

COMPOSIZIONE E PROVENIENZA DEL BITUME PRESENTE SU ALCUNI FRAMMENTI CERAMICI RINVENUTI A ROCA

Giuseppe Egidio De Benedetto, Daniela Fico*, Antonio Pennetta*, Riccardo Guglielmino**

* Università del Salento - Lecce, Italia; *giuseppe.debenedetto@unisalento.it; daniela.fico@unisalento.it; antonio.pennetta@unisalento.it; riccardo.guglielmino@unisalento.it.*

Abstract

Some ceramic samples from different Bronze Age layers of Roca (Lecce) and containing traces of bitumen have been studied to identify the nature and origin of the organic substance. Gas chromatography coupled to both single and triple quadrupole mass spectrometry was used to determine the chemical composition of the bitumen.

In addition, bitumens coming from different areas of the central Mediterranean sea have been analyzed as reference samples to study the provenance, through geochemical analysis techniques. The results obtained will be reported in the work.

Alcuni campioni di ceramica provenienti da differenti strati dell'età del Bronzo di Roca (Lecce) e contenenti tracce di bitume sono stati studiati per identificare la natura e l'origine della sostanza organica. Per determinare la composizione chimica del bitume è stata utilizzata la gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa sia a singolo che a triplo quadrupolo. Inoltre bitumi provenienti da diverse aree del Mediterraneo centrale sono stati analizzati come potenziali campioni di riferimento per valutare l'origine geografica del bitume archeologico utilizzando tecniche di analisi geochimica. Il lavoro presentato di seguito riporterà i risultati ottenuti.

Keywords

Bitumen, GC-MS, Biomarkers, Bronze Age, Provenance.

Bitume, GC-MS, Biomarcatori, Età del Bronzo, Provenienza.

1. Introduzione

1.1 Il bitume e le testimonianze del suo uso a Roca

Conosciuto e sfruttato nel Vicino Oriente sin dal Paleolitico Medio (70.000 BP)¹, il bitume conobbe nell'antichità una sorprendente molteplicità d'impieghi, soprattutto presso le popolazioni dell'Egitto, della Palestina, della Siria e della Mesopotamia, dove si concentrano le più remote testimonianze archeologiche ed epigrafiche. Oltre che come adesivo universale, fu usato come impermeabilizzante e protettivo su molti materiali e in numerosi campi, compreso il calafataggio delle imbarcazioni, come malta e

materiale da costruzione nell'edilizia, come rivestimento stradale, come vernice, come combustibile per l'illuminazione, come materia prima (da sola o in composizione con altre) per foggare statue e svariati manufatti, compresi le anime e i supporti usati nella lavorazione dei metalli laminati, come ingrediente fondamentale nell'imbalsamazione dei cadaveri, come rivestimento delle ossa umane in speciali pratiche funerarie, come rimedio per sanare innumerevoli malattie umane, animali e vegetali, come elemento apotropaico utilizzato nei rituali magici, come strumento (reso bollente) di punizione e tortura, come arma incendiaria in guerra².

¹ Boëda *et Al.* 1996; 2008 e bibliografia citata; bitume usato come adesivo per il fissaggio di strumenti litici su supporti lignei o di materia dura animale. Sempre al Paleolitico Medio, ma a un orizzonte più recente, è da riferire un'analoga testimonianza offerta dai rinvenimenti effettuati in una grotta dei Carpazi meridionali; Cârciumaru *et Al.* 2012.

² Forbes 1936; Hammond 1959; Cauvin 1973; Marschner, Wright 1978; Wright *et Al.* 1978; Ilan *et Al.* 1984; Connan *et Al.* 1992; Nissenbaum 1992; Connan, Ourisson 1993; Forbes 1993; Rollefson *et Al.* 1998; Connan 1999; Moorey 1999; Hollander, Schwartz 2000; Serpico, White 2000; Harrell, Lewan 2002; Bonogofsky 2003; 2004; Connan *et Al.* 2006; Bianchini 2010, 31 e bibliografia citata; Connan, Van de Velde 2010; Clark *et Al.* 2013; Nissenbaum, Buckley 2013.

Questa rassegna degli impieghi documentati in antico, per quanto incompleta, illustra a sufficienza la grande utilità e l'estrema versatilità del bitume; per comprenderne appieno il valore economico, sotto certi aspetti confrontabile con quello del petrolio nel mondo contemporaneo, basti pensare che era considerato alla stregua di un dono divino e ritenuto tanto prezioso da suscitare, già nella prima metà del II millennio a.C., contenziosi tra sovrani per il controllo dei suoi giacimenti, fino a scatenare veri e propri conflitti bellici³.

A fronte della dovizia delle testimonianze offerte dal Vicino Oriente, l'Italia dell'età del Bronzo mostra un quadro desolatamente scarso di attestazioni, che si riflette nell'esiguità di studi specifici nella letteratura archeologica. In questo contesto, Roca sembra invece distinguersi per la relativa abbondanza dei ritrovamenti, che si distribuiscono con continuità in tutti i livelli di occupazione dell'insediamento protostorico, in un arco cronologico compreso tra il Bronzo medio e il Primo Ferro. L'utilizzazione del bitume risulta al momento limitata agli interventi sul vasellame di terracotta, dov'era adoperato sia per il restauro sia per l'impermeabilizzazione. Le testimonianze più comuni sono costituite da spalmature più o meno spesse visibili sulle pareti e sulle fratture dei manufatti ceramici; da segnalare anche il rinvenimento di un piccolo pane a forma di parallelepipedo e di numerosi grumi e frammenti⁴. Benché manchino riscontri archeologici, non si può escludere che la sostanza fosse usata anche per altri scopi.

1.2 Note sulla circolazione del bitume

Nel corso dell'età del Bronzo la fioritura di numerosi centri costieri su entrambe le sponde della Puglia, favorita dalla posizione strategica della regione e dalla presenza di approdi naturali, evidenzia l'importanza delle attività legate alla

navigazione marittima per le economie locali. Se si eccettua uno dei rinvenimenti più antichi, vale a dire il caso del bitume impiegato per l'immanicatura di una punta gravettiana da Grotta delle Veneri risalente a circa 24.000 anni fa⁵, negli insediamenti interni non è stata finora riscontrata la presenza di bitume. Di contro, diverse testimonianze dell'uso di questa sostanza sono documentate in alcuni abitati costieri: Scoglio del Tonno (Taranto), Coppa Nevigata (Foggia), Monopoli (Bari), Torre Santa Sabina e Punta Le Terrare (Brindisi), Otranto, Le Pzze di Ugento e Roca (Lecce)⁶.

Nel presente studio, tracce di bitume conservatesi su reperti ceramici provenienti da differenti strati dell'insediamento protostorico di Roca sono state studiate per ottenere informazioni sulla natura e sull'origine della sostanza organica. Per determinare la composizione chimica del bitume è stata utilizzata la gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa sia a singolo (GC-MS) che a triplo quadrupolo (GC-MSMS). Inoltre bitumi provenienti da diverse aree, Majella, Ragusa e Val d'Agri in Italia, Selenizza in Albania e Zante in Grecia sono stati analizzati come potenziali campioni di riferimento per valutare l'origine geografica del bitume archeologico, utilizzando tecniche di analisi geochemica (EA-C-IRMS).

2. Materiali e metodi

2.1 Campionamento

Cinque campioni di ceramica provenienti da differenti livelli di occupazione dell'abitato protostorico di Roca sono stati selezionati per l'analisi del bitume (fig. 1) sulla base dell'aspetto macroscopico. In tab. 1 è riportata una breve descrizione. La grande maggioranza dei frammenti mostrava sottili strati di materia organica nera (OM) aderenti alla superficie esterna e/o interna. Gli strati sono stati prelevati delicatamente raschiandoli con un bisturi, cercando di evitare il campionamento della ceramica. In generale, sono stati recuperati 1-20 mg di polvere per l'analisi. Come detto, per identificare la provenienza del bitume archeologico, sono stati analizzati alcuni campioni

Per quanto concerne l'uso terapeutico del bitume, preziose informazioni si ricavano anche dalle fonti greche e latine, soprattutto dalla letteratura medica, dove la sostanza viene descritta come una sorta di panacea universale, che da sola o come componente di vari preparati veniva utilizzata per curare la lebbra, l'impetigine, la scabbia, la prurigine, l'anasarca, la tosse cronica, la gotta, la lombalgia, i reumatismi, il mal di denti, la dissenteria, la cataratta, il leucoma, la congestione uterina, le febbri quartane e innumerevoli altre patologie.

³ Connan 1999, 41; Babbì 2005, 478, n. 9.

⁴ Guglielmino 2012.

⁵ Pennetta *et Al.* 2020b.

⁶ Guglielmino 2012 e bibliografia citata; Faraco *et Al.* 2016 e bibliografia citata.

di bitume naturale provenienti da diverse aree, Majella, Ragusa e Val d'Agri in Italia, Selenizza in Albania e Zante in Grecia. Le informazioni relative a questi campioni sono riportate in tab. 2.

2.2 Preparazione dei campioni

Sia i campioni archeologici che quelli geologici sono stati studiati utilizzando le stesse procedure per consentire un confronto diretto. In sintesi, il materiale organico è stato estratto dal campione con diclorometano (DCM) e portato a secco. Il residuo solido è stato frazionato utilizzando pentano. La fase organica conteneva i malteni (solubili), mentre il residuo insolubile costituiva la frazione degli asfalteni. Le due frazioni venivano separate mediante centrifugazione per 5 minuti (2000 rpm). Il precipitato è stato lavato almeno 3 volte con pentano fresco e pesato. La soluzione di pentano deasfaltato, dopo concentrazione, è stata caricata su una colonna di allumina (Sigma-Aldrich) e eluita prima con pentano, successivamente con una miscela pentano/DCM, 70/30 ed infine con una miscela diclorometano/metanolo (DCM/MeOH) ottenendo così rispettivamente le tre frazioni: satura, aromatica e polare⁷. Dopo il frazionamento e la rimozione del solvente, la frazione idrocarburica satura è stata sciolta in esano per l'analisi.

2.3 Caratterizzazione della frazione satura mediante GC-MS e GC-MSMS

La frazione satura è stata caratterizzata mediante GC-MS e GC-MSMS. Il sistema GC-MS impiegato è costituito da un gascromatografo Agilent 6890N accoppiato ad uno spettrometro di massa a singolo quadrupolo Agilent 5973inert (Agilent Technologies, Italia) dotato di iniettore *split/splitless* ed una colonna DB1-HT (60 m, id 0,25 mm, spessore del film 0,25 μ m) con il seguente programma di temperatura: 40 °C (2 min), incremento di 20 °C/min fino a 200 °C e di 2 °C/min. fino a 310 °C (35 min). È stato impiegato come gas di trasporto He avente purezza 99,9995% e flusso di 1,5 mL/min costante. Si è operato in modalità *splitless* ed iniettando 1 μ L di campione. I parametri del rivelatore di massa sono stati impostati nel seguente modo: temperatura della *transfer line* 300 °C, temperatura della sorgente 250 °C, temperatura

del quadrupolo 150 °C, *solvent delay* 4 minuti. Il rivelatore di massa è stato impostato in modalità *full-scan*, effettuando scansioni degli ioni da m/z 50 a 550 amu e in modalità SIM per gli ioni aventi

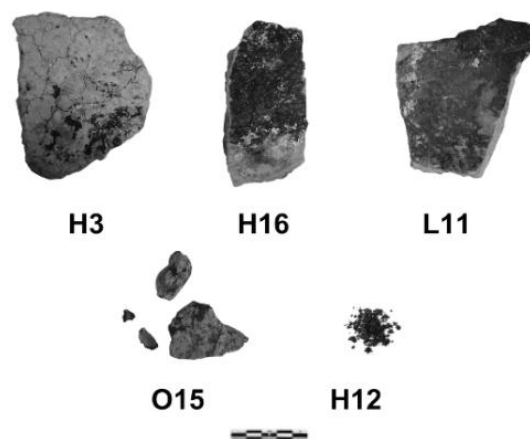


Fig. 1: Immagine dei campioni archeologici analizzati

i seguenti rapporti massa/carica: 177, 183, 191, 205, 217, 218, 221, 231, 259. La ionizzazione ad impatto elettronico è stata operata con energia di 70 eV.

Le analisi GC-MSMS sono state effettuate mediante un gascromatografo Bruker SCION-456 equipaggiato di autocampionatore PAL ed accoppiato uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo Bruker SCION TQ. La separazione cromatografica è avvenuta su una colonna DB-1 (60 m, id 0,25 mm, spessore del film 0,25 μ m). Il campione (1.0 μ L) era iniettato in modalità *splitless* ad una temperatura di 260 °C. Il programma di temperatura utilizzato era: 50 °C (2 min) incremento fino a 150 °C con velocità di 20 °C/min, poi fino a 312 °C (15 min) a 1.5 °C/min. Il gas di trasporto utilizzato era elio di purezza 99,9995 % con un flusso di 1,2 mL/min. La frammentazione è stata effettuata applicando un'energia di 10 eV e Argon a 1,2 mbar.

2.4 Determinazione del rapporto isotopico

Per la determinazione dei rapporti isotopici $\delta^{13}\text{C}$ degli asfalteni è stato impiegato uno spettrometro di massa per isotopi stabili Iso Prime 100 (IsoPrime Ltd., Cheadle Hulme, UK) accoppiato ad un analizzatore elementare per N, C, S (Vario Pyro Cube; Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Germany). Il campione sottoposto a prova era di circa 0,3 mg. Le temperature dei tubi di combustione e

⁷ Cortes et Al. 2010.

riduzione erano impostate rispettivamente a 1020 °C e 850 °C. È stato impiegato come gas di trasporto He avente purezza 99,9995 % e flusso di 230 mL/min costante, mentre il gas comburente O₂ con un flusso di 35 mL/min. La CO₂ prodotta dal campione era diluita opportunamente per produrre un segnale confrontabile con quello prodotto dalla CO₂ di riferimento a 5 bar. Il rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ era calcolato relativamente a Pee Dee Belemnite (PDB) come media di tre misure e utilizzando il polietilene IAEA-CH-7 (-32,151 ‰VPDB) e il glucosio Sigma Aldrich BCR657 (-10,76 ‰VPDB).

3. Risultati e discussioni

3.1 Proprietà

I campioni archeologici disponibili erano solo 5 come riportato in tab. 1. Da ogni campione è stato possibile asportare solo pochi milligrammi di presunto bitume, non più di 20 mg, e solo i campioni H12, H3, O15 e L11 hanno dato un rapporto segnale/rumore per opani e sterani in modalità MS-MS sufficiente per la descrizione del campione da un punto di vista geochimico. L'altro campione (H16) ha prodotto cromatogrammi e spettri di massa con rapporto segnale/rumore molto basso sia per sterani che per opani, così è descritto solo brevemente. L'OM estraibile nei campioni archeologici variava da 36 a 83 % in peso con una media del 62 % in peso. Una miscela con circa il 20% di bitume è lavorabile a 180-200 °C⁸, quindi per le miscele archeologiche è ipotizzabile una temperatura di lavorazione più bassa. In particolare, L11 e H12 contenenti rispettivamente una percentuale in peso di bitume pari al 79 e 83 %, rispettivamente, in base al loro aspetto macroscopico e alla ricchezza in materia organica (OM) estraibile sono bitume quasi puro. Gli altri campioni con gli importi più bassi di bitume sono miscele con materia minerale poiché, ad un attento esame microscopico, non sono stati identificati residui vegetali. La maggior parte delle miscele bituminose contengono materia minerale, come comunemente osservato nella maggior parte dei campioni archeologici⁹, ed in H16, H3 e O15 una parte della materia minerale viene da frammenti ceramici asportati insieme alla miscela

bituminosa. La materia organica estraibile dei campioni geologici (tab. 2) varia dal 14 al 99 % e mostra un apprezzabile grado di diversità sia nella Majella, che a Selenizza e Zante. Il campione ragusano ha mostrato il più basso valore di materia organica estraibile (14 %) confermando che si tratta più di un'asfaltite che di un bitume vero e proprio. La materia organica estratta in diclorometano, che costituisce il bitume propriamente detto, è stata frazionata in asfalteni, malteni e resine. Il confronto della distribuzione delle diverse frazioni (tab. 3, fig. 2) mostra una grande variabilità sia dei campioni geologici che di quelli archeologici: il dilavamento operato dall'acqua nel tempo, l'evaporazione, la biodegradazione e l'ossidazione abiotica che hanno interessato il bitume prima dell'estrazione così come durante la loro vita¹⁰ non permette una classificazione chiara sulla base di questi semplici parametri.

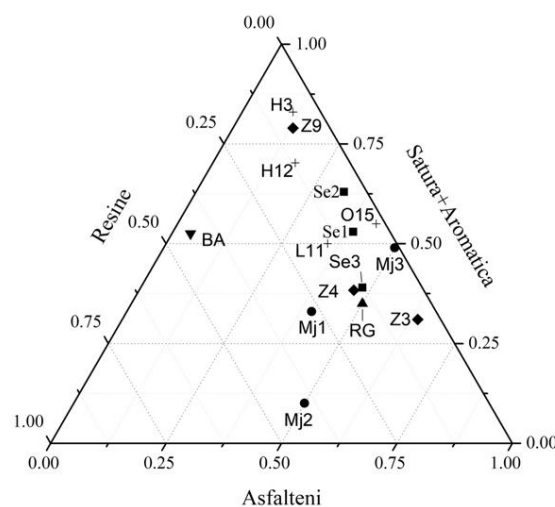


Fig. 2: Diagramma ternario che mostra la grande variabilità composizionale dei bitumi, sia archeologici che geologici.

3.2 Composizione isotopica

Connan e Deschesne hanno dimostrato che il rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ degli asfalteni fornisce un parametro genetico affidabile in quanto è altamente caratteristico della roccia madre del petrolio e quindi è caratteristico della fonte di bitume¹¹. I dati isotopici (tab. 3, fig. 3) mostrano

⁸ Giavarini 2011; Forbes 1993.

⁹ Connan *et al.* 2013.

¹⁰ Charrié-Duhaut *et al.* 2000; Peters *et al.* 2005.

¹¹ Connan, Deschesne 1996.

che i campioni archeologici sono raggruppati intorno ad un valore medio di 29.2 ppm, mentre i campioni geologici sono distribuiti in una gamma più ampia di valori: le differenze non forniscono una sicura evidenza dell'origine del bitume, anche se i campioni provenienti da Roca sembrano più legati ai bitumi albanesi di Selenizza che a quelli della Majella; tuttavia è possibile escludere che i campioni archeologici possano provenire dagli affioramenti dell'isola greca di Zante o da quelli lucani di Tramutola.

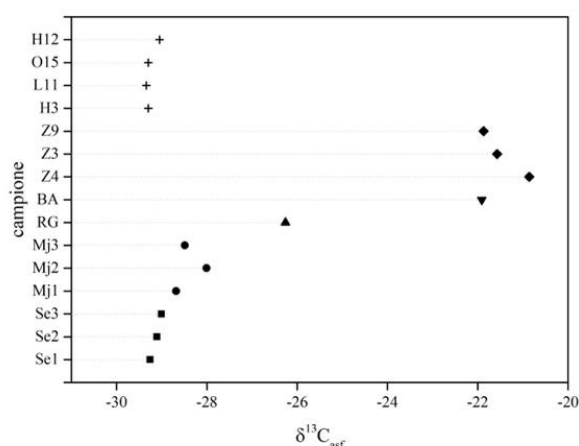


Fig. 3: Plot del rapporto isotopico degli asfalteni in tutti i campioni analizzati.

3.3 Biomarcatori chimici: terpani e sterani

La valutazione dell'origine del bitume è stata effettuata usando gli strumenti molecolari, in particolare la distribuzione di sterani e terpani, che sono utili per la deduzione dei modelli genetici e, quindi, per evidenziare le fonti di bitume¹²: i dati sono stati ottenuti principalmente da GC-MSMS utilizzando le transizioni $M + \cdot \rightarrow 217$ per gli sterani e $M + \cdot \rightarrow 191$ per gli opani. Sulla base della distribuzione degli idrocarburi saturi aventi più di 15 atomi di carbonio C_{15+} , tutti i campioni archeologici e geologici sono biodegradati, dal livello 5 in su sulla scala di Peters e Moldowan¹³. La fig. 4 mostra un tipico gascromatogramma della frazione satura nei bitumi provenienti dai siti archeologici (in figura è mostrato il cromatogramma del campione H12 come esempio). Si noti la presenza di due picchi dovuti a materia non risolta (UCM, miscela

complessa non risolta) e l'assenza di n-alcani e isoprenoidi aciclici (fitano e pristano). Tuttavia i marcatori biologici usualmente utilizzati come i terpani e gli sterani si sono conservati con limitata alterazione e non sono stati identificati i 25-noropani, prodotti di degradazione caratteristici degli opani¹⁴.

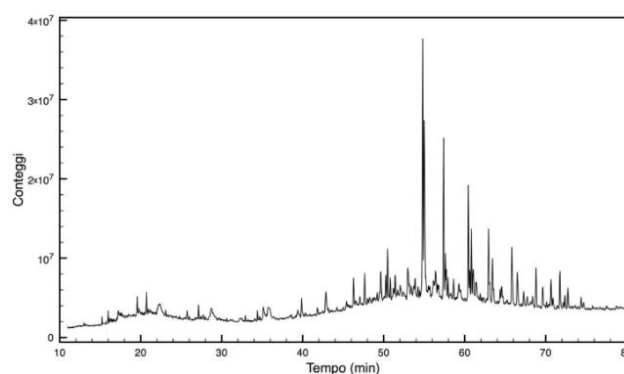


Fig. 4: Gascromatogramma del campione H12. Si notino i due larghi picchi con massimo rispettivamente a 20 e 55 minuti circa dovuti a materia organica non risolta.

3.3.1 Opani

Gli opani hanno origine da lipidi di membrana di batteri (procarioti)¹⁵ e sono abbondanti in tutti i campioni archeologici. Il cromatogramma estratto (m/z 191) del campione H12 riportato in fig. 4 mostra le distribuzioni tipiche di terpani nei campioni archeologici che includono una bassa percentuale di triterpani triciclici e tetraciclici rispetto a quelli pentaciclici. Gli opani sono stati quantificati utilizzando la gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa a triplo quadrupolo (GC-MSMS) al fine di evitare errori da coeluzione: la loro distribuzione è stata misurata per ogni campione e la fig. 5 mostra il gascromatogramma degli opani da C_{27} a C_{35} del campione H12 in cui sono stati etichettati tutti i picchi usati per le correlazioni del bitume. Una caratteristica comune di tutti i campioni è l'alto rapporto H_{29}/H_{30} e la diminuzione iperbolica dell'abbondanza degli omoopani da C_{30} a C_{35} con il numero di atomi di carbonio crescente. La maturazione e la biodegradazione possono alterare queste distribuzioni, cionondimeno tali profili rimangono utili per la correlazione.

¹² Peters *et al.* 2005; Peters, Moldowan 1993; Connan *et al.* 2004.

¹³ Peters, Moldowan 1991.

¹⁴ Peters, Moldowan 1991.

¹⁵ Peters, Moldowan 1993.

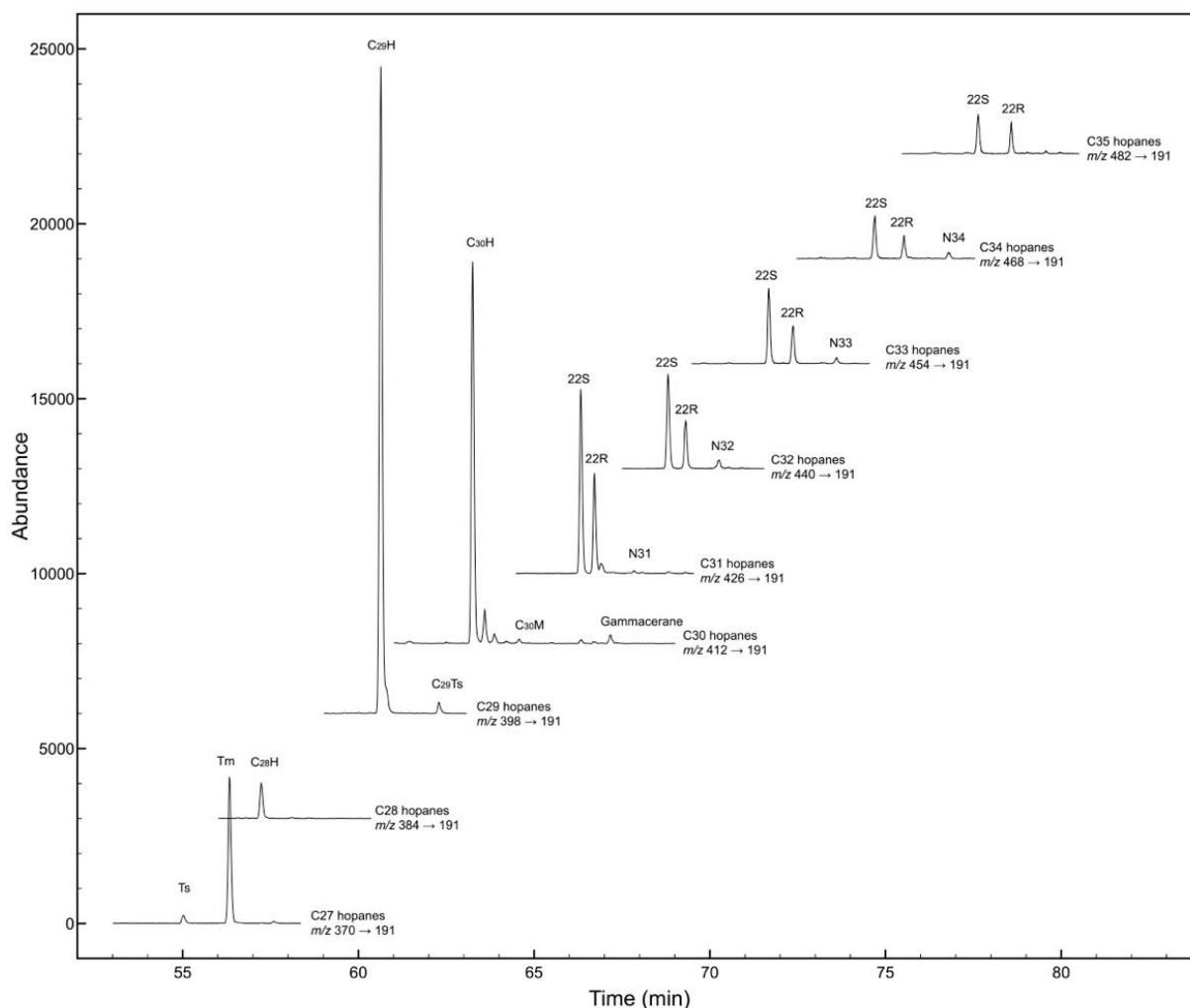


Fig. 5: Grafico riportante i cromatogrammi relativi alle transizioni acquisite per il calcolo dei biomarcatori utili per lo studio della provenienza dei bitumi.

Tutti i campioni archeologici possiedono una distribuzione simile fra di loro e a quella dei campioni 1 e 2 di Selenizza.

3.3.2 Gammacerano

Il gammacerano è un indicatore di materia organica depositata sotto una colonna d'acqua stratificata, comunemente associata con elevata salinità¹⁶. I bitumi della Majella hanno un elevato indice di Gammacerano, mentre i campioni archeologici analogamente ai campioni albanesi, lucani e greci mostrano valori sensibilmente inferiori di tale indice. L'indice di gammacerano, esclude che i campioni di Roca possano venire dagli Abruzzi come pure dal sito di Treblova in Albania (Se3).

3.3.3 Sterani

Nei campioni archeologici è stata osservata la presenza sia di sterani regolari che di diasterani. La distribuzione degli sterani regolari mostra, inoltre, una marcata predominanza di sterani C₂₉ e proporzioni inferiori di sterani C₂₈ e C₂₇ (fig. 6). I composti C₂₉ indicano generalmente un più alto *input* di vegetali terrestri, mentre gli sterani C₂₇ sono indicativi di presenza di materia organica marina¹⁷. Ad esempio Mj1 e Mj3 hanno sterani C₂₇ > C₂₉ > C₂₈ (fig. 6), risultato indicativo di un *input* marino alla roccia madre¹⁸.

Nel caso dei campioni di Selenizza, la tendenza degli sterani regolari è C₂₉ >> C₂₇ ≥ C₂₈ per entrambi i bitumi Se1 e Se2. Gli sterani C₂₉

¹⁶ Grice *et Al.* 1998; Jiamo *et Al.* 1990.

¹⁷ Moldowan *et Al.* 1990.

¹⁸ Huang, Meinschein 1979.

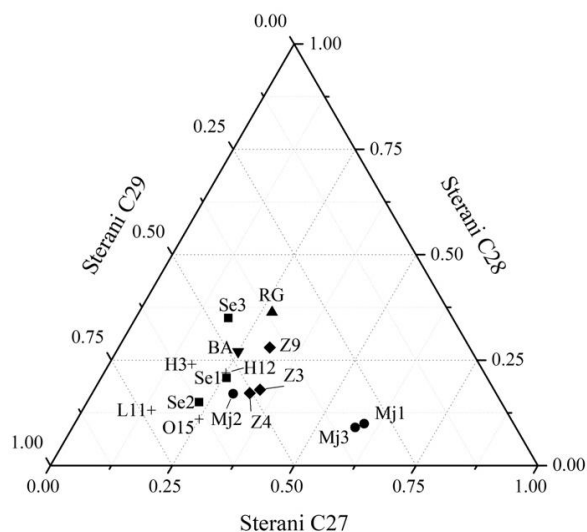


Fig. 6: Diagramma ternario in cui sono riportate le percentuali relative degli sterani a 27, 28 e 29 atomi di carbonio. I primi sono maggiori nei bitumi di origine marina (ad esempio algale), gli ultimi sono marcatori dei bitumi originatisi soprattutto da materia organica di origine terrestre (ad esempio angiosperme), mentre gli sterani a 28 atomi di carbonio sono predominanti nei bitumi di origine lacustre.

infatti, sono intorno al 58 %, i C_{27} intorno al 24 % e quelli C_{28} intorno al 18 %: questo profilo e la presenza di sterani C_{30} suggeriscono la presenza di *input* di materia organica sia marina che terrestre. Il bitume da Treblova (Se3) è molto più biodegradato e non è possibile ipotizzare neanche con approssimazione il tipo di *input* alla roccia madre. Per quanto nel presente caso l'uso degli sterani come biomarcatori dell'origine della materia organica può essere improprio a causa della biodegradazione osservata nei campioni, il diagramma ternario è utile stabilire una correlazione fra i campioni: la fig. 6 suggerisce chiaramente che il bitume nei campioni di Roca ha composizione simile a quella osservata per i campioni geologici albanesi, poiché formano un *cluster* intorno a Se1 e Se2.

I diasterani sono biomarcatori comunemente presenti nei petroli e bitumi di rocce sedimentarie terrigene. Una bassa abbondanza di diasterani suggerisce una roccia madre povera di ossigeno, povera di argilla, e/o di tipo carbonatico¹⁹: per questa ragione il rapporto diasterani/sterani è utilizzato per distinguere il petrolio da roccia madre carbonatica da quello di roccia madre argillosa, clastica. La tab. 3 riporta anche i rapporti diasterani/sterani che variano da 0.22 a

0.82 nei bitumi archeologici. I campioni di Roccamorice (Majella, Mj1 a Mj3) sono caratterizzati dalla quasi completa mancanza di diasterani, che implica generazione da rocce madre contenente quantità trascurabili di minerali argillosi. I rapporti diasterani/sterani dei bitumi Se3 e RG (superiori a 5) derivano dalla pesante biodegradazione²⁰ in quanto i diasterani sono più stabili degli sterani regolari. Considerando che Se1 e Se2 hanno diasterani/sterani rapporto di circa 0.4 anche questi biomarcatori confermano la provenienza albanese dei campioni archeologici ritrovati a Roca.

L'osservazione dei grafici e dei relativi dati riportati nella tab. 3 permette di trarre alcune conclusioni: (1) i residui di tutti i campioni di Roca, tranne H16, sono di tipo bituminoso e si correlano tra loro e con i campioni geologici di Selenizza. Le più marcate differenze sono nella notevole quantità di Gammacerane e nella quasi assenza di diasterani nei campioni di Roccamorice. (2) La biodegradazione è parzialmente responsabile dello spostamento del campione Se3 dal gruppo comprendente i campioni archeologici, poiché Ts/Tm ($18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneohopane/ $17\alpha(H)-22,29,30$ -trisorhopane) è leggermente più alto, probabilmente a causa di un'incipiente biodegradazione di Tm, è più sensibile alla biodegradazione di Ts²¹ (Peters et al. 2005), analogamente a quanto accade per il gammacerano, più resistente alla biodegradazione rispetto agli $\alpha\beta$ -opani C_{30} (Peters et al. 2005). (3) La distribuzione dei triterpani conferma che la provenienza del bitume ritrovato a Roca è albanese ed in particolare di Selenizza.

4. Conclusioni

Nel lavoro sono presentati i risultati di un'indagine molecolare ed isotopica sui materiali geologici ed archeologici contenenti bitume. Le analisi GC-MSMS e EA-C-IRMS dopo frazionamento dei campioni, ci hanno permesso di confermare che alcuni dei residui organici presenti su reperti provenienti dagli scavi di Roca fossero di natura bituminosa. Diversi campioni

¹⁹ Peters, Moldowan 1993.

²⁰ Seifert, Moldowan 1979.

²¹ Peters et Al. 2005.

geologici italiani (Majella, Tramutola, Ragusa), greci (Zante) ed albanesi (Selenizza), alcuni dei quali noti per essere stati sfruttati sin dal Neolitico, sono stati per la prima volta caratterizzati utilizzando un approccio chimico per determinare i loro *pattern* molecolari specifici. Il confronto dei biomarcatori ha permesso di determinare la provenienza dei bitumi estratti da reperti archeologici di Roca. In particolare, i dati qui presentati forniscono un supporto documentale al commercio di bitume grezzo attraverso il Mare Adriatico da Selenizza fino in Puglia, durante l'età del Bronzo²².

Da un punto di vista storico-archeologico, pertanto, i risultati delle analisi condotte sui campioni di bitume di Roca concordano con quelli delle analisi recentemente eseguite su campioni provenienti da Monopoli e Torre S. Sabina²³, arricchendo il quadro delle nostre conoscenze sulla rete delle rotte commerciali a medio e lungo raggio che nell'età del Bronzo collegavano la Puglia alle regioni transadriatiche. In assoluto i dati non sorprendono, anzi suffragano l'ipotesi che, in alternativa a una possibile provenienza da Zante²⁴, era stata avanzata già dopo i primi ritrovamenti sulla base di varie considerazioni, non ultime la contiguità geografica con l'Albania e la scarsissima circolazione, in termini spaziali e cronologici, finora documentata per il bitume estratto dalle asfaltiti del Gran Sasso e della Majella²⁵.

Lo sfruttamento del bitume del distretto di Selenizza nella bassa valle della Voiussa è attestato sin dalla preistoria²⁶ e la sua rinomanza nell'antichità è ben documentata dalle numerose fonti letterarie greche e latine che ne esaltano la purezza e descrivono la meraviglia suscitata dal fuoco perenne che, alimentato da questa sostanza, ardeva in un oracolo nel territorio di Apollonia e fungeva da strumento di vaticinio; l'ubicazione di quest'oracolo è incerta, ma vari autori lo associano proprio a Selenizza²⁷.

Per una più puntuale ricostruzione del quadro dei rapporti che consentirono l'importazione del bitume albanese in Puglia nell'età del Bronzo sarebbe utile chiarire se questa possa essersi attuata nell'ambito di scambi diretti oppure mediati da navigatori e mercanti egei. Allo stato attuale delle conoscenze e alla luce delle testimonianze della cultura materiale, l'ipotesi di una mediazione di vettori micenei sembrerebbe più verisimile, benché il problema rimanga sostanzialmente aperto e la comprensione del fenomeno sia resa ardua dall'assoluta esiguità dei siti di quest'epoca in cui l'identificazione del bitume sia stata suffragata da analisi chimiche, tanto in Italia, quanto nell'Egeo e nella stessa Albania²⁸.

A giudicare dall'edito, nel panorama italiano Roca sembra senz'altro offrire la serie più ricca di attestazioni, che mostrano una frequenza maggiore nella fase immediatamente precedente alla distruzione del Bronzo medio 3, collocabile tra la seconda metà del XV e i primi decenni del XIV sec. a.C.²⁹. Per questo orizzonte cronologico i materiali riportati alla luce documentano l'esistenza di contatti con varie regioni dell'Egeo e la probabile presenza di un piccolo nucleo di immigrati egei nell'abitato³⁰; di contro, mancano prove di rapporti diretti con l'Albania.

Anche nel resto della regione gli indizi sono abbastanza labili³¹. La testimonianza in assoluto più interessante e problematica, talora citata a favore dell'esistenza di relazioni con l'Albania, è costituita dal tumulo sepolcrale di Torre S. Sabina, una testimonianza unica nel contesto italiano riportata alla luce da Lo Porto nel 1958³². Tuttavia, l'origine dei modelli cui si ispirerebbe il monumento è stata oggetto di tesi dissonanti, vista l'ampia diffusione geografica di questo tipo tombale e anche la sua cronologia è stata a lungo dibattuta, benché una datazione al XIV sec. a.C. sembri ormai accettata da tutti³³. Ovviamente non può essere questa la sede per affrontare nei dettagli i problemi legati a questa scoperta; basti

²² Bitume proveniente da Selenizza è stato anche identificato in alcuni campioni rinvenuti nella Grotta dei Cervi a Porto Badisco, risalenti al V millennio a.C. (Pennetta *et Al.* 2020).

²³ Faraco *et Al.* 2016.

²⁴ Sgouritsa 2005, 521-522, sul possibile sfruttamento dei giacimenti dell'isola nella tarda età del Bronzo.

²⁵ Zamagni 2003, 241-242.

²⁶ Hammond 1976, 192.

²⁷ Cabanes *et Al.* 1994; Babbi 2005, 480, n. 21; Morris 2006, 95-97; Stocker 2009, 56, n. 192; Papadopoulos 2010, 240, n. 46.

²⁸ Guglielmino 2012 e bibliografia citata. Per la Grecia continentale le più antiche testimonianze sembrerebbero offerte da alcuni insediamenti macedoni del Tardo Neolitico, in cui il bitume veniva usato per decorare la ceramica (Tsirtsoni 2000; Youni 2001).

²⁹ Scarano 2012.

³⁰ Guglielmino 2014.

³¹ Orlando 2002, 219.

³² Lo Porto 1963.

³³ Onnis 2011 e bibliografia citata.

ricordare che gli unici oggetti esotici del tumulo (alcuni vasi e un coltello di bronzo con codolo piatto rinvenuti nella tomba 12) sono inconfondibilmente egei³⁴ e che nella Grecia micenea la tradizione dei tumuli funerari con caratteristiche strutturali simili perdura fino alla piena età palaziale, benché abbia origine molti secoli prima³⁵.

Quanto all'esistenza di rapporti culturali e commerciali tra il mondo egeo e l'Albania nel II

millennio a.C., che naturalmente dovettero fruire anche delle direttrici di traffico terrestre, la loro intensità è ben documentata a partire da una fase matura del Medio Elladico, soprattutto da manufatti metallici³⁶. Alcuni studiosi individuano proprio nel bitume una delle materie prime che indussero i Micenei a frequentare le coste adriatiche della penisola balcanica³⁷; sicuramente ebbe un ruolo economico importante nella colonizzazione corinzia di età arcaica³⁸.

³⁴ Bettelli, Levi 2010, 335-336.

³⁵ Treuil *et Al.* 1989, 482, n. 11. Sui problemi concernenti l'origine, la diffusione geografica, la variegata tipologia e l'uso dei tumuli funerari nell'area adriatica, in Italia meridionale e nella Grecia occidentale nel III millennio a.C. esiste una vasta letteratura. Il dibattito scientifico su questi temi ha avuto interessanti sviluppi negli ultimi anni; cfr., in particolare, Forenbaher 2023 e bibliografia citata.

³⁶ Moschos 2009, 382, n. 163 e bibliografia citata; Bunguri 2017 e bibliografia citata. Per i rapporti in epoca più antica: Galaty *et Al.* 2014 e bibliografia citata.

³⁷ Cultraro 2006, 238-239.

³⁸ Stocker 2009 e bibliografia citata.

Tab. 1

Campione	Località	Forma	Descrizione
US 113 CASS. 282 H3	Roca	Forma chiusa in ceramica d'impasto; Bronzo Finale	Frammento di parete
US 503 CASS. 128 H12	Roca	Dolio in ceramica figulina; Primo Ferro?	Frammento di parete
US 13 CASS. 302 H16	Roca	Forma chiusa in ceramica d'impasto; Bronzo Medio	Frammento di parete
PL12 CASS. 64 L11	Roca	Orcio in ceramica figulina; Bronzo Finale	Frammento di parete
US 5664 CASS. 2269 O15	Roca	Forma chiusa in ceramica d'impasto; Bronzo Recente	Frammento di parete

Tab. 2

Campione	Tipologia	Stato	Località	Origine
Se1	Bitume solido	Albania	Selenizza	Cava
Se2	Bitume solido	Albania	Selenizza	Cava
Se3	Bitume solido	Albania	Selenizza	Affioramento
Mj1	Bitume solido	Italia	Roccamorice	Miniera
Mj2	Bitume solido	Italia	Roccamorice	Miniera
Mj3	Bitume solido	Italia	Roccamorice	Miniera
RG	Bitume solido	Italia	Contrada Tabuna	Miniera
BA	Bitume solido	Italia	Tramutola	Affioramento
Z3	Bitume semisolido	Grecia	Zante	Affioramento
Z4	Bitume semisolido	Grecia	Zante	Affioramento
Z9	Bitume semisolido	Grecia	Zante	Affioramento

Tab. 3

Bitume	MOE	Asf	FSA	Resine	$\delta 13C_{asph}$	Omo-opani C31	Omo-opani C32	Omo-opani C33	Omo-opani C34	Omo-opani C35	GI	D/S
Se1	0.94	0.39	0.53	0.08	-29.26	0.41	0.2	0.19	0.11	0.1	0.15	0.47
Se2	0.86	0.32	0.63	0.05	-29.11	0.39	0.22	0.17	0.11	0.1	0.2	0.28
Se3	0.25	0.48	0.39	0.13	-29.01	0.22	0.23	0.21	0.18	0.16	0.28	5.13
Mj1	0.46	0.4	0.33	0.27	-28.68	0.36	0.23	0.2	0.11	0.1	0.45	0.57
Mj2	0.63	0.5	0.1	0.4	-28.01	0.27	0.19	0.16	0.21	0.17	0.55	0.03
Mj3	0.98	0.5	0.49	0.01	-28.49	0.17	0.22	0.18	0.21	0.23	0.58	0.11
RG	0.14	0.5	0.35	0.15	-26.26	0.14	0.18	0.1	0.18	0.4	0.95	11.03
BA	0.99	0.04	0.52	0.43	-21.91	0.38	0.23	0.14	0.15	0.09	0.23	0.06
Z4	0.15	0.46	0.38	0.15	-20.86	0.39	0.23	0.15	0.14	0.09	0.18	0.04
Z3	0.93	0.64	0.31	0.05	-21.57	0.31	0.21	0.15	0.19	0.14	0.24	0.02
Z9	0.94	0.13	0.79	0.08	-21.87	0.43	0.24	0.13	0.11	0.08	0.16	0.05
H3	0.49	0.11	0.83	0.06	-29.3	0.33	0.2	0.16	0.16	0.15	0.23	0.82
L11	0.79	0.35	0.5	0.15	-29.34	0.27	0.21	0.19	0.15	0.18	0.33	0.49
O15	0.36	0.43	0.55	0.02	-29.3	0.39	0.22	0.17	0.12	0.1	0.19	0.69
H12	0.83	0.18	0.71	0.12	-29.05	0.33	0.22	0.18	0.14	0.13	0.29	0.22

MOE: Matera organica estraibile; Asf: Asfalteni; FSA: Frazioni satura e aromatica; GI: indice di gammacerano.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano il dott. Muntoni e il prof. Eramo per il campionamento dei bitumi geologici.

BIBLIOGRAFIA

- Babbi A. 2005, *Castel Gandolfo «Montecucco, Tomba C», scavi 1816-1817*, in A. Mandolesi (ed.), *Materiale protostorico, Etruria et Latium Vetus*, Roma, 477-483.
- Bettelli M., Levi S.T. 2010, *Torre S. Sabina, Carovigno (Brindisi), tumulo*, in F. Radina, G. Recchia (edd.), *Ambra per Agamennone. Indigeni e Micenei tra Adriatico, Ionio ed Egeo*, Catalogo della mostra, Bari, 335-336.
- Bianchini M. 2010, *Le tecniche edilizie nel mondo antico*, Roma.
- Boëda E., Bonilauri S., Connan J., Jarvie D., Mercier N., Tobey M., Valladas H., al Sakhel H. 2008, *New Evidence for Significant Use of Bitumen in Middle Palaeolithic Technical Systems at Umm el Tlel (Syria) around 70,000 BP*, in *Paléorient* 34, 67-83.
- Boëda E., Connan J., Dessort D., Muhesen S., Mercier N., Valladas H., Tisnerat N. 1996, *Bitumen as a Hafting Material on Middle Palaeolithic Artefacts*, in *Nature* 380, 336-338.
- Bonogofsky M. 2003, *Neolithic Plastered Skulls and Railroading Epistemologies*, in *BASOR* 331, 1-10.
- Bonogofsky M. 2004, *Including Women and Children: Neolithic Modelled Skulls from Jordan, Israel, Syria and Turkey*, in *Near Eastern Archaeology* 67, 118-119.
- Bunguri A. 2017, *Relations between the Mycenaean World and Albania during Middle and Late Helladic (as Reflected from Imported Mycenaean Weapons and Tools)*, in M. Fotiadis, R. Laffineur, Y. Lolos, A. Vlachopoulos (edd.), *Ἑσπερος / Hesperos: The Aegean Seen from the West*, Proceedings of the 16th International Aegean Conference, University of Ioannina, Department of History and Archaeology, Unit of Archaeology and Art History, 18-21 May 2016, *Aegaeum* 41, Leuven, Liège, 305-317.
- Cabanes P., Ceka N., Deslondes O., Lenhardt P., Marc J.Y., Muçai S., Quantin F., Vrekaj B. 1994, *Apollonia d'Illyrie (Albanie)*, in *BCH* 118, 521-529.
- Cârciumaru M., Ion R.M., Nițu E.C., Ștefănescu R. 2012, *New Evidence of Adhesive as Hafting Material on Middle and Upper Palaeolithic Artefacts from Gura Cheii-Râșnov Cave (Romania)*, in *JASc* 39, 1942-1950.
- Cauvin M.C. 1973, *Problèmes d'emmanchement de faucilles du Proche-Orient; les documents de Tell Assouad (Djezireh, Syrie)*, in *Paléorient* 1, 101-106.
- Charrié-Duhaut A., Lemoine S., Adam P., Connan J., Albrecht P. 2000, *Abiotic Oxidation of Petroleum Bitumens under Natural Conditions*, in *Organic Geochemistry* 31(10), 977-1003.
- Clark K.A., Ikram S., Evershed R.P. 2013, *Organic Chemistry of Balms in the Preparation of Pharaonic Meat Mummies*, in *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 20392-20395.
- Connan J. 1999, *Use and Trade of Bitumen in Antiquity and Prehistory: Molecular Archaeology Reveals Secrets of Past Civilizations*, in *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 354, 33-50.
- Connan J., Deschesne O. 1996, *Le bitume à Suse. Collection du Musée du Louvre*, Paris.

- Connan J., Kozbe G., Kavak O., Zumberge J., Imbus K. 2013, *The Bituminous Mixtures of Kavušan Höyük (SE Turkey) from the End of the 3rd Millennium (2000 BC) to the Medieval Period (AD 14th century): Composition and Origin*, in *Organic Geochemistry* 54, 2-18.
- Connan J., Nissenbaum A., Dessort D. 1992, *Molecular Archaeology: Export of Dead Sea Asphalt to Canaan and Egypt in the Chalcolithic-Early Bronze Age (4th to 3rd Millennium BC)*, in *Geochimica and Cosmochimica Acta* 56, 2743-2759.
- Connan J., Nieuwenhuys O.P., Van As A., Jacobs L. 2004, *Bitumen in Early Ceramic Art: Bitumen-Painted Ceramics From Late Neolithic Tell Sabi Abyad (Syria)*, in *Archaeometry* 46, 115-124.
- Connan J., Nissenbaum A., Imbus K., Zumberge J., Macko S. 2006, *Asphalt in Iron Age from the Philistine Tel Mique-Ekron City (Israel): Origin and Trade Routes*, in *Organic Geochemistry* 37, 1768-1786.
- Connan J., Ourisson G. 1993, *De la géochimie pétrolière à l'étude des bitumes anciens: l'archéologie moléculaire*, in *CRAI* 137, 901-921.
- Connan J., Van de Velde T. 2010, *An Overview of Bitumen Trade in the Near East from the Neolithic (c. 8000 BC) to the Early Islamic Period*, in *ArabAEpigr* 21, 1, 1-19.
- Cortes J.E., Rincon J.M., Jaramillo J.M., Philp R.P., Allen J. 2010, *Biomarkers and Compound-specific Stable Carbon Isotope of n-Alkanes in Crude Oils from Eastern Llanos Basin, Colombia*, in *Journal of South American Earth Sciences* 29 (2), 198-213.
- Cultraro M. 2006, *I Micenei*, Roma.
- Faraco M., Pennetta A., Fico D., Eramo G., Muntoni I.M., De Benetto G.E. 2016, *Bitumen in potsherds from two Apulian Bronze Age settlements, Monopoli and Torre Santa Sabina: Composition and origin*, in *Organic Geochemistry* 93, 22-31.
- Forbes R.J. 1936, *The Nomenclature of Bitumen Petroleum Tar and Allied Products in Antiquity*, in *Mnemosyne* 4, 67-77.
- Forbes R.J. 1993, *Bitumen and Petroleum in Antiquity, Studies*, in *Ancient Technology*, I, Leiden, New York, Köln, 1-124.
- Forenbaher S. 2023, *Early Burial Mounds in the Adriatic and the Diversity of Mortuary Practice in the 3rd Millennium B.C.*, Zagreb.
- Galaty M.L., Tomas H., Parkinson W.A. 2014, *Bronze Age European Elites: from the Aegean to the Adriatic and Back Again*, in B. Knapp, P. van Dommelen (edd.), *The Cambridge Prehistory of the Bronze Age and Iron Age Mediterranean*, Cambridge, 157-177.
- Giavarini C. 2011, *Civiltà d'asfalto*, Milano, Roma.
- Grice K., Schouten S., Peters K.E., Damsté J.S.S. 1998, *Molecular Isotopic Characterisation of Hydrocarbon Biomarkers in Palaeocene-Eocene Evaporitic, Lacustrine Source Rocks from the Jiangnan Basin, China*, in *Organic Geochemistry* 29, 1745-1764.
- Guglielmino R. 2012, *Il bitume di Roca. Breve nota su una sostanza negletta negli studi di protostoria italiana*, in *AnnPisa Serie* 5, 4/2, suppl., 99-114.
- Guglielmino R. 2014, *Roca. Problemi di demografia e di organizzazione territoriale nella Puglia protostorica. Il paradigma di Coppa Nevigata e l'anomalia di Roca*, in *AnnPisa Serie* 5, 6/2, suppl., 93-112.
- Hammond P.C. 1959, *The Nabataean Bitumen Industry at the Dead Sea*, in *BibAr* 22, 40-48.
- Hammond N.G.L. 1976, *Migrations and Invasions in Greece and Adjacent Areas*, Park Ridge.

- Harrell J.A., Lewan M.D. 2002, *Sources of Mummy Bitumen in Ancient Egypt and Palestine*, in *Archaeometry* 44, 2, 285-293.
- Hollander D., Schwartz M. 2000, *Annealing, Distilling, Reheating and Recycling; Bitumen in the Ancient Near East*, in *Paléorient* 26, 83-91.
- Huang W.Y., Meinshein W. 1979, *Sterols as Ecological Indicators*, in *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- Ilan O., Amiran R., Serban A., Nissenbaum A. 1984, *Dead Sea Asphalt from the Excavations in Tel Arad and Small Tel Malhata*, in *Paléorient* 10, 157-161.
- Jiamo F., Guoying S., Jiayou X., Eglinton G., Gowar A., Rongfen J., Shanfa F., Pingan P. 1990, *Application of Biological Markers in the Assessment of Paleoenvironments of Chinese Non-marine Sediments*, in *Organic Geochemistry* 16, 769-779.
- Lo Porto F.G. 1963, *Sepolcreto tardo-appenninico con ceramica micenea a S. Sabina presso Brindisi*, in *BdA* 48, 123-130.
- Marschner R.F., Wright H.T. 1978, *Asphalts from Middle Eastern Archaeological Sites*, in G.F. Carter (ed.), *Archaeological Chemistry II*, Washington, 150-171.
- Moorey P.R.S. 1999, *Ancient Mesopotamian Materials and Industries: the Archaeological Evidence*, Eisenbrauns.
- Morris S. 2006, *Illyrica Pix: the Exploitation of Bitumen in Ancient Albania*, in L. Bejko, R. Hodges (edd.), *New Directions in Albanian Archaeology. Studies Presented to Muzafer Korkuti*, Tirana, 94-106.
- Moschos I. 2009, *Evidence of Social Re-organization and Reconstruction in Late Helladic IIIC Achaea and Modes of Contacts and Exchange via the Ionian and Adriatic Sea*, in E. Borgna, P. Cassola Guida (edd.), *From the Aegean to the Adriatic: Social Organisations, Modes of Exchange and Interaction in Postpalatial Times (12th-11th BC)*, Atti del Seminario Internazionale, Udine 1-2 dicembre 2006, Roma, 345-414.
- Nissenbaum A. 1992, *Molecular Archaeology: Organic Geochemistry of Egyptian Mummies*, in *JASc* 19, 1-6.
- Nissenbaum A., Buckley S. 2013, *Dead Sea Asphalt in Ancient Egyptian Mummies-why?*, in *Archaeometry* 55, 563-568.
- Oikonomidis S. 2012, *Mycenaeans and the Adriatic: a Nautical Challenge Investigating the Beginnings of Navigation in the Adriatic Sea*, in *Enalia* 11, 146-151.
- Onnis E. 2011, *The Torre S. Sabina Tumulus (Brindisi, Italy), in the Context of Transmarine Relations during the 14th century B.C.*, in E. Borgna, S. Müller Celka (edd.), *Ancestral Landscapes. Burial Mounds in the Copper and Bronze Ages (Central and Eastern Europe - Balkans - Adriatic - Aegean, 4th-2nd Millennium B.C.)*, Proceedings of the International Conference, Udine, May 15th-18th 2008, Lyon, 493-502.
- Orlando M.A. 2002, *Strutture abitative e cultura materiale nell'insediamento del Bronzo finale di Otranto*, in M. Gorgoglione (ed.), *Strutture e modelli di abitati del Bronzo Tardo da Torre Castelluccia a Roca Vecchia*, Atti del Convegno di Studio, Pulsano 28-29 novembre 1996, Manduria, 205-225.
- Papadopoulos J.K. 2010, *A New Type of Early Iron Age Fibula from Albania and Northwest Greece*, in *Hesperia* 79, 233-252.
- Pennetta A., Fico D., Eramo G., Muntoni I.M., De Benedetto G.E. 2020a, *Extending the inter-Adriatic trade of bitumen beyond the fifth millennium BCE*, in *Organic Geochemistry* 142, 104013.

- Pennetta A., Fico D., De Benedetto G.E. 2020b, *Composizione del bitume presente su una punta di selce proveniente dalla Grotta delle Veneri*, in E. Ingravallo., R. Grifoni Cremonesi (edd.), *La Grotta delle Veneri di Parabita (LE)*, Bari, 39-42.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. 2005, *The Biomarker Guide*, Cambridge.
- Peters K.E., Moldowan J.M. 1991, *Effects of Source, Thermal Maturity, and Biodegradation on the Distribution and Isomerization of Homohopanes in Petroleum*, in *Organic Geochemistry* 17, 47-61.
- Peters K.E., Moldowan J.M. 1993, *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Rollefson G.O., Grissom C.A., Griffin P.S. 1998, *Three Eighth Millennium Plastered Faces from 'Ain Ghazal, Jordan*, in *Paléorient* 24, 59-70.
- Scarano T. 2012, *Roca I. Le fortificazioni della media età del Bronzo. Strutture, contesti, materiali*, Foggia.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. 1979, *The Effect of Biodegradation on Steranes and Terpanes in Crude Oils*, in *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 111-126.
- Serpico M., White R. 2000, *Resins, Amber and Bitumen*, in P.T. Nicholson, I. Shaw (edd.), *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Cambridge, 430-474.
- Sgouritsa N. 2005, *The Aegeans in the Central Mediterranean: the Role of Western Greece*, in R. Laffineur, E. Greco (edd.), *Aegeans in the Central and Eastern Mediterranean*, Proceedings of the 10th International Aegean Conference, Athens, Italian School of Archaeology, 14-18 April 2004, *Aegaeum* 25, Liège, Austin, 515-526.
- Stocker S.R. 2009, *Illyrian Apollonia: Toward a New Ktisis and Developmental History of the Colony*, PhD Thesis, University of Cincinnati.
- Treuil R., Darcque P., Poursat J.C., Touchais G. 1989, *Les civilisations égéennes du Néolithique et de l'Age du Bronze*, Paris.
- Tsirtsoni Z. 2000, *Les poteries du début du Néolithique Récent in Macédoine, I. Les types de récipients*, in *BCH* 124, 1-55.
- Wright H., Duffy L.J., Marschner R.F. 1978, *Asphalts from Ancient Town Sites in Southwestern Iran*, in *Paléorient* 4, 97-112.
- Yiouni P. 2001, *Surface Treatment of Neolithic Vessels from Macedonia and Thrace*, in *BSA* 96, 1-25.
- Zamagni B. 2003, *L'approvvigionamento delle materie prime*, in C. Tozzi (ed.), *Gli scavi nel villaggio neolitico di Catignano (1971-1980)*, Firenze, 241-245.