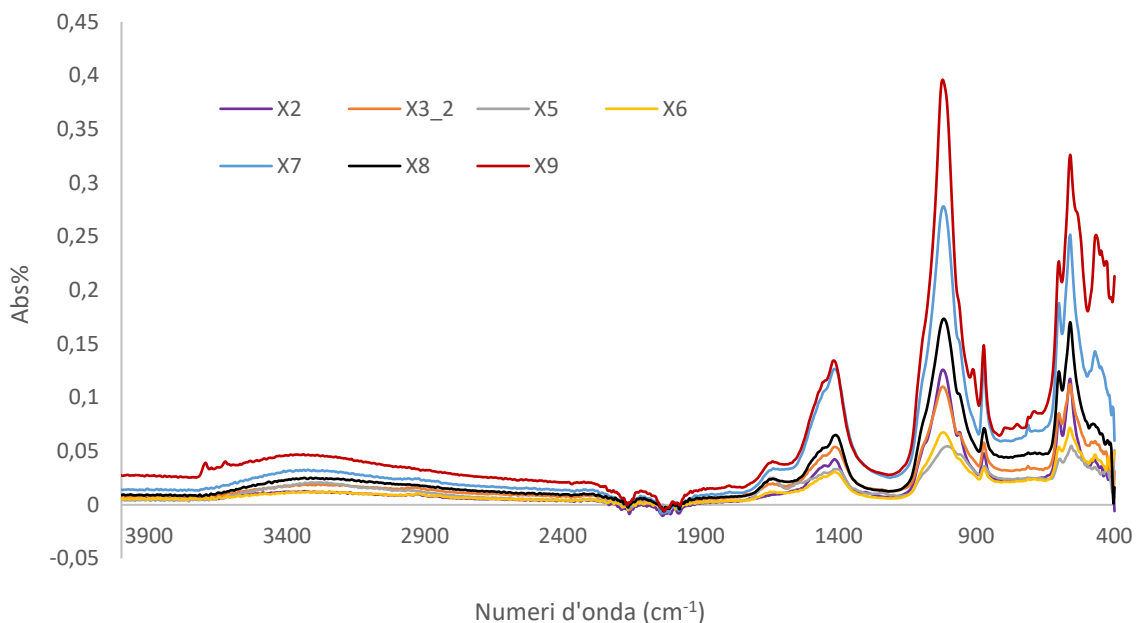


Figura 4.21 Spettri infrarosso dei campioni X2, X3-2, X5, X6, X7, X8 e X9 la cui composizione è risultata essere molto simile. In questo caso i picchi relativi ai carbonati sono meno abbondanti, prevalgono le bande di assorbimento relative ai fosfati.

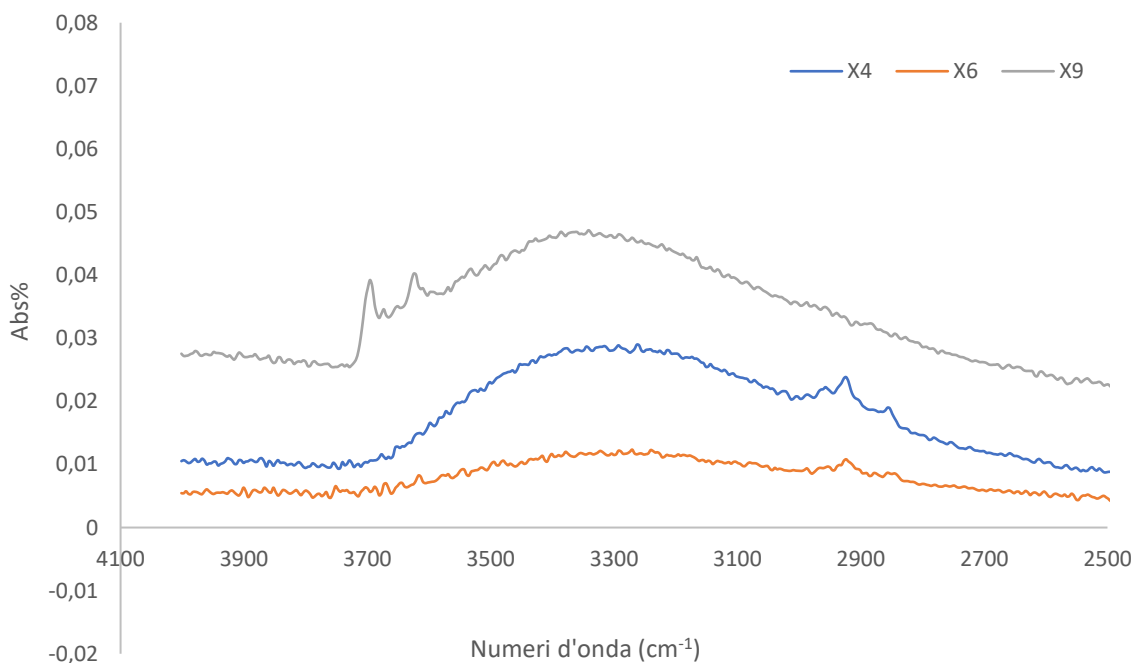


Figura 4.22 Ingrandimento degli spettri infrarosso della zona compresa tra 2500 e 3600 cm^{-1} dei campion X4, X6, X9. Solo nel caso del campione X9 si riscontrano picchi attorno ai 3600cm^{-1} relativi alla presenza di legami OH/NH.

Tabella 4.5 riassuntiva dei dati ottenuti mediante spettroscopia infrarossa FTIR-ATR

CAMPIONE	FTIR-ATR
X1 diafasis X1 epifisis	1789/712 cm ⁻¹ CaCO ₃ 1394 cm ⁻¹ ν_3 CO ₃ ²⁻ 872 cm ⁻¹ ν_2 CO ₃ ²⁻ 1025 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 600/566 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
X2	1439/1409/868 cm ⁻¹ ν CO ₃ 1018 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
X3-1	1789/712 cm ⁻¹ CaCO ₃ 1390 cm ⁻¹ ν_3 CO ₃ ²⁻ 872 cm ⁻¹ ν_2 CO ₃ ²⁻ 1021 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻)
X3-2	1629 cm ⁻¹ (poco intenso) ammidie I 1454/1405/868 cm ⁻¹ ν CO ₃
X4	2916 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1443/1405/868 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻ 1018 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 600/539 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
X5	1633 cm ⁻¹ ammidie I 1398/872 cm ⁻¹ ν CO ₃ ²⁻ 1003 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻)? 708 (poco intenso) cm ⁻¹ CaCO ₃ (?) 596/555 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
X6	2919 cm ⁻¹ stretching gruppi CH ₂ CH ₃ 1637 cm ⁻¹ ammidie I 1443/1409/872 cm ⁻¹ ν CO ₃ 1014 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 581/563 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
X7	1625 cm ⁻¹ ammidie I 1405 cm ⁻¹ ν_3 CO ₃ ²⁻ 872 cm ⁻¹ ν_2 CO ₃ ²⁻ 1014 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 708 cm ⁻¹ CaCO ₃ (?) 600/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
X8	1402/868 cm ⁻¹ ν CO ₃ 1014 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)
X9	3688/3613 cm ⁻¹ gruppi NH,OH 1625 cm ⁻¹ ammidie I 1409 cm ⁻¹ ν_3 CO ₃ ²⁻ 872 cm ⁻¹ ν_2 CO ₃ ²⁻ 1018 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 906 cm ⁻¹ ν_1 PO ₄ ³⁻ (?) 581/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)

Le indagini relative alla componente cromatica hanno interessato pitture di un'unica tonalità di colore, ossia bruno-rossastra in quanto tutti i campioni presentavano circa la stessa colorazione.

In particolare, i risultati hanno estrapolato uno spettro paragonabile a quello di un cinabro per il campione **X3-1** e come si evince dallo spettro EDX l'ipotesi sembrerebbe essere confermata dalla presenza di Hg e Si (fig.4.23). La presenza di altri elementi come Si, Al, Mg sono da imputare probabilmente a tracce di sedimento.

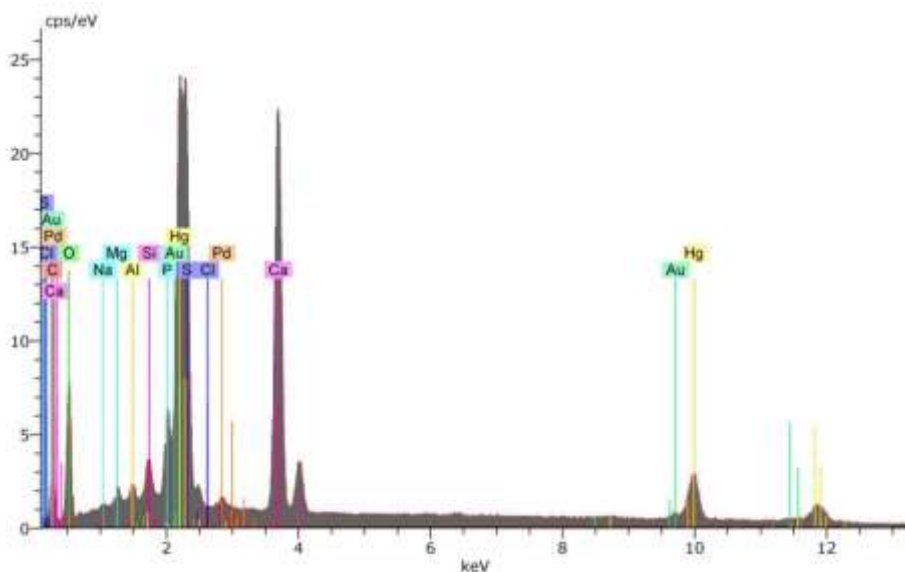
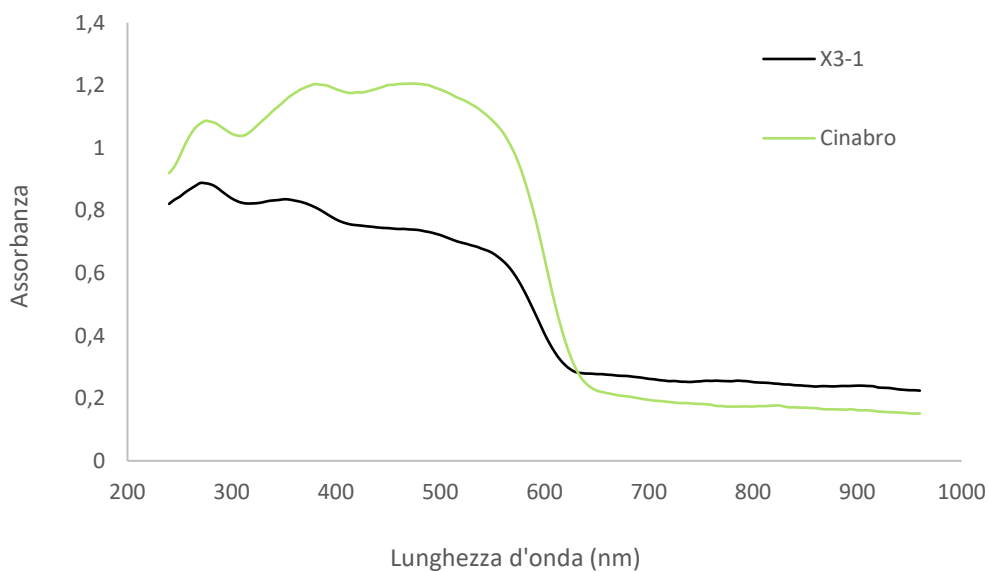


Figura 4.23 Spettro di assorbimento in riflettanza diffusa del campione X3-1 con relativo spettro EDX (a destra) in cui si evidenzia la presenza di Hg e S.

I campioni **X3-2**, **X8**, **X9** sembrerebbero essere stati dipinti/cosparsi con un pigmento simile ad una terra come si può dedurre dagli spettri in riflettanza ottenuti, raggruppati in fig. (4.24).

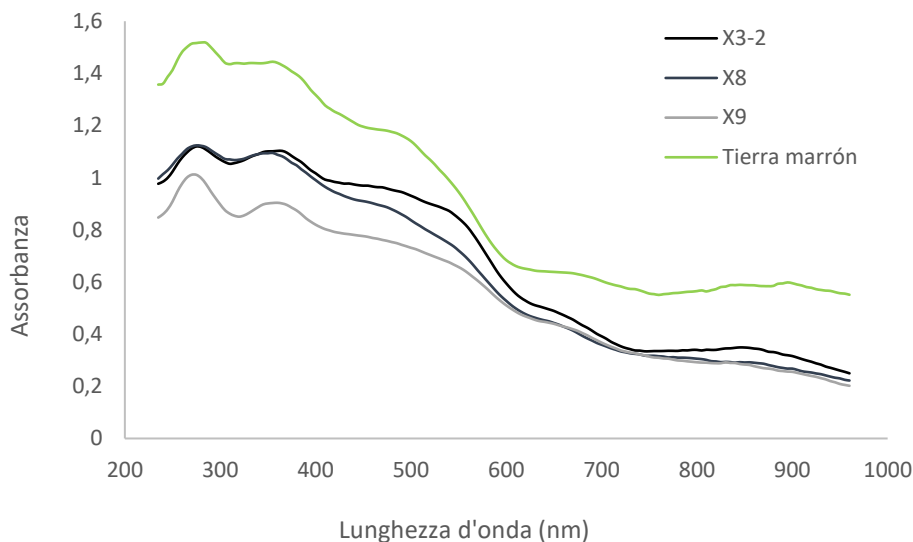


Figura 4.24 Spettro di assorbimento in riflettanza diffusa dei campioni X3-2, X8, X9 a confronto con lo spettro registrato sul pigmento standard di una terra.

Le analisi con microsonda EDX dei campioni **X3-2** (fig.4.25) e **X9** (fig.4.26) hanno riportato l'effettiva presenza di Fe e O elementi caratteristici delle terre minerali (Fe_xO_x); la presenza di Si e Al anche in questo caso potrebbe essere dovuta alla presenza di minerali fillosilicati legati a pigmenti appartenenti alla classe delle ocre. Altri elementi individuati invece come Mg, Na, Cl farebbero pensare a qualche deposito salino sulla superficie dei campioni.

Il campione **X1** (fig.4.27) sembrerebbe esser stato dipinto con una miscela di pigmenti: lo spettro di riflettanza si rifà a quello di un cinabro ed i risultati ottenuti con microsonda EDX ne confermerebbero la presenza dal momento che sono stati rilevati Hg e Si, tuttavia si riscontrano anche Fe e O. Anche in questo caso la presenza di Al e Si, sebbene possa essere imputata a tracce di sedimento, può essere associata al pigmento terra rossa utilizzato.

Vengono riportati in tabella 4.6 i risultati globali dell'analisi elementare mediante microsonda EDX.

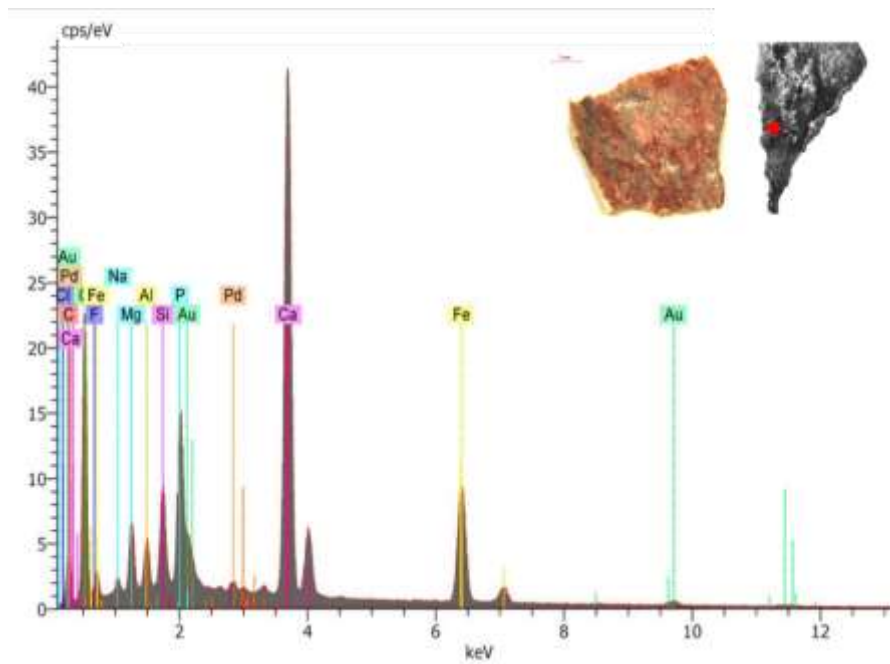


Figura 4.25 Spettro EDX del campione X3-2 in cui si possono vedere chiaramente i picchi di Fe e O, affiancati a Si e Al che farebbero supporre la presenza di un'ocra rossa. Mg e Na presumibilmente provengono da tracce di sedimento.

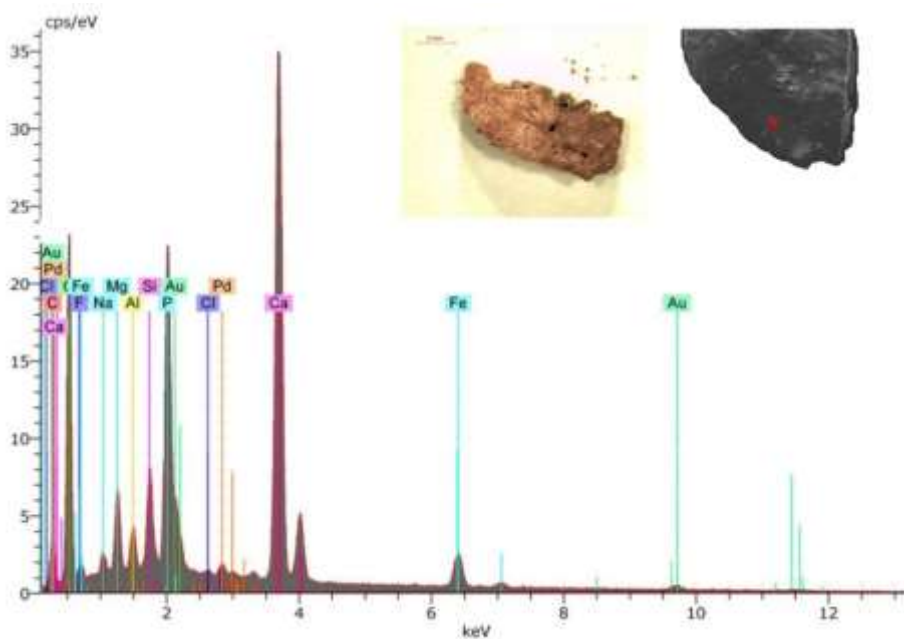


Figura 4.26 Spettro EDX del campione X9 dove si possono individuare i picchi di Fe e O, affiancati da Si e Al che farebbero supporre la presenza di un'ocra rossa. Mg, Na, Cl presumibilmente provengono da tracce di sedimento.

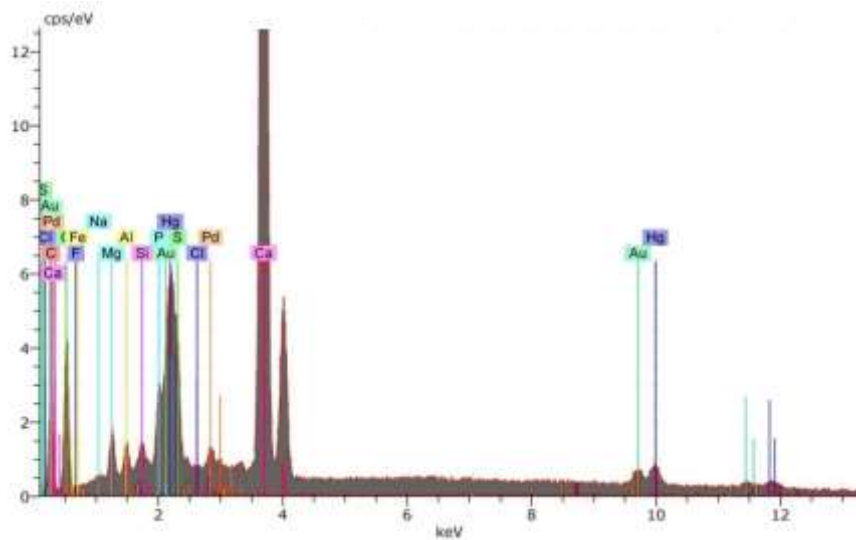
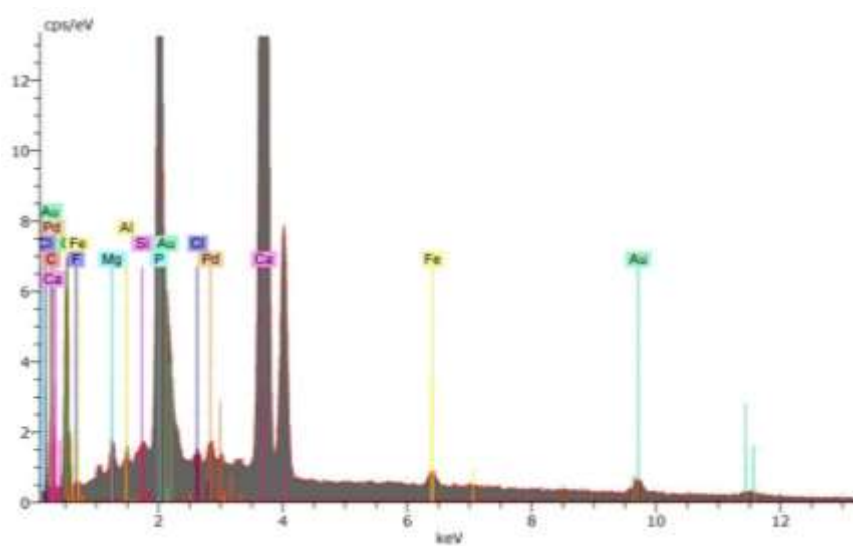
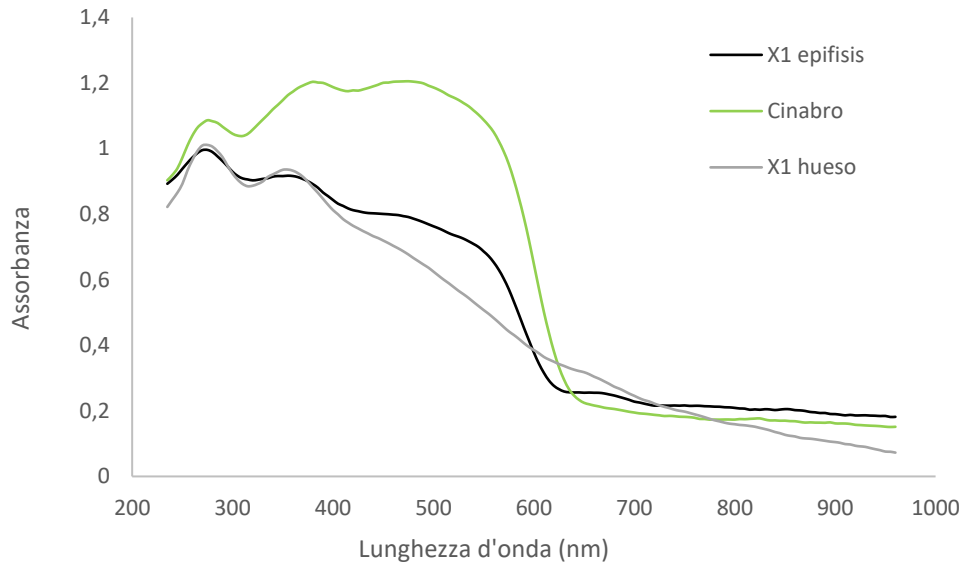


Figura 4.27 Spettro di assorbimento in riflettanza diffusa del campione X1 epifysis a confronto con lo spettro del pigmento standard cinabro. A fianco gli spettri EDX registrati sul campione che hanno rilevato la copresenza di Hg, S, Fe e O che farebbero propendere per una miscela.

Tabella 4.6 riassuntiva dei risultati dell'analisi elementare eseguita mediante sonda EDX.

Campione	Ca	P	C	Fe	O	Hg	S	Si	Al	Mg	Na	Cl	F
X1	XXX	XX	-	-	X	X	X	(tr)	(tr)	X	-	-	(tr)
X3-1	XX	X	X	-	X	XX	XX	X	X	(tr)	X	-	-
X3-2	XXX	X	X	XX	XX	-	-	XX	X	XX	(tr)	(tr)	(tr)
X8	XXX	XX	X	X	XX	-	-	X	X	X	-	-	-
X9	XXX	XX	(tr)	X	XX	-	-	X	X	X	X	(tr)	-

Legenda: XXX= molto abbondante; XX=mediamente abbondante; X=poco abbondante; (tr)=tracce

Nel complesso le immagini SEM hanno rivelato morfologie superficiali piuttosto simili all'interno della stessa classe di campioni ma leggermente diverse rispetto alla serie di campioni "C". In questo caso, infatti, in pochi frammenti è stata individuata una superficie liscia e compatta com'era stato invece per molti campioni dell'altra serie. Il frammento **X3-1** ne è un esempio (fig.4.28).

Il campione **X3-2** rimanda ad una conformazione superficiale molto simile a quella individuata in uno studio condotto da [22] e caratterizzata da una struttura irregolare, frastagliata la cui morfologia è riconducibile alla presenza di pigmento. Si può pertanto estendere la stessa considerazione anche per il campione maya sopracitato.

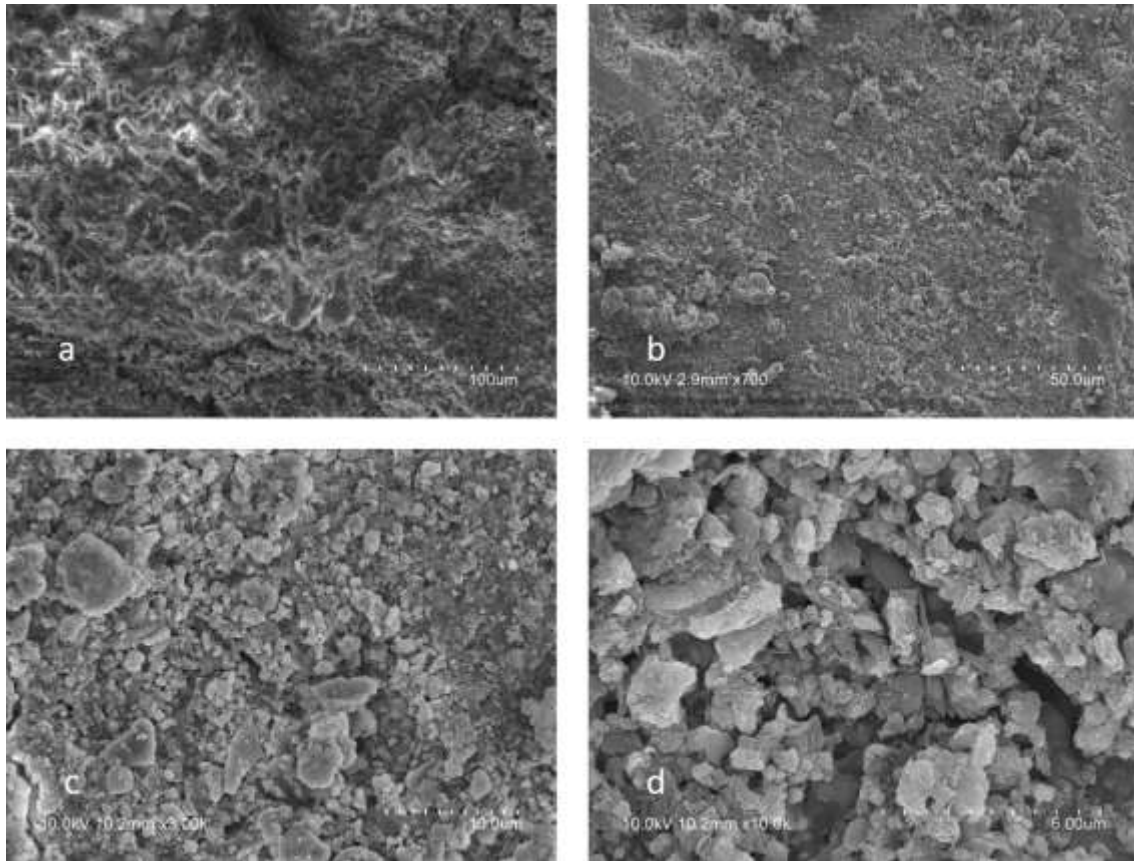


Figura 4.28 Immagini SEM del campione X3-1(a) [10.0kV 350X] in cui è possibile osservare una superficie piuttosto liscia e compatta simile a quella osservata in molti campioni della serie "C". L'immagine (b) [10.0kV 700X], si riferisce al campione X3-1 ed evidenzia la presenza di strutture rotondeggianti in precedenza già osservate. Si riportano degli ingrandimenti delle stesse, immagini (c) [10.0kV 3000X] e (d) [10.0kV 10000X].

Nel complesso le immagini dei campioni descrivono una superficie composta da strutture rotondeggianti, simili a quelle osservate nel campione **C26**, ma agglomerate fra loro in maniera molto compatta e densa. Questo aspetto è particolarmente visibile nelle foto del campione **X3-1** (fig.4.28(b,c,d)).

Solo nel caso del campione **X1** (fig. 4.29) è stata individuata una particolare conformazione di agglomerati di strutture lamellari. Osservate ad ingrandimenti maggiori queste sono caratterizzate dalla presenza di piccoli frammenti irregolari che si compenetrano l'un l'altro a formare uno strato unico e piuttosto compatto, di cui tuttavia non è stato possibile comprendere l'origine.

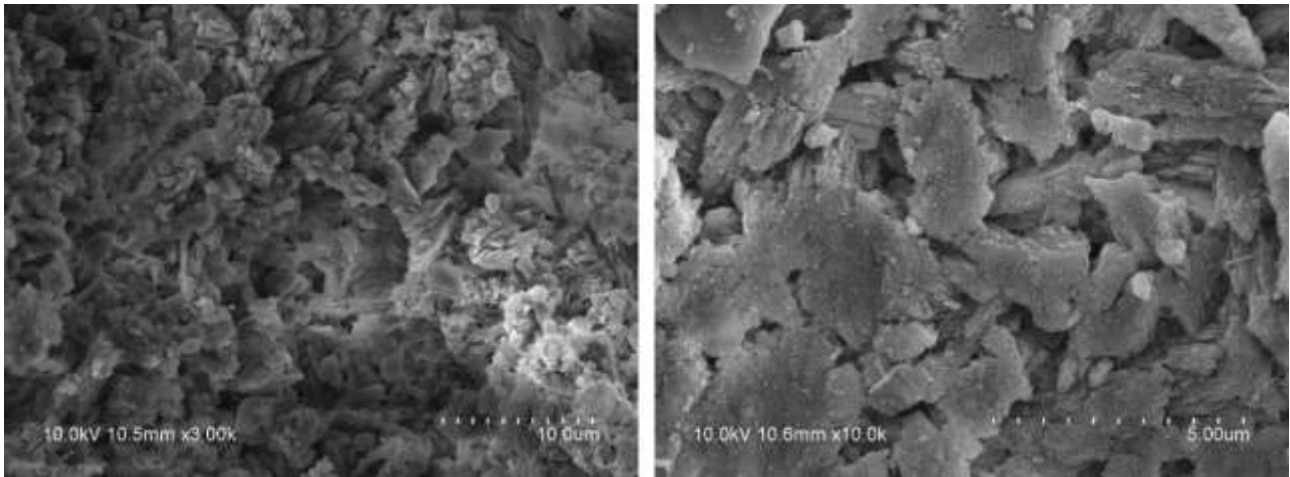


Figura 4.29 Immagini SEM relative al campione X1: a sinistra una foto [10.0kV 3000X] in cui sono visibili le strutture agglomerate. A destra si riporta un ingrandimento dell'area [10.0kV 10000X] in cui è possibile osservare come queste siano compenstrate l'un l'altra a formare uno strato unico e compatto.

Di tutta la serie di campioni **X9**, a livello macroscopico, è quello più particolare di tutti in quanto risulta essere completamente diverso dagli altri. Di consistenza quasi spugnosa, in questo campione è possibile osservare la struttura del tessuto osseo. A fini prettamente descrittivi è stata estrapolata una foto al SEM del retro in cui è appunto ben visibile la struttura alveolare del tessuto osseo e riportata in fig. (4.30).

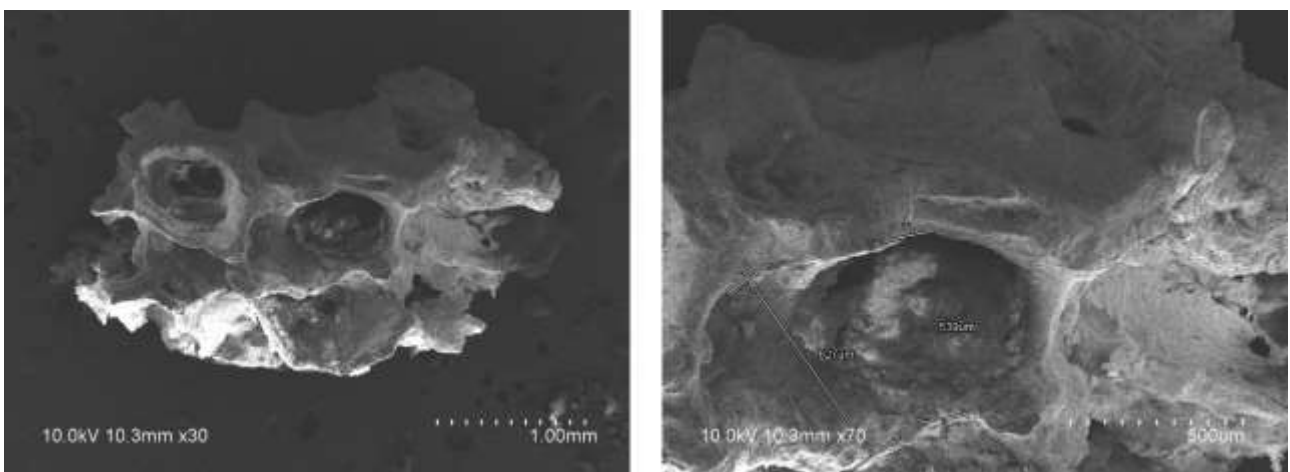


Figura 4.30 Immagini SEM relative al retro del campione X9 in cui è possibile osservare la tipica struttura alveolare del tessuto osseo. A destra si riporta un ingrandimento con le misurazioni dei fori.

4.1 Studio dei materiali organici

Per identificare il legante pittorico impiegato nelle formulazioni delle pitture corporali indagate, per la prima volta su questa tipologia di campioni sono state eseguite analisi sulla frazione organica mediante gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa, cui hanno seguito ulteriori indagini impiegando analisi pirolitica¹⁰. L'obiettivo è stato quello di estrapolare marker che permettessero di verificare l'effettiva presenza di materiale organico e parallelamente ne permettessero l'identificazione.

In tutti i campioni indagati è stata effettivamente osservata la presenza di una componente organica, in particolare di acidi grassi saturi – principalmente acido palmitico e stearico. La loro presenza suggerisce l'utilizzo di sostanze grasse.

Nei campioni indagati, nello specifico, sono stati individuati principalmente (sottoforma di metil-esteri) **acidi grassi saturi** a lunghezza di catena carboniosa compresa tra C9 – C18, nello specifico acidi grassi a catena medio-corta quali pelargonico (C_{9:0}) e caprico (C_{10:0}) e a catena lunga come laurico (C_{12:0}), miristico (C_{14:0}), palmitico (C_{16:0}) e stearico (C_{18:0}).

Com'è possibile osservare nel cromatogramma relativo al campione **C26** (fig. 4.31) si possono individuare: il picco relativo all'acido pelargonico e i picchi riconducibili ad acido miristico, palmitico e stearico. Il cromatogramma mostra anche dei picchi minori (a 16,89 e 21,33 minuti) riconducibili a derivati del glicerolo. I risultati concordano con quanto osservato da [25] in merito a processi di degrado di grasso animale.

¹⁰ Un sentito ringraziamento a Henk van Keulen del *Cultural Heritage Agency of the Netherlands (RCE)* di Amsterdam, per le analisi effettuate e per il suo prezioso aiuto nell'interpretazione dei dati ottenuti.

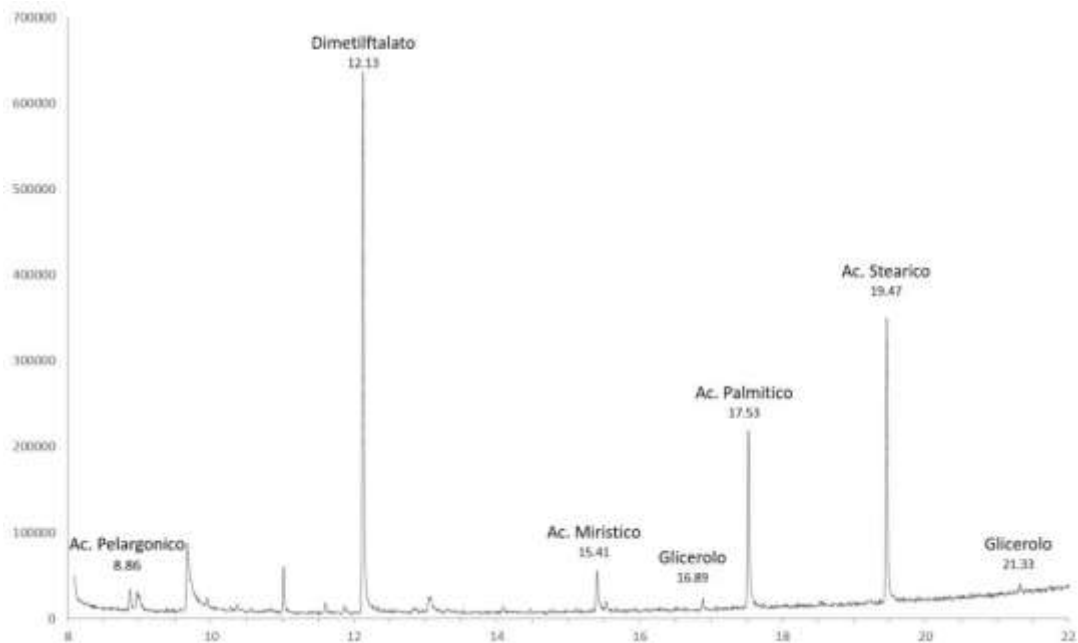


Figura 4.31 Cromatogramma del campione C26.

Le stesse considerazioni possono essere estese al campione **C18** (fig. 4.32) che riporta una composizione molto simile. In questo caso oltre agli acidi grassi precedentemente elencati per il campione **C26**, si individuano anche acido caprico ($C_{10:0}$) e laurico ($C_{12:0}$).

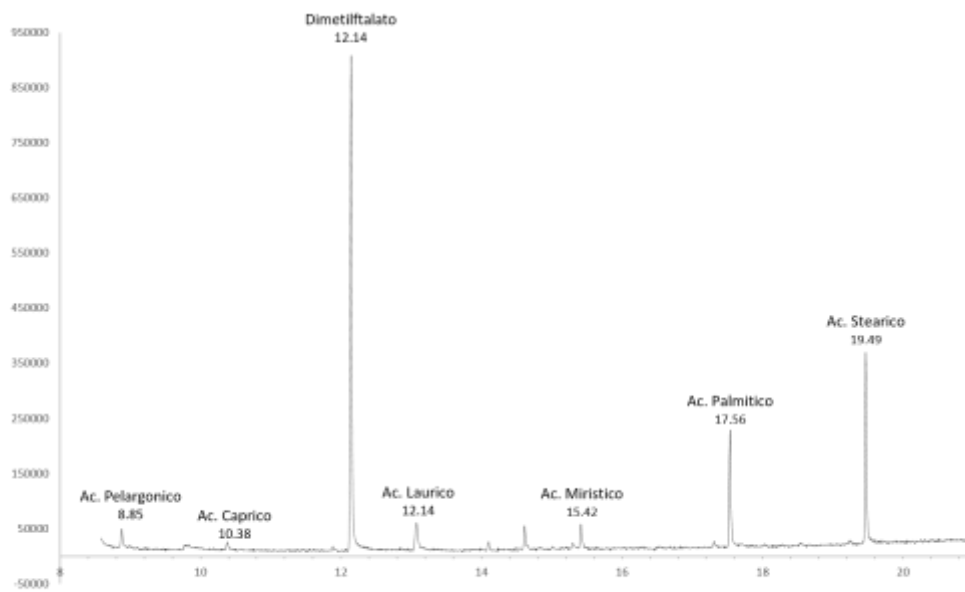


Figura 4.32 Cromatogramma del campione C18.

Un aspetto interessante è stato riscontrato nel fatto che il picco relativo all'acido stearico risulta in tutti i campioni indagati più abbondante dell'acido palmitico (vedi fig. 4.33), condizione che generalmente invece risulta opposta qualora siano presenti sostanze lipidiche vegetali [26].

Tutti questi presupposti quindi avvalorano ulteriormente l'ipotesi della presenza di grassi animali.

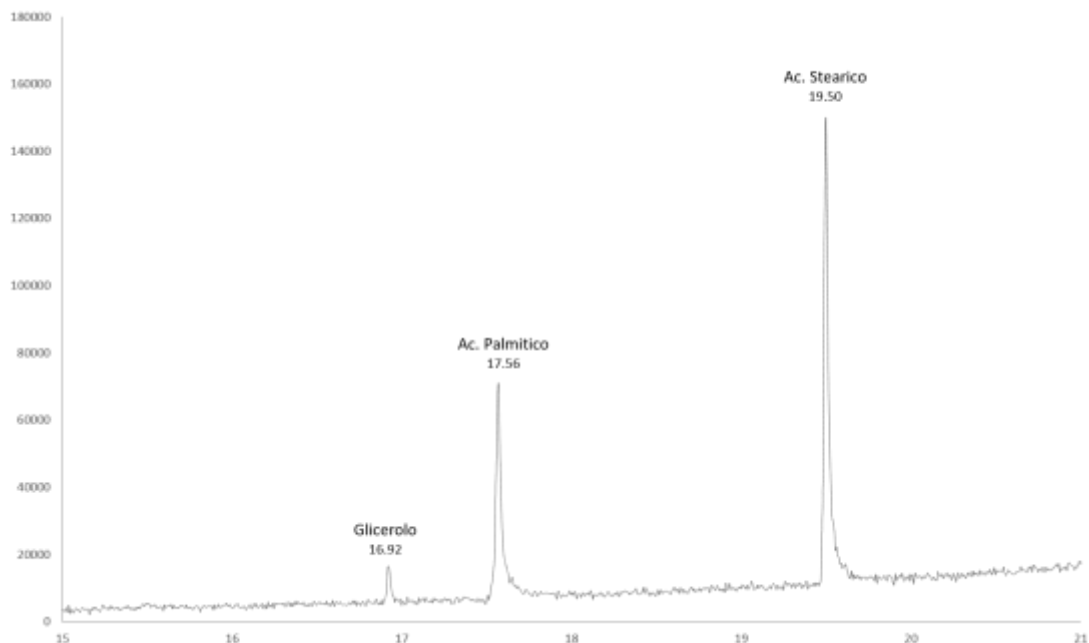


Figura 4.33 Cromatogramma del campione C1 (estratto in metanolo e derivatizzato con MethPrepII). Il picco dell'acido stearico risulta nettamente più abbondante di quello relativo all'acido palmitico.

In principio è stata presa in considerazione l'ipotesi della presenza di sostanze lipidiche vegetali, in particolare di olio di chia, basandosi su ipotesi già avanzate da [1]. L'ipotesi trova riscontro nel fatto che i semi da cui viene ricavato questo olio provengono da una pianta della famiglia delle Lamiaceae che prende il nome di *Salvia hispanica*, originaria dell'America Latina, fra Messico centrale e Guatemala [27]. Queste zone erano occupate dalla popolazione maya che poteva quindi facilmente disporre di questa materia prima.

Tuttavia, la letteratura dedicata agli studi sull'olio di chia [28] [29] [30] [31] parla dell'effettiva presenza di acidi grassi saturi (in particolare di acido palmitico) ma evidenzia anche un ricco contenuto di acidi grassi insaturi tra i quali acido oleico, linoleico e linolenico, che qualora presenti dovrebbero manifestare una risposta in GC-MS ben evidente in termini dei loro prodotti di

ossidazione. Nessuno di questi acidi insaturi è stato individuato nei cromatogrammi dei campioni indagati, così come non è stata registrata la presenza di acidi dicarbossilici, pertanto in questo caso la presenza di un olio vegetale è stata esclusa.

Il fatto che siano presenti acidi grassi saturi e siano assenti acidi grassi dicarbossilici fa supporre la presenza di un grasso animale piuttosto che un olio vegetale. Generalmente, infatti, le sostanze oleose (in particolare quelle contenenti alte percentuali di acidi grassi insaturi) tendono ad ossidarsi con conseguente formazione di acidi dicarbossilici che vengono quindi registrati nel cromatogramma, in questo caso assenti.

In contesto archeologico gli acidi grassi insaturi, soprattutto i poliinsaturi, sono fortemente soggetti a processi di ossidazione (reazioni radicaliche) localizzati a livello delle insaturazioni presenti con conseguente addizione di atomi di O all'interno della catena e formazioni di specie a più basso peso molecolare, come ad esempio acidi α,ω -dicarbossilici [32]. Del resto, la presenza di acidi grassi insaturi non è così comune in reperti archeologici in quanto la loro tendenza è quella di decomporsi molto più facilmente rispetto a quelli saturi.

Se è vero che la loro forte solubilità in acqua li rende particolarmente soggetti ad azione di dilavamento da parte dell'umidità presente sottoterra che ne comporta quindi la progressiva perdita nel corso del tempo, è altrettanto vero che la presenza di acidi dicarbossilici è strettamente connessa alla presenza di acidi grassi insaturi.

Risulta plausibile l'ipotesi che suddetti acidi dicarbossilici possano esser stati presenti ma non più identificabili nelle frazioni lipidiche estratte dai campioni archeologici [33] ma i risultati ottenuti dai campioni esaminati per questa ricerca non hanno rilevato nemmeno la presenza di acidi grassi insaturi, che comunque anche in piccola percentuale sono stati rilevati (in particolare acido oleico) in più di un caso di studio relativo a reperti archeologici che presentassero residui di olii vegetali. [34] [33]. In questi casi riportati, peraltro, gli acidi dicarbossilici vengono sempre rilevati a sostegno del fatto che nonostante questi ultimi siano soggetti a facile dilavamento, rimangono comunque presenti anche a distanza di migliaia di anni.

Tutte queste considerazioni hanno permesso di poter escludere con buona probabilità la presenza di un olio vegetale a favore invece di un grasso animale, come già anticipato.

I residui di grasso animale degradato sono tra i "materiali" che più frequentemente vengono identificati in reperti archeologici soprattutto quando si tratta di vasi e recipienti utilizzati nel

passato per la conservazione e/o cottura del cibo [33] Trattandosi di materiale fortemente degradato a seguito dell'interazione prolungata con l'ambiente d'interro, la struttura dei trigliceridi costituenti il grasso risulta parzialmente o fortemente decomposta (a seguito di fenomeni di idrolisi) in sottoprodotti del glicerolo (in particolare mono e di-gliceridi) e acidi grassi liberi. È stato dimostrato che l'idrolisi dei trigliceridi viene fortemente promossa dall'azione di microrganismi [25].

I principali prodotti rilevati (si parla sempre di campioni archeologici) sono acidi grassi liberi a lunghezza di catena carboniosa compresa tra C8 - C20 con una predominanza di C_{14:0} (acido miristico), C_{16:0} (acido palmitico) e C_{18:0} (acido stearico). Nel caso di sostanze grasse di origine vegetale (olii), invece, generalmente i principali acidi grassi sono C_{16:0} (acido palmitico), C_{18:1} (acido oleico) e C_{18:0} (acido stearico) in base a quanto osservato e dimostrato da [25].

I risultati hanno registrato per diversi campioni un picco riconducibile alla presenza di derivati dell'acido ftalico (ftalati). L'abbondanza è tale da poter escludere una sola interferenza strumentale legata a contaminazioni; pertanto questi prodotti si possono considerare come costituenti dei campioni stessi. Degli esempi si possono individuare nei cromatogrammi dei due campioni già presentati, **C18** e **C26**, in cui a circa 12 minuti spicca un abbondante picco di dimetilftalato (vedi fig. 4.31 e fig. 4.32), i cui rapporti m/z caratteristici sono riportati in fig. (4.34).

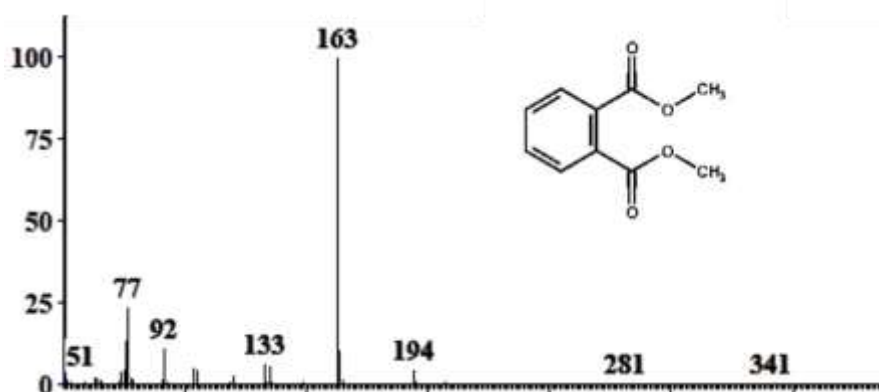


Figura 4.34 Spettro di massa del picco individuato a circa 12 minuti per i campioni C18 e C26 relativo a derivati dell'acido ftalico che presenta il rapporto m/z=163 caratteristico.

La presenza di ftalati può essere spiegata secondo diverse ipotesi:

- come risultato di alcuni fenomeni di auto-ossidazione di strutture terpeniche che porterebbe alla formazione di acidi policarbossilici, rifacendosi ad alcuni processi suggeriti da [35]. Tra i vari prodotti ritroviamo l'acido ftalico, riquadrato in rosso in fig. (4.35).

La presenza di strutture terpeniche (trasformatesi nel tempo e rilevate ad oggi sottoforma di acidi policarbossilici) è un'ipotesi che trova riscontro nel fatto che da un punto di vista chimico queste sono le strutture principali che compongono le resine naturali. Come visto in precedenza le resine potevano essere aggiunte dalle popolazioni maya alle formulazioni di unguenti corporali con funzione legante.

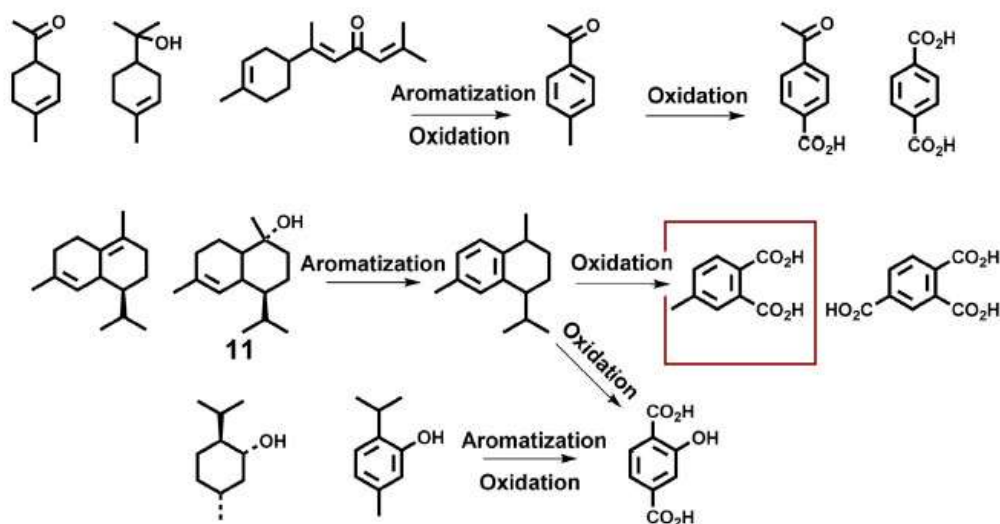


Figura 4.35 Meccanismo proposto per i fenomeni di ossidazione delle strutture terpeniche con formazione di acidi policarbossilici. [35]

- Derivati dell'acido ftalico potrebbero, tuttavia, provenire dalla formulazione di qualche prodotto industriale, quindi legati ad una forma di contaminazione dei campioni stessi. Gli ftalati, infatti, sono prodotti che nell'industria moderna vengono ampiamente impiegati come agenti plasticizzanti [36] al fine di migliorare la flessibilità dei materiali plastici (in particolare il PVC) [37]. Questa evidenza sperimentale si scontrerebbe senza alcun dubbio con la natura e la provenienza dei campioni, che essendo frammenti archeologici di popolazioni vissute migliaia di anni fa, non possono riportare all'interno delle loro composizioni prodotti sintetici industriali.

La presenza di ftalati in questo senso, quindi, potrebbe essere imputata all'utilizzo di materiali sintetici e/o da contaminazioni provenienti dagli ambienti di conservazione dei campioni. Gli ftalati potrebbero per esempio essere stati assimilati nel terreno in cui i campioni sono stati conservati a lungo, la letteratura li riporta come agenti contaminanti estratti da piante [38].

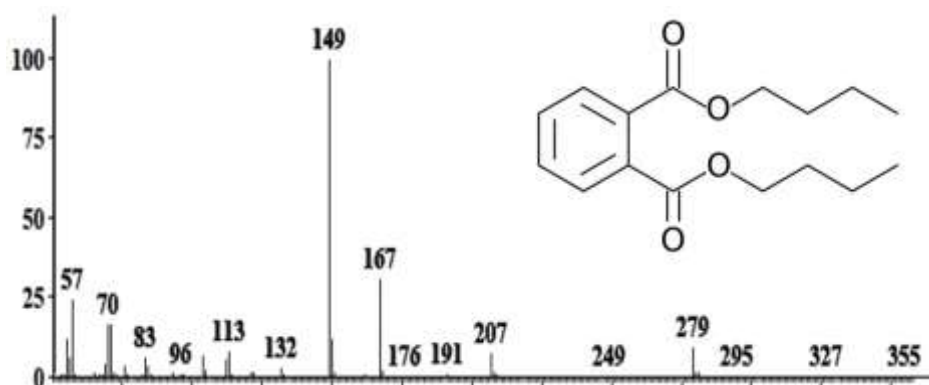


Figura 4.36 Spettro di massa di dibutilftalato.

Del resto, non è pratica del tutto insolita quella di sottoporre i campioni archeologici a trattamenti preliminari al fine di preservarne i materiali costituenti. Molti interventi, infatti, si dimostrano necessari per "salvare" i reperti raccolti che molto spesso si presentano fragili e necessitano di essere stabilizzati. Questo viene fatto sia per motivi pratici di fruibilità del bene ma anche per renderli "usufruibili" a scopi investigativi. [39].

Le metodologie di conservazione impiegate dovrebbero utilizzare prodotti che non comportino danni al materiale (quindi essere compatibili) e che siano reversibili, nonché essere prodotti che non interferiscano con le eventuali future analisi. Ciononostante, di frequente accade che i protocolli e/o i prodotti impiegati interferiscano negativamente con gli studi condotti sui materiali. Polín-López L. propone in proposito un excursus sulle varie metodologie d'intervento preliminari adottate per il trattamento di reperti archeologici. In particolare, fra le pratiche adottate si annovera l'utilizzo di prodotti consolidanti che non sempre godono delle proprietà precedentemente elencate. Tra i vari troviamo polimeri a base vinilica come *polivinilacetato* (PVAc), *polivinilalcol* (PVA) e resine acriliche costituite da polimeri *metacrilati* (PMA) e *metilmetacrilati* (PMMA). I prodotti forse più conosciuti ed utilizzati sono di natura acrilica, i cui nomi commerciali sono *Paraloid B72* e *Primal*, applicati rispettivamente disciolto in solvente (acetone fra gli altri) e in dispersione acquosa. Sebbene siano raccomandati per la loro facile rimozione, non sempre questi prodotti rispondono

rigorosamente ai requisiti precedentemente elencati e in un certo senso il rischio di "inquinamento" del campione è alto. Esistono diversi fattori, infatti, che ne limitano o precludono l'utilizzo: il possibile cambiamento di solubilità del prodotto nel solvente "originario" dovuto all'invecchiamento, l'impossibilità pratica di rimuovere totalmente il prodotto dalle porosità del materiale, i danni che si possono causare a seguito dell'asportazione del prodotto che inevitabilmente ne precludono la rimozione. Presa sotto quest'ottica la rimozione di suddetti prodotti diventa un'operazione difficile e in molti casi inapplicabile, trasformando di fatto queste sostanze in materiali irreversibili.

Questo inevitabilmente incide sulla corretta interpretazione dei risultati analitici in quanto la presenza di questi prodotti può "occultare" informazioni rilevanti o alterare il campione a tal punto da rendere i risultati ottenuti non del tutto significativi e/o addirittura precluderne la validità.

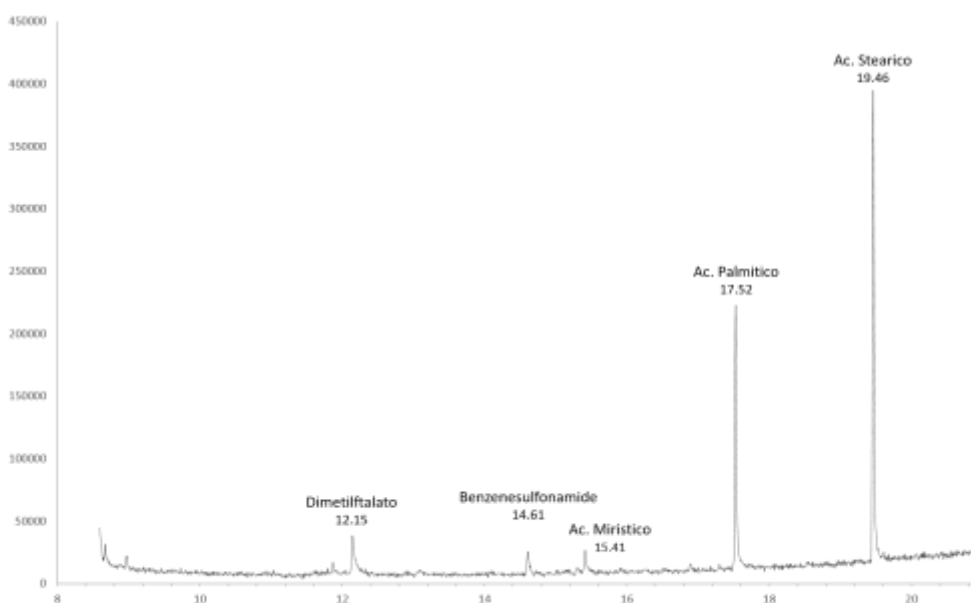


Figura 4.37 Cromatogramma del campione X1.

Nello specifico la presenza di ftalati può essere, come anticipato precedentemente, giustificata dal fatto che molti derivati dell'acido ftalico vengono utilizzati come plasticizzanti in formulazioni polimeriche.

Lo studio condotto da [40] su diverse pitture industriali ha evidenziato la presenza di *dibutil-ftalato*, all'interno di emulsioni viniliche (in particolare PVAc). La molecola è stata identificata attraverso la presenza nello spettro di massa del suo picco identificativo $m/z=149$ caratteristico di tutti gli ftalati dialchidici (fig. 4.36) [40]. Questa ipotesi potrebbe essere connessa alla presenza di Benzenesulfonamide - rilevato in alcuni campioni (vedi ad es. fig. 4.37) – anch'esso prodotto impiegato in sintesi polimeriche industriali [41]. Insieme agli ftalati suggerirebbe quindi la presenza di un prodotto industriale, e quindi di una probabile contaminazione dei campioni.

I risultati ottenuti dai campioni selezionati per la valutazione di leganti di natura saccaridica non hanno evidenziato la presenza di zuccheri, ma bensì hanno riportato (sottoforma di trimetilsililati) alcuni degli acidi grassi saturi già evidenziati in precedenza: in particolare palmitico e stearico. Un esempio viene riportato in fig. (4.38) che rappresenta il cromatogramma del campione **C26**, sottoposto al processo di derivatizzazione specifico per l'individuazione di zuccheri. Questa evidenza sperimentale ha permesso di escludere la presenza di leganti di natura saccaridica e ha rinsaldato le ipotesi avanzate in precedenza.

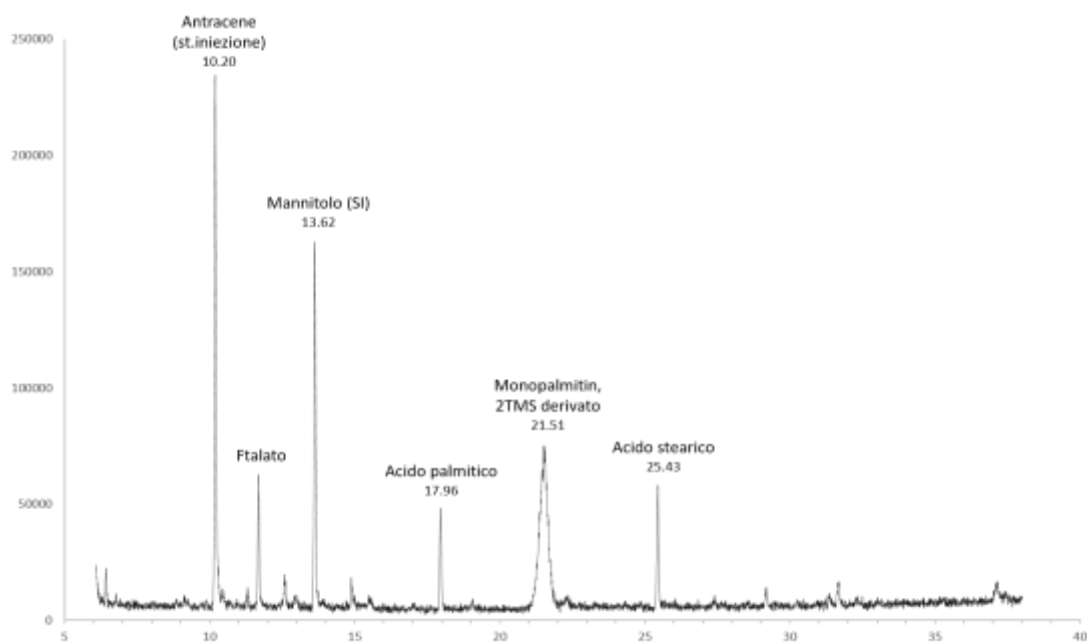


Figura 4.38 Cromatogramma del campione C26 derivatizzato per l'individuazione di zuccheri.

I risultati ottenuti in Py-GC/MS hanno evidenziato nel pirogramma del campione **X2** la presenza di acidi grassi saturi e glicerolo, in linea con i risultati GC-MS già evidenziati in precedenza per gli altri

campioni; in aggiunta si identificano una serie di alcani e alcheni. Questi possono essere ricondotti alla presenza di bitume [42] La frazione aromatica individuata potrebbe derivare da un composto sintetico (tipo PVA).

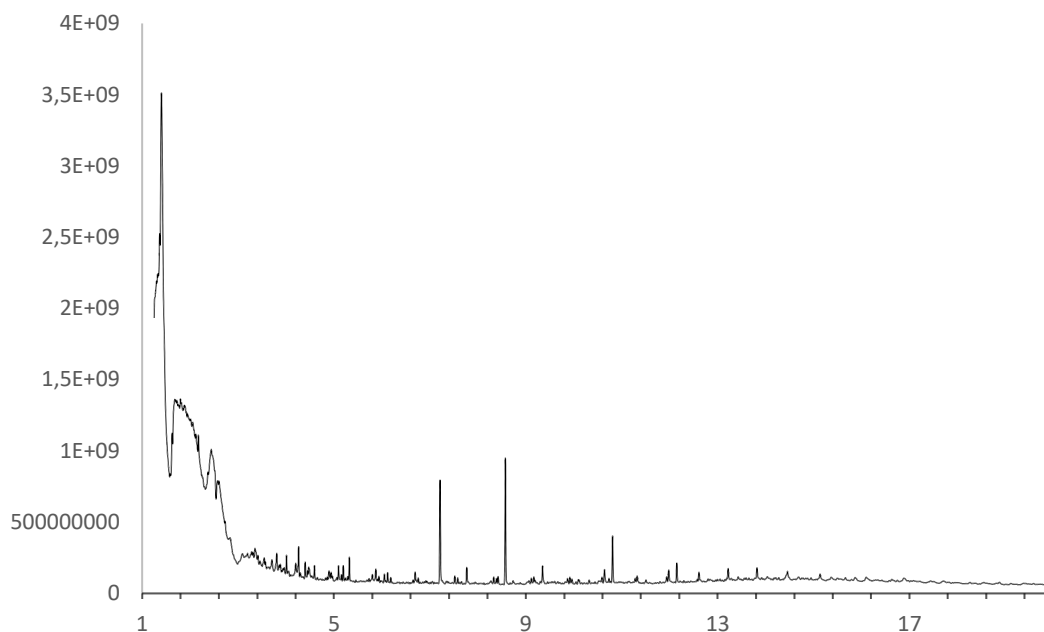


Figura 4.39 Pirogramma del campione X2.

Osservando il pirogramma del campione **C16** è possibile individuare un picco a 4,05 minuti relativo ad isoprene che rimanda quindi ad una componente terpenica. Questo risultato suggerisce la presenza di un lattice di origine vegetale. L'isomero *cis* - 1-4 isoprene, infatti, è il componente principale del polimero che costituisce numerose gomme e lattici naturali [43]. La letteratura asserisce che uno dei materiali grezzi più impiegati dalle popolazioni mesoamericane (in particolar modo per la creazione di simil-palle da gioco) è proprio un lattice estratto dalla corteccia dell'albero di *Castilla elástica*, una pianta nativa delle pianure del Messico e del centro America, la cui struttura è caratterizzata dalla presenza di isoprene [43].

Si presume che questo lattice venisse, tra le altre cose, utilizzato anche per la preparazione delle stuoie o dei teli con cui i maya avvolgevano i defunti [44].

Si individua anche un picco a 19,45 minuti relativo ad una frazione triterpenica (composti dell'amirina).

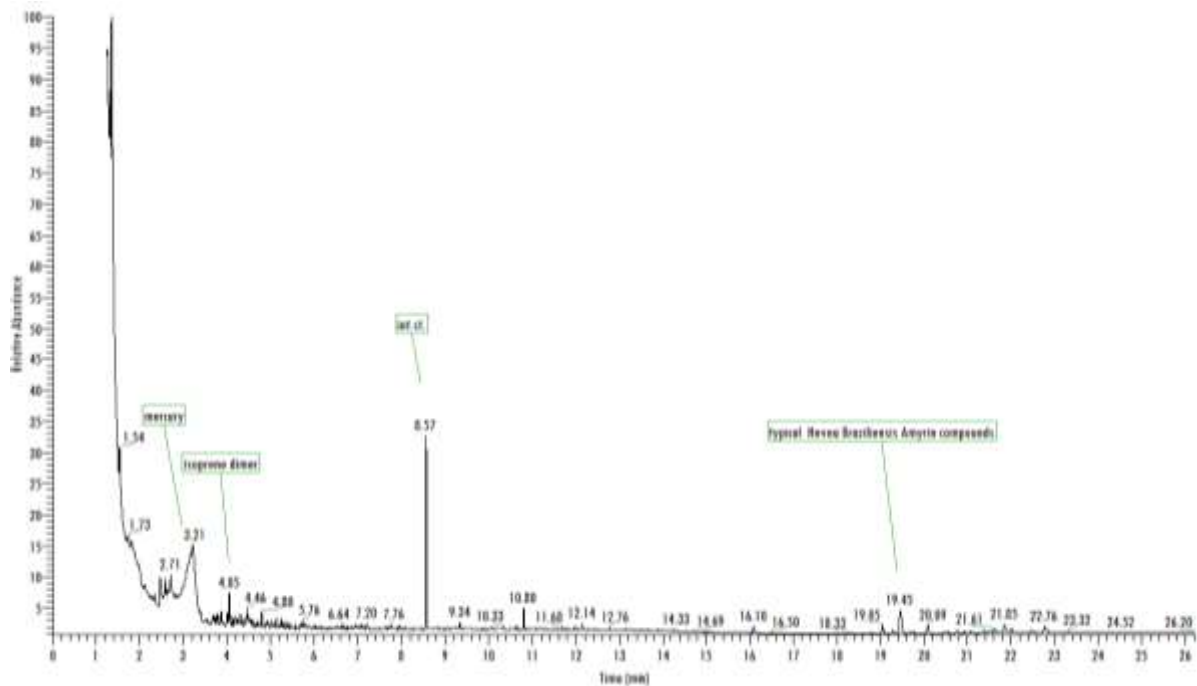


Figura 4.40 Pirogramma del campione C16, in cui è possibile individuare i picchi relativi ad una frazione triterpenica e alla presenza di strutture isopreniche. L'evidenza sperimentale suggerisce l'utilizzo di un lattice naturale.

4.3 Considerazioni finali

Lo studio dei resti funerari ritrovati nei siti archeologici Maya è diventato, con l'evolvere della ricerca, uno strumento fondamentale per la ricostruzione della vita e delle abitudini di questa popolazione, tanto da avviare ed incrementare sempre più una compenetrazione di conoscenze e professionalità volte allo studio più approfondito di questi resti. Tra tutti un grosso contributo è stato dato da studi di natura bio-archeologica.

Nonostante l'interesse verso questa popolazione abbia attirato numerosi ricercatori, le informazioni che si possono reperire sono per la maggior parte di natura storico-archeologica e poco invece si ritrova circa indagini di carattere analitico-scientifica. Gli studi pubblicati di cui si è potuto disporre parlano e si rifanno quasi sempre ad un approccio di tipo archeologico che non necessariamente si appoggia ad un riscontro analitico ma opera perlopiù mediante osservazione e riconoscimento dei segni lasciati dalla presenza umana e ne restituisce un'interpretazione basata sulle forme attraverso cui questa si manifesta nei prodotti del proprio lavoro e dell'interazione con l'ambiente circostante [45].

Molte volte quindi all'indagine chimico-fisica della materia viene riservato un ruolo marginale, anche se in certi frangenti può risultare estremamente utile, come è stato nel caso dello studio di queste pitture. Complice la multidisciplinarietà che operano nella grande famiglia che sottostà al nome di Beni Culturali e l'aiuto effettivo che è derivato dalla potenzialità investigativa del mondo scientifico, si hanno sempre più esempi di studi multidisciplinari.

Ecco quindi che si possono ritrovare ricerche di più recente pubblicazione che riportano interessanti studi relativi alle pitture impiegate dalla popolazione maya che come già accennato impiegavano un ruolo piuttosto di rilievo nella decorazione di ambienti e oggettistica di uso quotidiano [vedi a titolo di esempio 46] e non solo.

Informazioni più scarse si ritrovano invece riguardo l'impiego delle pitture per il trattamento dei defunti, che è l'argomento principale di questo progetto. Il tentativo di questo lavoro quindi è stato quello di elaborare un piano investigativo che permettesse di ottenere maggiori informazioni soprattutto riguardo la frazione organica legante che è stata indagata in alcuni studi precedenti [2] [1] ma molte volte rimane in secondo piano rispetto all'attenzione che viene riservata invece alla componente colorante (pigmenti) [3].

Grazie ad un approccio multi-analitico è stato possibile estrapolare informazioni significative circa i materiali costituenti queste particolari pitture nonostante l'intera indagine sia stata in qualche modo limitata da problematiche di tipo pratico legate alla particolare fragilità dei campioni e alla disponibilità limitata di materiale da indagare. Sicuramente ci saranno moltissimi altri aspetti da poter osservare ed analizzare, molte nuove informazioni da estrapolare da questi campioni ma le conclusioni a cui si è giunti finora possono considerarsi nel complesso un buon risultato. Lo studio condotto fino a qui ha permesso di aggiungere un altro piccolo tassello all'importantissima eredità culturale della popolazione maya e pone delle buone basi per future indagini. Ulteriori ricerche, infatti, sono in corso – soprattutto per quanto riguarda l'indagine delle frazioni organiche – per approfondire la conoscenza ed eventualmente avvalorare ulteriormente i dati già ottenuti.

Un quadro generale delle analisi effettuate e dei risultati ottenuti viene riportato di seguito in tabella 4.7.

tabella 4.7: quadro riassuntivo indagine impiegate e risultati ottenuti su tutti i campioni (serie "C" e "X")

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
C1	Frammento osseo parzialmente pigmentato di rosso. In alcune aree è possibile riconoscere la presenza di una patina superficiale.	1625 cm ⁻¹ ammidine I 1405/868 cm ⁻¹ CO ₃ 1014 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) ~ 600/559/469 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)	I dati raccolti non sono significativi, tuttavia si può riconoscere una parziale corrispondenza con una terra	ND	ND	Acidi grassi saturi: miristico, palmitico, stearico	Si ipotizza l'utilizzo di grasso animale come legante, miscelato ad un pigmento tipo terra
C1 patina		<u>2949/2849 cm⁻¹ stretching gruppi CH₂</u> <u>CH₃</u> <u>1730 cm⁻¹ stretching C=O</u> 1428 cm ⁻¹ CO ₃ ²⁻ CH ₂ organici 1238 cm ⁻¹ (?) 1379 cm ⁻¹ δs(CH ₂) δs(CH ₃) bending gruppi -COO lipidi 1338/1100 cm ⁻¹ (?)					
C2	Frammento osseo dalla superficie irregolare di colore bruno (scuro). È catalogato come probabile osso bruciato.	<u>2972 cm⁻¹ stretching gruppi CH₂</u> <u>2916/2849 cm⁻¹ stretching gruppi CH₂</u> <u>CH₃</u> 1719 cm ⁻¹ stretching C=O 1439/868 cm ⁻¹ νCO ₃ ²⁻ 1092/1021 cm ⁻¹ (ν ₃ PO ₄ ³⁻) 962 cm ⁻¹ (ν ₁ PO ₄ ³⁻) 600/563 cm ⁻¹ (ν ₄ PO ₄ ³⁻)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati	Superficie compatta ed omogenea, liscia con un aspetto definito "a piuma"	Ca, P, C, O, Cl, Mg, Al, Si	ND	Non ci sono dati significativi che possano determinare la natura del pigmento. Ipotizzato grasso animale impiegato come legante

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
C4	Frammento ricoperto da uno strato grigio-bianco	1018 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 1398 872/712 cm ⁻¹ CO ₃ ²⁻ 604/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati	ND	ND	ND	Non ci sono risultati significativi
C5	Scagliette di osso ricoperte di colore nero	1622 cm ⁻¹ ammid. I 1431/1409/878 cm ⁻¹ ν_2 CO ₃ ²⁻ 1081/1021 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati	ND	ND	ND	Non ci sono risultati significativi
C6	Frammento ricoperto di piccoli puntini di colore scuro (sembra nero).	Banda a ~ 3265 cm ⁻¹ 1625 cm ⁻¹ ammid. I 1446/1405/868 cm ⁻¹ ν_2 CO ₃ ²⁻ 1096/1021 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 928 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)		Superficie liscia ed omogenea, con un aspetto definito "a piuma"	Ca, P, C, O, Al, S, Si, Na, tracce di K e S	ND	Non ci sono indicazioni significative circa il pigmento. Dato che si tratta di colorazione scura potrebbe trattarsi di un nero carbone o simile.

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
C7	Frammento bianco parzialmente cosperso di puntini bruno-neri. Catalogato come "entomologia forense"	1443/1409 cm^{-1} $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ 868 cm^{-1} $\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$ 1073/1010 cm^{-1} ($\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$) 962 cm^{-1} ($\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$) 600/559 cm^{-1} ($\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$)	ND	ND	ND	ND	Le indagini FTIR-ATR sembrerebbero indicare trattarsi di frammento osseo.
C8	Frammento di colore arancio-marrone rivestito da una serie di piccoli granuli neri. La superficie sembra rivestita da un film traslucido	<u>2919</u> cm^{-1} gruppi $\text{CH}_2 \text{CH}_3$ <u>1726</u> cm^{-1} stretching C=O 1622 cm^{-1} ammido I 1439/1383/861 cm^{-1} $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ 1018 cm^{-1} ($\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati	ND	ND	ND	I dati raccolti non hanno fornito indicazioni significative circa la composizione del pigmento
C9	Piccolissime scaglie di colore giallo e rosso	<u>2919/2849</u> cm^{-1} (poco abbondanti) stretching gruppi $\text{CH}_2 \text{CH}_3$ 1715 cm^{-1} stretching C=O 1622 cm^{-1} ammido I 1439/1413/872 cm^{-1} $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ 1006 cm^{-1} ($\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$) 600/559 cm^{-1} ($\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$)	ND	ND	ND	ND	I dati raccolti non hanno fornito indicazioni significative circa la composizione del pigmento

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
C10	Molto simile al campione precedente. Costituito da piccolissime scaglie.	<u>2919/2852 cm⁻¹ stretching gruppi CH₂</u> <u>CH₃</u> <u>1722 cm⁻¹ stretching C=O</u> 1629 cm ⁻¹ ammidine I 1446/1413 cm ⁻¹ ν_3 CO ₃ ²⁻ 857 cm ⁻¹ ν_2 CO ₃ ²⁻ 1226/1133 cm ⁻¹ (?) 1092/1021 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 600/566 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)	ND	ND	ND	ND	Non ci sono dati significativi
C11	Frammento tondeggianti ricoperto da uno strato bianco-grigiastro	1443/1409/868 cm ⁻¹ ν_3 CO ₃ ²⁻ 1073/1014 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 600/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)	Superficie compatta ed omogenea, liscia con un aspetto definito "a piuma"	Ca, P, C, O, Si, Al, S(?).	ND	ND	Le indagini non hanno fornito indicazioni discriminanti riguardo la natura del pigmento
C12	Falange al cui centro sul retro si può riconoscere una porzione di forma circolare di colore rosso	1622 cm ⁻¹ ammidine I 1402 cm ⁻¹ ν_3 CO ₃ ²⁻ 868 cm ⁻¹ ν_2 CO ₃ ²⁻ 1010 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 958 cm ⁻¹ (ν_1 PO ₄ ³⁻) 596/559 cm ⁻¹ (ν_4 PO ₄ ³⁻)	Profilo non del tutto chiaro, corrispondenza con terra ma potrebbe trattarsi anche di cinabro	ND	ND	Acido palmitico, acido stearico	Si ipotizza l'uso di grasso animale come legante mescolato ad un pigmento simile a terra
C14	Frammento di osso lungo di colore aranciato. In due piccole porzioni distinte della superficie si individuano una striscia di colore rosso ed alcuni puntini di colore nero	<u>2919/2849 cm⁻¹ stretching gruppi CH₂</u> <u>CH₃</u> <u>1726 cm⁻¹ stretching C=O</u> 1614 cm ⁻¹ ammidine I 1428/1413 cm ⁻¹ ν_3 CO ₃ ²⁻ 876 cm ⁻¹ ν_2 CO ₃ ²⁻ 1092/991 cm ⁻¹ (ν_3 PO ₄ ³⁻) 671/596 cm ⁻¹ (PO ₄ ³⁻ ?)	Il profilo in riflettanza diffusa registrato sulla porzione rossa sembrerebbe ricondursi a quello di una terra. Nessuna informazione utile per le porzioni nere	ND	ND	Acidi grassi saturi: miristico, palmitico, stearico. Abbondante Presenza di ftalati	In base ai dati ottenuti si suppone si tratti di una terra miscelata ad un grasso animale. Presenza di ftalati: prodotti di ossidazione di terpeni o inquinanti?

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
C15	Frammento quasi omogeneamente pigmentato di rosso	1622 cm^{-1} ammidine I 1409/872 cm^{-1} $\nu_{\text{O}}\text{CO}_3$ 1006 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 600 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$) 525/425 cm^{-1} (?)	Lo spettro registrato manifesta buona corrispondenza con quello di una terra	Individuati elementi di forma simile a piccoli aghi o asticelle (probabilmente Sali)	Ca, P, Fe, O, Si, Al, Na, Mg, Cl	ND	Con buona probabilità si può affermare che si tratti di una terra rossa
C16	Frammento simile al campione precedente: omogeneamente colorato di rosso di una tonalità più intensa.	<u>2953/2919/2867 cm^{-1} stretching gruppi CH_2CH_3</u> <u>1730 cm^{-1} stretching C=O</u> 1439 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 876 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1372 cm^{-1} gruppi metilenici? 1021 ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$)	Lo spettro risulta compatibile con quello di un cinabro	superficie liscia e compatta con aspetto "a piuma"	Ca, P, O Hg, S Mg, Al, Si	ND	Con buona probabilità si può affermare che si tratti di cinabro
C17	Frammento ricoperto da zone parzialmente colorate di nero	1622 cm^{-1} ammidine I 1413 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 868 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1088/1021 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 600/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati		Ca, P, O, C, K, Fe, Mg, Na, Si, Al, tracce di Cl	ND	La presenza di Fe non è direttamente riconducibile alla natura del pigmento (che risulta nero). Potrebbe trattarsi di una miscela con terra rossa?

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
C18	Frammento osseo proveniente dal cranio, parzialmente pigmentato di rosso con zona circoscritta ricoperta da una patina traslucida (C18 patina)	1443/1424 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4$) 1018 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4$) ~ 600/559/469 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4$) <u>2975/2923/2849 cm^{-1} stretching gruppi CH_2CH_3</u> <u>1719 cm^{-1} (C=O)</u> <u>1443 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$</u> CH ₂ organici	Il profilo risulta compatibile con quello di una terra	La patina mostra una superficie molto compatta (anche se l'aspetto è frastagliato). L'area riconducibile alla matrice ossea risulta liscia e ricoperta in buona parte da strutture tondeggianti	Ca, P, O, Si S, Hg	Acidi grassi saturi: pelargonico, caprico, laurico, miristico, palmitico, stearico. Rilevati ftalati	Rifacendosi alle indagini si può affermare si tratti di cinabro miscelato ad un grasso animale. Presenza di ftalati: prodotti di ossidazione di terpeni o inquinanti?
C18 patina							
C19	Frammento di osso dalla superficie irregolare, frastagliata di colore bruno	1439/1409 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 868 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 1077/1018 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 600/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati	ND	ND	ND	Non ci sono risultati significativi
C20	Granelli di pigmento rosso	<u>3684/3617 cm^{-1} gruppi OH/NH</u> 1618 cm^{-1} ammido I 995/906 cm^{-1} (?) attribuibile ad una terra?	Il profilo corrisponde con ottime probabilità a quello di un cinabro	ND	ND	ND	Basandosi sui dati ottenuti in riflettanza diffusa sembrerebbe essere cinabro

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
C21	Frammento d'osso con piccola zona di colore rosso-aranciato. Il colore sembra come spolverizzato sulla superficie. Si individuano piccole zone grigio-nera	1439/1409 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 872 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1010 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 574/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	Il profilo registrato sulle zone grigie risente dell'intorno della matrice ossea (informazioni non chiare). Lo spettro delle aree rosse sembrerebbe corrispondere a quello del cinabro		Ca, P, C, O, Hg, Si Al, Si, Mg, Na, Cl	ND	Le aree rosse sembrerebbero essere state dipinte con cinabro. Nessuna informazione utile in merito alle porzioni di colore grigio
C22	Due frammenti d'osso: uno presenta una piccola zona pigmentata mentre l'altro (più piccolo) risulta più colorato. Entrambi presentano una colorazione rosso-arancio	<u>1719 cm^{-1} stretching C=O</u> 1439/1409 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 868 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1010 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 600/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati	ND	ND	ND	Non ci sono risultati significativi
C23	Granelli di pigmento rosso	<u>2908/2841 cm^{-1} stretching gruppi CH_2 CH_3 stretch</u> 1551 cm^{-1} (?) 1372 cm^{-1} (?) carbonato? 999 cm^{-1} (?)	Il profilo corrisponde con ottime probabilità a quello di un cinabro	ND	ND	ND	Basandosi sui dati ottenuti in riflettanza diffusa sembrerebbe essere cinabro
C24	Classificato come materiale da costruzione	3691/3621 cm^{-1} OH(?) 1629 cm^{-1} ammidi I 984/906 cm^{-1} assorbimenti silicati? 1405 cm^{-1} $\nu_0\text{CO}_3$?	ND	ND	ND	ND	Probabilmente si tratta veramente di un materiale diverso da osso perché il profilo infrarosso non ne riporta i picchi caratteristici. Potrebbe essere di natura silicatica?

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
C25	Piccolo frammento d'osso molto chiaro (quasi bianco) ricoperto da piccoli puntini rossi	1435/1409 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3$ 868 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3$ 1010 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 574/563 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati	Superficie compatta ed omogenea, liscia con un aspetto definito "a piuma"	Ca, P, C, O Hg, S Si, Al, Mg, Na, Cl	ND	Individuati gli elementi caratteristici del cinabro
C26	Frammento d'osso ricoperto di piccoli puntini rossi, come se il pigmento fosse stato "spruzzato". Si riconoscono anche dei simil-depositi superficiali grigiastri	1622 cm^{-1} ammidi I 1435/1413 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 872 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1010 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 596/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	Lo spettro manifesta buona corrispondenza con quello di una terra	Individuate strutture tondeggianti adese ed inglobate alla superficie circostante	Ca, P, C, O, Fe, O, Hg, S Si, Al, Mg (tracce).	Acidi grassi saturi: pelargonico, mirisitico, palmitico, stearico. Rilevati derivati del glicerolo e ftalati	Gli elementi individuati farebbero supporre la presenza di una miscela cinabro-terra rossa. Si ipotizza l'utilizzo di grasso animale come legante. Presenza di ftalati: prodotti di ossidazione di terpeni o inquinanti?
C27	Falange parzialmente colorata di rosso-arancio sul retro	1413 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 868 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1014/965 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 600/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati ma potrebbe esserci una parziale corrispondenza con una terra	ND	ND	ND	Non ci sono risultati significativi
C28	Frammento di costola ricoperto da una colorazione violacea	<u>Banda 3263 cm^{-1} gruppi OH</u> 1625 cm^{-1} amide I 1551 (?) 1398/868 cm^{-1} CO_3^{2-} (?) 1032 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 596/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	L'informazione proveniente dalla matrice ossea interferisce con i risultati	ND	ND	ND	Non ci sono risultati significativi

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
X1 <i>epifisis e diafasis</i>	Frammenti ossei della parte centrale ed estremità di ossa lunghe. I campioni presentano una superficie quasi del tutto ricoperta di pigmento rosso	1789/712 cm^{-1} CaCO_3 1394 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 872 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1025 cm^{-1} 1025 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 600/566 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	Il profilo registrato presenta una buona corrispondenza con quello di un cinabro	Particolare conformazione di agglomerati di strutture lamellari costituite da piccoli frammenti irregolari che si compenetrano l'un l'altro in uno strato compatto	Ca, P, C, O, Fe, Hg, S, Al, Si, Mg	Acidi grassi saturi: miristico, palmitico e stearico. Individuata la presenza di ftalati.	I dati registrati indicherebbero la presenza di un cinabro. Si ipotizza l'utilizzo di un grasso animale come legante. Presenza di ftalati: prodotti di ossidazione di terpeni o inquinanti?
X2	Frammento di cranio parzialmente pigmentato di rosso-bruno	1439/1409 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 868 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1018 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 600/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	Lo spettro proveniente dalla matrice ossea interferisce ma sembra esserci corrispondenza con una terra	ND	ND	ND	I dati in riflessione diffusa sembrerebbero indicare la presenza di una terra
X3-1	Frammento di colore rosso brillante. La superficie risulta completamente ricoperta di pigmento.	1789/712 cm^{-1} CaCO_3 1390 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 872 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1021 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$)	Si registra buona compatibilità con cinabro	Superficie particolarmente compatta composta da strutture rotondeggianti agglomerate fra loro in maniera molto densa	Ca, P, O, C, Hg, S, Si, Al, Mg, Na	ND	I dati registrati indicherebbero la presenza di un cinabro

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
X3-2	Frammento rivestito di una Frammento rivestito di una colorazione rosso-brunastra	1629 cm^{-1} (poco intenso) ammidi I 1454/1405 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 868 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$	Semberebbe esserci una buona corrispondenza con una terra	Struttura irregolare, frastagliata la cui morfologia è probabilmente riconducibile alla presenza di pigmento	Ca, P, C, O, Fe, Si, Al, Mg, Na	ND	I dati registrati indicherebbero l'utilizzo di un pigmento tipo terra o ocra
X4	Frammento di costola. La superficie si presenta brunastra e in zone sparse si individua una tonalità rossa più brillante	2916 cm^{-1} <u>stretching gruppi CH_2</u> <u>CH_3</u> 1443/1405 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 868 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1018 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 958 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 600/539 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	Si registra una buona corrispondenza con una terra	ND	ND	ND	I dati registrati indicherebbero l'utilizzo di un pigmento tipo terra o oc
X5	Frammento di scapola. La superficie appare quasi lucida di una tonalità brunastra	1633 cm^{-1} ammidi I 1398 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 872 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1003 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) 708 (poco intenso) cm^{-1} CaCO_3 (?) 596/555 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	Profilo non chiarissimo, sembra corrispondere ad una terra	ND	ND	ND	I dati registrati indicherebbero l'utilizzo di un pigmento tipo terra o oc

(continuazione)

CAMPIONE	DESCRIZIONE	FTIR-ATR	UV-VIS riflessione diffusa	SEM	EDX	GC-MS	ATTRIBUZIONI E COMMENTI
X6	Frammento la cui superficie appare a tratti pigmentata di rosso-bruno. In alcuni punti si individuano aree più lucide	2919 cm^{-1} stretching gruppi CH_2CH_3 1637 cm^{-1} ammidide I 1443/1409/872 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3$ 1014 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 581/563 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	La matrice ossea interferisce ma sembra esserci corrispondenza con terra o ocra	ND	ND	ND	I risultati ottenuti sembrano indicare la presenza di una terra
X7	Frammento di radio. La superficie appare omogeneamente ricoperta da una tonalità rosso opaco. In alcuni punti si intravedono zone rosso-aranciate	1625 cm^{-1} ammidide I 1405 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 872 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1014 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 708 cm^{-1} CaCO_3 (?) 600/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	La matrice ossea interferisce ma sembra esserci corrispondenza con terra	ND	ND	ND	I risultati ottenuti sembrano indicare la presenza di una terra
X8	Frammento di costola. Si individuano delle zone in rilievo di una colorazione brunastra (pigmento?) + alcuni puntini di colore scuro	1402 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 868 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1014 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 600/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	Il profilo potrebbe corrispondere a quello di una terra	Superficie composta da strutture rotondeggianti agglomerate fra loro in maniera molto compatta e densa	Ca, P, C, O, Fe, Si, Al, Mg, Na		I risultati ottenuti sembrano indicare la presenza di una terra o ocra
X9	Frammento di femore sinistro. Ha una consistenza molto "spugnosa" ed al tatto risulta estremamente fragile	3688/3613 cm^{-1} gruppi OH/NH 1625 cm^{-1} ammidide I 1409 cm^{-1} $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ 872 cm^{-1} $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ 1018 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) 906 cm^{-1} $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$ (?) 581/559 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$)	Il profilo potrebbe corrispondere a quello di una terra	Superficie particolarmente liscia (simile a struttura "a piuma"). Si individuano strutture superficiali rotondeggianti	Ca, P, C, O, Fe, Si, Al, Mg, Na, tracce di Cl		I risultati ottenuti sembrano indicare la presenza di una terra o ocra

Bibliografía

- [1] Vázquez De Ágredos Pascual M.L. et al., *Corporate paint and ancient pharmaceutical mixtures from Teotihuacan: the Teopanazgo neighborhood center*, International Journal of Pharmacovigilance, 2016
- [2] Vázquez De Ágredos M.L., Tiesler V., Pacheco A.R., *Perfumando al difunto. Fragancias y tratamientos póstumos entre la antigua aristocracia maya*, Arqueología mexicana, 2015, vol XXIII, num. 135
- [3] Batta et al., *On yellow and red pigmented bones found in Maya burials of Jaina*, Journal of archaeological science, 2012, pp 1-11
- [4] Doménech Carbó M.T. et al., *Characterization of preispanic cosmetics found in a burial of the ancient city of Teotihuacan (Mexico)*, Journal of Archaeological Science, 2012, Vol.39, pp.1043-1062
- [5] Chunju Gu et al., *Photoacoustic FTIR spectroscopic study of undisturbed human cortical bone*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 15 February 2013, Vol.103, pp.25-37
- [6] Lebon M. et al., *Screening in situ bone and teeth preservation by ATR-FTIR mapping*, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2014, Vol.416, pp.110-119
- [7] Sivakumar S. et al., *Studies the alteration of biochemical and mineral contents in bone tissue of mus musculus due to aluminium toxicity and the protective action of desferrioxamine and deferiprone by FTIR, ICP-OES, SEM and XRD techniques*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, Vol.126, pp.59-67
- [8] Jayapradhi Rajendran, *Xanes and Ftir study on dried and calcined bones*, Master Degree thesis in Science in materials science and engineering, University of Texas at Arlington, December 2011
- [9] Thompson C.E.L. et al., *The abrasion of modern and archaeological bones by mobile sediments: the importance of transport modes*, Journal of archaeological science, 2011, Vol.38, pp.784-793
- [10] Le Meillour L. et al., *Identification of degraded bone and tooth splinters from arid environments using palaeoproteomics*, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2018, Vol.511, pp. 472-482

- [11] Gomaa Abdel-Maksoud; Abdel-Hady Mohamed, *Effect of burial environment on crocodiles bones from Hawara excavation, Fayoum, Egypt*, Journal of Cultural Heritage, 2011, Vol.12(2), pp.180-189
- [12] Ménager M. et al., *Study of Egyptian mummification balms by FT-IR spectroscopy and GC-MS*, Microchemical journal, 2014, Vol.114, pp.32-41
- [13] Bartošova A. et al., *Characterisation of polysaccharides and lipids from selected green algae species by FTIR-ATR spectroscopy*, Research Papers. Faculty of Material Science and Technology. Slovak University of Technology in Trnava, 2015, Vol.23(36), pp. 97-102
- [14] Leroy M. et al., *Characterization of the structure of human skin substitutes by infrared spectroscopy*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, Vol. 405(27), pp. 8709-8718
- [15] Vincent Peris J. et al., *Analytical study of a resinous material used as sealing in ancient pottery found in an archaeological site by thermally assisted hydrolysis methylation-gas chromatography-mass spectrometry, vibrational spectroscopy and light microscopy*, Analytical Letters, 2009, Vol.42(16), pp.2637-3647
- [16] Lucejko J. Et al., *Chemical analysis of Egyptian mummification balms and organic residues from storage jars dated from the Old Kingdom to the Copto-Byzantine period*, Journal of Archaeological science, 2017, Vol.85, pp. 1-12
- [17] Thibaut D. et al., *A multi-analytical approach using FTIR, GC/MS and Py-GC/MS revealed early evidence of embalming practices in Roman catacombs*, Microchemical Journal, 2017, Vol.133, pp.49-59
- [18] Bosch et al., *On porosity of archaeological bones I – Textural characterization of pathological Spanish medieval human bones*, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2014, Vol.414, pp. 486-492
- [19] Trujillo-Mederos A. et al., *Savoury Recipes and the Colour of the Tlatelcomila Human Bones*, Archaeometry, August 2016, Vol.58(4), pp.688-704
- [20] Pijoan C. MA. Et al., *Thermal alterations in archaeological bones*, Archaeometry, 2007, Vol.49(4), pp. 713-727
- [21] Batta et al., *On yellow and red pigmented bones found in Maya burials of Jaina*, Journal of archaeological science, 2012, pp 1-11

- [22] Argáez C. et al., *The origin of black pigmentation in a sample of Mexican prehispanic human bones*, Journal of Archaeological Science, 2011, Vol.38, pp.2979-2988
- [23] Snoeck C. et al., *From bone to ash: Compositional and structural changes in burned modern and archaeological bone*, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2014, Vol.416, pp.55-68
- [24] Lachowicz J.I. et al., *Multi analytical techniques study of human bones from an archaeological discovery*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2017, Vol.40, pp.54-60
- [25] Dudd S.N. et al., *Assessing microbial lipid contributions during laboratory degradations of fats and oils and pure triacylglycerols absorbed in ceramic potsherds*, Organic geochemistry, 1998, Vol. 29, N.5-7, pp.1345-1354
- [26] Seher Von A. et al., 1980. *Untersuchungen von, Olprobencc aus archaologischen Funden**, aus der Bundesanstalt fur Fettforsclzung, MiinsterlWestf.
- [27] Elshafie Hazem S. et al., *Chemical composition and antimicrobial activity of chia (Salvia hispanica L.) essential oil*, European Food research and technologies, 2018, Vol.244, pp.1675-1682
- [28] Dabrowski G. et al., *Composition and oxidative stability of oil from Salvia hispanica L. seeds in relation to extraction method*, European Journal of Lipid Science and Technology, 2017, Vol.119(5)
- [29] Silva C., Garcia V.A.S., Zanette C.M., 2016. *Chia (Salvia hispanica L.) oil extraction using different organic solvents: Oil yield, fatty acids profile and technological analysis of defatted meal*, International Food Research Journal, Vol.23(3), pp.998-1004
- [30] Carrillo W. et al., *Content of nutrients components and fatty acid in chia seeds (Salvia hispanica L.) cultivated in Ecuador*, Asian Journal of Pharmaceutical and clinical research, 2018, Vol. 11(2)
- [31] Bodoira Romina M. et al., *Chia (Salvia hispanica L.) oil stability: study of the effect of natural antioxidants*, LWT Food Science and Technology, 2017, Vol.75, pp.107-113
- [32] Colombini M.P. et al., *An Etruscan ointment from Chiusi (Tuscany, Italy): its chemical characterization*, Journal of archaeological science, 2009, Vol.36, pp.1488-1495
- [33] Regert M. et al., *Free and bound fatty acid oxidation products in archaeological ceramic vessels*, Proceedings of the Royal Society, Biological Science, 1998, Vol.265(1409), pp.2027-2032

- [34] Eerkens J.W., *GC-MS analysis and fatty acid ratios of archaeological potsherds from the Western Great Basin of North America*, *Archaeometry*, 2005, Vol. 47(1), pp.83-102
- [35] Sarret M. et al., *Organic substances from Egyptian jars of the Early Dynastic period (3100-2700 BCE): Mode of preparation, alteration processes and botanical (re)assessment of "cedrium"*, *Journal of Archaeological Science*, 2014, Reports 14, pp.450-431
- [36] Toshinari S. et al., *Monitoring of phthalic acid monoesters in river water by solid-phase extraction and GC-MS determination*, *Environment Science Technology*, 2001, Vol.35, pp.3757-3763
- [37] Gimeno P. et al., *Identification and qualification of 14 phthalates and 5 non-phthalate plasticizers in PVC medical devices by GC-MS*, *Journal of Chromatography B*, Vol.949-50, pp.99-108
- [38] Shanab S.M.M., Shalaby E.A. et al., 2010. *Allelopathic effects of water hyacinth (eichhornia crassipes)*, *Plos One*, Vol.5(10)
- [39] López-Polín L., *Possible interferences of some conservation treatments with subsequent studies on fossil bones: a conservator's review*, *Quaternary International*, Vol.275, pp120-127
- [40] Learner T., *The analysis of synthetic paints by pyrolysis gas-chromatography-mass spectrometry (pyGCMS)*, *Studies in conservation*, 2001, Vol.46 (4), pp.225-241
- [41] Wang L. et al., *Structure-properties relationships investigation on the azo dyes derived from benzene sulphonamide intermediates*, *Dyes and Pigments*, 2008, Vol.78, pp.636-645
- [42] Burger Pauline, *Taxonomic characterization of fresh Dipterocarpaceae resins by gas-chromatography-mass spectrometry (GC-MS): providing clues for identification of unknown archaeological resins*, *Archaeol Antropol Scie*, 2011, pp.85-200
- [43] Hosler D. et al., *Prehistoric Polymers: rubber processing in ancient Mesoamerica*, *Science*, 1988, Vol.284 (5422)
- [44] Carreón Blaine E. A., *Del hule al chapopote en la plástica mexicana. Una revisión historiográfica*, 2016, *Trace*, Vol.70, pp.9-44
- [45] Enciclopedia Treccani, definizione di "archeologia"
- [46] Vázquez De Ágredos Pascual M.L., *Characterization of Maya Blue pigment in pre-classic and classic monumental architecture of the ancient pre-Columbian city of Calakmul (Campeche, Mexico)*, *Journal of cultural heritage*, 2011, Vol.12, pp.140-148

5. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

Il progetto di tesi presentato si è preposto di indagare la composizione di antichi unguenti corporali impiegati per cospargere i defunti a scopi simbolici in riti funerari praticati dalle antiche civiltà maya. Tracce di questi unguenti sono stati rinvenuti sulla superficie di frammenti d'ossa umane che sono stati quindi l'oggetto di studio di questa ricerca.

La peculiarità e in un certo senso il fascino esercitato da questi campioni sono stati il motore trainante di tutta la ricerca anche se ci si è dovuti scontrare con istanze di tipo pratico che in alcuni frangenti hanno in qualche modo limitato le potenzialità investigative.

Le informazioni raccolte sono state utili per avvalorare le ipotesi già avanzate in precedenti studi come nel caso delle indagini dedicate alla frazione inorganica che hanno permesso di identificare i pigmenti impiegati, quali terre rosse e cinabro, la cui natura si concilia con i dati reperibili in letteratura dedicata.

Il desiderio di conoscere più nel dettaglio la natura della componente legante, quindi la frazione organica, è stato limitato in parte dalla scarsità di materiale presente sui campioni ma anche probabilmente da processi di alterazione che ne hanno modificato la composizione, rendendo l'estrapolazione delle informazioni un processo alquanto complesso. È stato comunque possibile ipotizzare l'impiego di un grasso animale. L'individuazione di prodotti probabilmente provenienti da un polimero sintetico aggiunto e/o da agenti contaminanti ha in qualche modo alterato i risultati finali che non sono stati del tutto esaustivi.

Il progetto, la cui principale sfida è stata quella di confrontarsi con un argomento poco indagato e di cui esistono pochi precedenti, ha posto il suo fulcro nel tentativo di estrapolare nuove e inedite informazioni utili a ricostruire un'importante testimonianza del passato.

Sebbene il progetto di ricerca non possa considerarsi del tutto concluso, in particolar modo per quanto riguarda l'analisi della frazione organica, il lavoro qui presentato ha fornito un contributo importante in merito alle ricerche legate alla civiltà maya.

L'auspicio è quello di poter gettare, attraverso questo studio, una base di partenza, per approfondire le ricerche e tentare una ricostruzione quanto più dettagliata e veritiera di queste particolari ricette antiche.