



Cristina Corti¹, Barbara Giussani¹, Laura Rampazzi¹,
Cristina Ravedoni², Marcello Marelli³

¹Dipartimento di Scienze Chimiche e Ambientali
Università dell'Insubria, sede di Como

²Museo Archeologico "Paolo Giovio", Como

³CNR-ISTM Milano

cristina.corti@uninsubria.it

I SEGRETI DELLE OSSA PREISTORICHE. METALLI IN TRACCIA E PALEODIETA

ISA 2010

L'indagine di elementi chimici nelle ossa archeologiche può rivelare importanti informazioni sulla vita e la cultura delle antiche popolazioni. Un intero protocollo analitico è stato ottimizzato, allo scopo di determinare la paleodieta di individui vissuti tra il neolitico e l'età del bronzo.

I reperti antichi sono sempre più spesso oggetto di studi interdisciplinari, in cui i chimici possono ricoprire un importante ruolo di collaborazione con gli archeologi. In particolare, i resti umani (ossa e denti) rappresentano un vero e proprio "bioarchivio", in grado di fornire informazioni sulla vita degli individui in questione. Essi mantengono traccia di caratteristiche come l'attività lavorativa svolta, lo status sociale, le malattie e, aspetto su cui ci si è soffermati in questo studio, sul tipo di dieta seguito.

La composizione dell'osso *in vivo* è variabile, ma può essere schematizzata generalmente come 70-80% minerale (principalmente idrossiapatite), 20-30% sostanza organica (soprattutto collagene) ed una proporzione variabile di acqua, intorno al 10% massimo [1]. Normalmente, in parziale sostituzione dell'idrossiapatite, le ossa contengono piccole quanti-

tà di carbonati, citrati, elementi minoritari ed in traccia. Sono proprio queste "impurezze" che consentono studi come quelli sulla paleodieta.

A partire dagli anni Cinquanta, in seguito ai test nucleari, si sono diffusi studi sull'assorbimento di ⁹⁰Sr da parte dello scheletro. Questo ha portato ad una maggiore conoscenza dei meccanismi di sostituzione del calcio nelle ossa ed ha, di fatto, aperto la strada agli studi sulla paleodieta.

In particolare si può affermare che un elemento è utile se:

- ha una riconosciuta relazione con il tipo di dieta;
- non entra nell'organismo per vie diverse da quella alimentare;
- si fissa nell'osso in quantità adeguate per un'accurata misurazione;
- non è soggetto a fenomeni diagenetici (arricchimento, perdita o sostituzione) dovuti alla giacitura *post-mortem*.



Fase di lavaggio dei campioni

In Tabella sono riportati i principali elementi utilizzati per la ricostruzione della paleodieta, con l'indicazione degli alimenti ai quali sono associati e del loro comportamento *post-mortem*.

Tra tutti questi elementi, la nostra attenzione si è soffermata sui due che sono generalmente considerati come i principali, ovvero stronzio e zinco. A questi è stato poi aggiunto anche il piombo, normalmente assente per contatto *in vivo* in ossa di quel periodo, e quindi indicatore di possibile contaminazione *post-mortem*.

Grazie alle caratteristiche chimiche estremamente simili, lo stronzio è in grado di sostituire il calcio in alcuni processi metabolici. Ad esempio, le piante non sono in grado di discriminare tra questi due elementi, quindi la loro proporzione riflette quella dell'ambiente in cui i vegetali crescono [1].

L'intestino dei mammiferi, invece, discrimina a favore del calcio, mentre i reni eliminano più facilmente lo stronzio. In seguito a questi processi, il rapporto Sr/Ca nei tessuti animali (ed in particolare nelle ossa) è più basso rispetto a quello del cibo che hanno assunto: gli erbivori hanno rapporti Sr/Ca inferiori rispetto ai vegetali di cui si sono cibati, mentre i carnivori hanno rapporti ancora più bassi. Gli onnivori, tra cui l'uomo, presentano valori intermedi, che variano a seconda delle quantità di carne e vegetali consumati.

Grazie a queste sue caratteristiche, lo stronzio è un valido indicatore della posizione di un organismo nella catena trofica, anche perché non è generalmente soggetto a diagenesi. Dall'analisi di ossa animali, Lambert *et al.* [2] hanno riportato intervalli di concentrazioni di stronzio compresi tra 400-500 ppm per gli erbivori, che scendono a 150-400 ppm per gli onnivori e, infine, a 100-300 ppm per i carnivori.

Lo zinco proviene principalmente da cibi di origine animale, quali carne, uova e prodotti caseari [1], ma anche da legumi e frutta secca [3]. Esso è largamente utilizzato negli studi sulla paleodieta come *marker* di diete ricche di proteine, anche se il suo metabolismo è molto più complesso rispetto a quello dello stronzio, ed in parte ancora poco

conosciuto. È comunque dimostrato che l'assunzione di fitati, presenti in alcuni tipi di cereali, inibisce l'assorbimento dello zinco [1]; sembra però che la macinazione dei cereali e l'utilizzo di prodotti lievitanti distruggano proprio i fitati e rendano lo zinco nuovamente disponibile per l'assorbimento [3]. Lambert *et al.* [2] hanno indicato valori di concentrazioni per lo zinco che aumentano dagli erbivori (90-150 ppm), agli onnivori (120-220 ppm) fino ai carnivori (175-250 ppm).

Infine, per quanto riguarda il piombo, come già detto, esso è puramente un indicatore di contaminazione *post-mortem*. Proprio per queste sue caratteristiche, tende ad accumularsi in ossa più sensibili all'inquinamento da diagenesi, ovvero quelle ricche di tessuto spugnoso, quali costole e vertebre [4].

Il lavoro qui presentato nasce da una collaborazione tra il nostro gruppo di ricerca ed i Musei Civici di Como e riguarda lo studio di campioni di ossa provenienti da una necropoli preistorica lombarda, con sepolture risalenti ad un periodo compreso tra il neolitico e l'età del bronzo. Allo scopo di determinare la paleodieta di questi individui, è stato ottimizzato un intero protocollo analitico, a partire dalla fase di campionamento fino all'analisi dei dati ottenuti.

Per ogni individuo sono stati prelevati campioni di tibia, femore e costole, in modo da poter effettuare confronti tra le concentrazioni dei metalli nei differenti distretti scheletrici. Tibia e femore sono costituiti essenzialmente da tessuto osseo compatto, quindi meno soggetto a contaminazione *post-mortem*. Le costole, al contrario, presentano un tessuto prevalentemente spugnoso, con una regione corticale molto sottile, e sono più facilmente alterate in seguito alla giacitura nel terreno.

I campioni raccolti sono stati sottoposti ad una laboriosa operazione di pulizia con acqua ultrapura ed acido acetico diluito, anche in bagno a ultrasuoni, allo scopo di minimizzare gli effetti di una possibile contaminazione durante il lungo periodo di sepoltura e le fasi di recupero.

I reperti ossei sono stati poi solubilizzati mediante una digestione acida assistita da microonde, anch'essa ottimizzata nei tempi e nel quanti-

Principali elementi utilizzati nella ricostruzione della paleodieta		
Elemento	Fonti Alimentari	Note
Cu	carni rosse, latticini, pesce, legumi, frattaglie (cervello, fegato), tuorlo d'uovo, molluschi, frutta secca, legumi	piuttosto diagenetico
Zn	carni rosse, latticini, noci, legumi (lenticchie, fave, ceci), crostacei (granchi, gamberi), pesce, semi di zucca, semi di girasole, fagioli, tuorlo d'uovo, avena, orzo	poco suscettibile alla diagenesi
Sr	piante, verdure, cereali, pesce, molluschi	poco suscettibile alla diagenesi
Mn	vegetali, cereali, carne, pesce	diagenetico
Pb		utile per rilevare intossicazioni e contaminazioni <i>post-mortem</i>
Fe	carne, pesce, fagioli, tofu, ceci, uova, legumi, latte, cereali	molto diagenetico
Mg	verdure, cereali, pesce, frutta secca, latte, riso, farina, soia	piuttosto diagenetico
Ba	vegetali, noci, cereali, verdure	piuttosto diagenetico
V	tuberi, bacche, noci, vegetali, carne	piuttosto diagenetico



Fase di campionamento

tativo di reagenti, con lo scopo di ottenere una metodica veloce e che necessiti di poca manipolazione del campione, in modo da ridurre al minimo l'eventualità di contaminazioni esterne.

Stronzio, zinco e piombo sono stati determinati mediante ICP-QMS e particolare attenzione è stata posta nella risoluzione di problemi incontrati durante le analisi. La complessa matrice dei campioni rende, infatti, il segnale strumentale particolarmente instabile.

Una strategia comprendente un'opportuna fase di condizionamento dello strumento e l'utilizzo di uno standard interno per la correzione del segnale stesso ha permesso di migliorare la metodica analitica, aumentando la produttività e, soprattutto, minimizzando la quantità di campione consumata, aspetto fondamentale nell'analisi di materiali legati ai beni culturali.

La metodica ottimizzata è stata validata con lo standard NIST SRM 1486 Bone Meal e successivamente applicata ai campioni di ossa di una parte degli individui della necropoli. I dati ottenuti sono stati sottoposti ad analisi delle componenti principali e, nonostante si tratti di risultati su un gruppo ancora limitato di campioni, hanno mostrato aspetti interessanti.

Le ipotesi degli archeologi riguardo alla suddivisione degli individui nelle tre differenti epoche (neolitico, eneolitico ed età del bronzo), formulate sulla base delle caratteristiche della sepoltura, hanno trovato riscontro anche nei risultati dell'analisi chimica. Non è possibile defini-

re in senso assoluto il tipo di dieta seguito, in quanto sarebbe necessario trovare valori di riferimento, per esempio analizzando erbivori coevi e provenienti dallo stesso sito. È però possibile formulare considerazioni relative, ovvero osservare come il tipo di alimentazione sia cambiato nel corso del tempo, a seguito per esempio del cambiamento dell'economia della popolazione della necropoli analizzata.

Altro aspetto interessante è la conferma dei dati ritrovati in letteratura su una maggiore sensibilità delle costole, costituite da tessuto spugnoso, alla contaminazione *post-mortem*. Anche nelle nostre analisi si è evidenziato come queste presentino concentrazioni di piombo significativamente differenti da tibie e femori.

In conclusione, è stata messa a punto una metodica adatta all'analisi di ossa archeologiche che si è rivelata essere semplice e veloce e che, soprattutto, richiede l'utilizzo di poco campione. Proprio per questo motivo, può essere applicata anche nei frequenti casi in cui l'esiguità dei reperti ritrovati richiede che ne vengano analizzate al massimo poche decine di milligrammi.

Attualmente, è in corso l'analisi dei campioni rimanenti, per arrivare ad avere un quadro completo di tutti i 22 individui rinvenuti nella necropoli.



Campione prelevato

Bibliografia

[1] L.L. Klepinger, *Annu. Rev. Anthropol.*, 1984, **13**, 75.

[2] J.B. Lambert *et al.*, *Accounts Chem. Res.*, 1984, **17**(9), 298.

[3] J. Edward *et al.*, *J. Field Archaeol.*, 1984, **11**(1), 37.

[4] M.L. Carvalho, A.F. Marques, *X-Ray Spectrom.*, 2008, **37**, 32.

ABSTRACT

Secrets of Prehistoric Bones. Trace Metals and Paleodiet

Studies about trace metals in archaeological bones can reveal relevant information about life and culture of ancient populations. A whole analytical protocol was optimized, from the sampling to the data treatment, in order to study the paleodiet of individuals who lived between Neolithic and Bronze Age. Strontium, zinc and lead were determined by ICP-QMS and the results were processed by principal component analysis.