

## Capitolo VI

### Spettrometria di fluorescenza a raggi X

Le analisi chimiche, nello studio dei reperti archeologici, hanno acquistato col tempo, sempre più importanza. Esse, infatti, restituendo la composizione dei materiali analizzati sia qualitativamente che, soprattutto, quantitativamente, insieme all'analisi petrografica, permettono di determinare la provenienza dei reperti. In particolare, nell'ambito di questa tesi dove la maggior parte delle ceramiche studiate sono a granulometria fine, l'impossibilità di osservare petrograficamente minerali o frammenti di rocce, tipici di date aree geografiche e geologiche, ha reso l'analisi chimica la tecnica che ha fornito maggiori informazioni circa i centri produttori di ceramica nell'antichità. Anche in questo caso, nonostante le ridotte dimensioni degli inclusi, occorre comunque tener presente che, la composizione ottenuta, è influenzata dalla loro presenza cui si sommano i processi di alterazione legati al lungo seppellimento e l'eventuale infiltrazione di soluzioni circolanti.

I reperti sono stati analizzati mediante spettrometria di fluorescenza a raggi X, presso il Dipartimento di Scienze geologiche di Catania mediante l'utilizzo di uno spettrometro di fluorescenza modello PHILIPS PW 2404 con tubo a raggi X, dotato di anticatodo in rodio e con caricatore di pastiglie automatizzato.



**Fig. 6.1** Spettrometro di fluorescenza a raggi X, modello PHILIPS PW 2404 con caricatore di pastiglie automatizzato.

La LOI è stata stimata per calcinazione della polvere in muffola a 900° C, per 12 ore. L'analisi quantitativa è stata effettuata usando una curva di calibrazione basata su 45 standard internazionali. I limiti di determinazione (LDL) sono i seguenti: SiO<sub>2</sub>=1 wt.%, TiO<sub>2</sub>=0.017 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.1 wt.%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.05 wt.%, MnO=0.01 wt.%, MgO=0.02 wt.%, CaO=0.05 wt.%, Na<sub>2</sub>O=0.01 wt.%, K<sub>2</sub>O=0.05 wt.%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=0.01 wt.%, V=10 ppm, Cr=5 ppm, Co=2 ppm, Ni=5 ppm, Zn=15 ppm, Rb=5 ppm, Sr=10 ppm, Y=3 ppm, Zr=20 ppm, Nb=2 ppm, Ba=30 ppm, La=5 ppm, Ce=10 ppm and Th=3 ppm.

Prima di procedere con le analisi, i campioni sono stati ridotti in pasticche, successivamente poste all'interno dello spettrometro di fluorescenza grazie al caricatore automatico. L'elaborazione dei dati, è stata effettuata sia attraverso la costruzione di diagrammi di diagrammi binari e ternari, che mediante metodi di statistica multivariata. In particolare, è stata utilizzata, l'analisi composizionale dei dati, seguendo il metodo proposto da Aitchison J. nel 1986, il quale oltre ad essere fondato su una affidabile base teorica, è frequentemente utilizzato negli studi archeometrici sulle ceramiche (Aitchison et al., 2002; Buxeda i Garrigòs, 1999; Barone et al., 2005a, b; Barone et al., 2011).

Un problema spesso sottovalutato nell'analisi dei dati geochimici è quello della chiusura dei dati composizionali come quelli degli elementi maggiori e minori. Il problema è stato messo in luce da numerosi autori a partire da Pearson (1897). L'approccio per lo studio dei dati composizionali proposto da Aitchison (1986) è basato sulla analisi dei logaritmi di rapporti. Tale metodo permette di bypassare alcune caratteristiche dei dati composizionali quali il significato, statisticamente non corretto, della matrice di covarianza. In questa tesi è stato utilizzato nella formulazione dei biplot il clr (central logratio) definito nella seguente maniera:

$$x \in S^D \rightarrow y = \ln ( x_D / g_D (x) ) \in R^D$$

dove  $x$  è il vettore composizionale con  $D$  variabili,  $g_D$  è la media geometrica del vettore,  $S^D$  è il simplex di dimensione  $d$  simplex ( $d = D-1$ ),  $y$  è il vettore composizionale log-trasformato e  $R^D$  è lo spazio reale con dimensione  $D$ .

Per la formulazione dei diagrammi biplots è stato utilizzato il software CodaPack (S. Thió – Henestrosa and Martin – Fernandez, 2011).

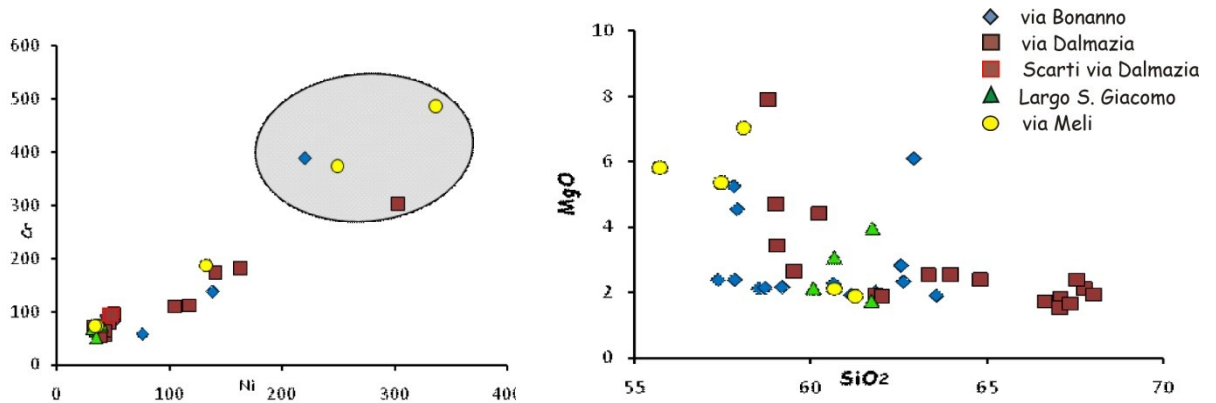
In letteratura attualmente, tuttavia, esiste un ampio dibattito circa il metodo più corretto da applicare nella trattazione di questo tipo di dati (Baxter, 2008; Baxter and Freestone, 2006; Aitchison et al., 2002).

Alla fine del capitolo sono riportate, in tabella 5.1, le medie e le deviazioni standard dei dati chimici, relativi gli elementi maggiori e minori, per ciascun gruppo di campioni studiati.

### **6.1a Risultati analisi chimiche effettuate su campioni rinvenuti a Gela nelle fornaci di via Bonanno (VB), via Dalmazia (VD), Largo San Giacomo (LSG) e nell'abitazione ellenistica di via Meli.**

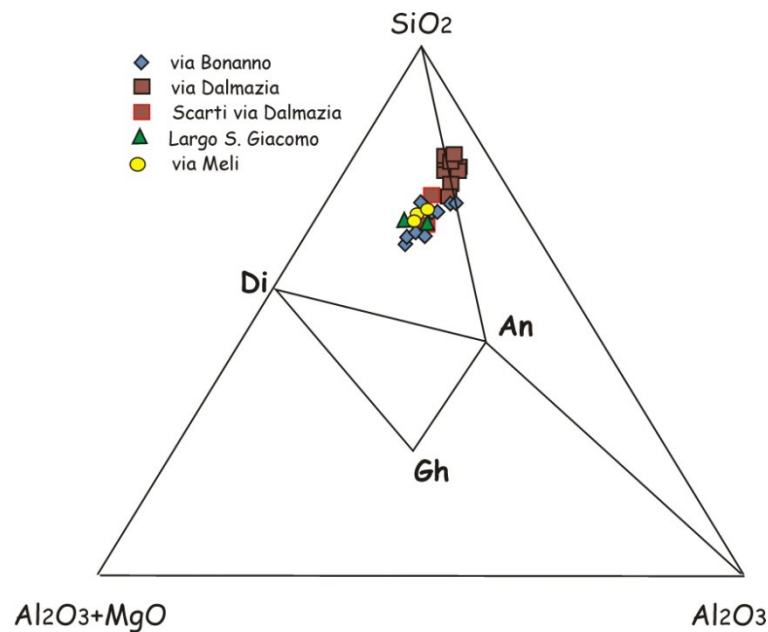
Dal momento che lo studio archeologico aveva suggerito la possibile provenienza greca di alcuni reperti, abbiamo usato MgO, Ni e Cr come elementi discriminanti nella distinzione dei campioni di produzione siciliana da quelli d'importazione greca (Farnsworth et al., 1977; Jones, 1986; Barone et al., 2002; Barone et al., 2005b; Ian D. McPhee and Efi Kartsonaki, 2010). In particolare, a quest'ultimo gruppo appartengono solo quattro reperti (GE 13, GE 21, G 38 e G 39), racchiusi nell'area grigia nel diagramma Ni vs Cr riportato in fig.6.1.1a, caratterizzati appunto da alti tenori in questi elementi, cui si associano contenuti in MgO, complessivamente

maggiori rispetto gli altri campioni, compresi tra un minimo del 5.30 % ed un massimo del 8% circa (fig. 6.1.1a).



**Fig. 6.1.1a** Diagrammi di variazione Ni vs Cr (ppm) e  $\text{SiO}_2$  vs MgO (wt%).

Per quanto riguarda il contenuto degli elementi maggiori, è possibile notare alcune differenze significative. Plottando i dati nel diagramma ternario  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (fig. 6.1.2a) i campioni VD, caratterizzati da un minor contenuto in CaO, si separano da quelli VB e LG, caratterizzati, al contrario, da un maggior tenore in quest'ossido. I campioni di via Meli, i due scarti di fornace (GE 32 e GE 33) ed il campione GE 31 di via Dalmazia presentano caratteristiche simili a questo secondo gruppo.



**Fig.6.1.2 a** Diagramma ternario  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Inoltre, plottando i campioni rinvenuti nelle tre fornaci e nell'abitazione ellenistica di via Meli insieme quelli di confronto, quali mattoni crudi arcaici di Bosco Littorio (Spagnolo et al., 2010), mattoni moderni prodotti attualmente a Gela (Barone, 2002) e sedimenti argillosi affioranti nell'area della città antica (Barone et al., 2012), nel diagramma binario  $\text{CaO}$  vs  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ , è

possibile osservare come si vengano a creare due gruppi: il primo costituito dalle ceramiche VB e LSG, chimicamente simili ai mattoni moderni ed ai sedimenti argillosi, caratterizzato da elevati contenuti in CaO e bassi tenori in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ; il secondo con caratteristiche opposte formato, invece, dai reperti VD, confrontabili con i mattoni arcaici di Bosco Littorio (fig.6.1.3a). Fanno eccezione solo tre campioni di via Dalmazia (GE 31; scarti di fornace GE 32 e GE 33) con composizione simile al primo gruppo.

Tali differenze sono meno evidenti per quanto riguarda il contenuto degli elementi minori. Infatti, è possibile notare solo un maggiore tenore in Y nei campioni VD ed LSG e in V in quelli VB (fig. 6.1.3a).

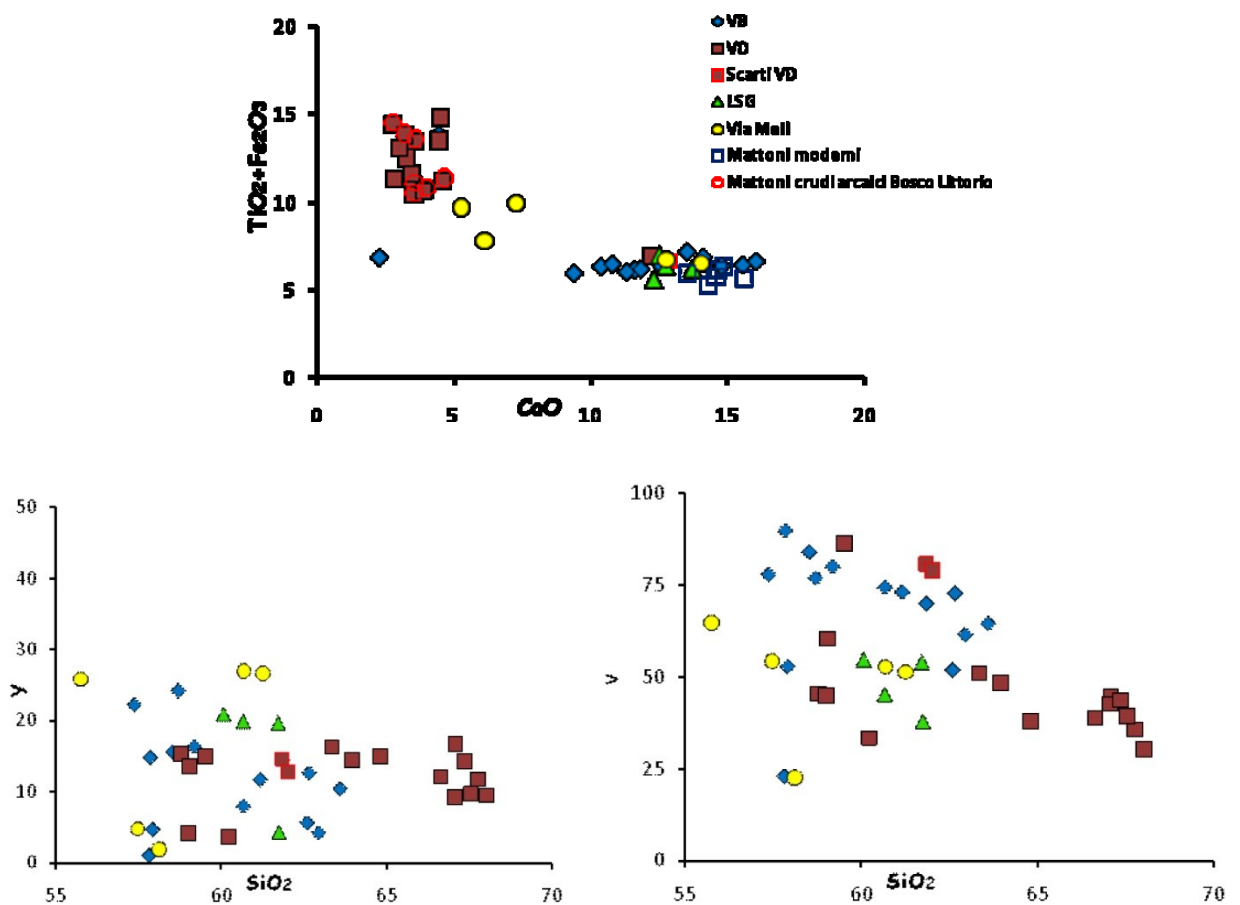


Fig. 6.1.3a Diagrammi CaO vs  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  vs Y e V.

### 6.1b Risultati analisi chimiche effettuate su Coppe Ioniche, Gela

La maggior parte dei campioni è stata foggata mediante l'utilizzo di argille carbonatiche con tenori in CaO > 6%, fanno eccezione solo alcuni reperti (G 6, G 7, G 12, G 13, G 14, G 21 e G 26 e di B1: G15 e 25) (fig. 6.1.1b) con contenuti minori. Anche in questo caso, osservando i tenori in Ni, Cr e MgO, è stato possibile distinguere i prodotti locali da quelli d'importazione greca. In particolare, quattro campioni di coppe ioniche tipo A2 (G 6, G 10, G 18 e G 22) e quattro tipo B2 (G 1, G 5, G 13 e G 21) presentano contenuti in Ni e Cr maggiori di 300 ppm circa e tenori in MgO compresi tra 3.50 e 5.58 % (fig. 6.1.1b).

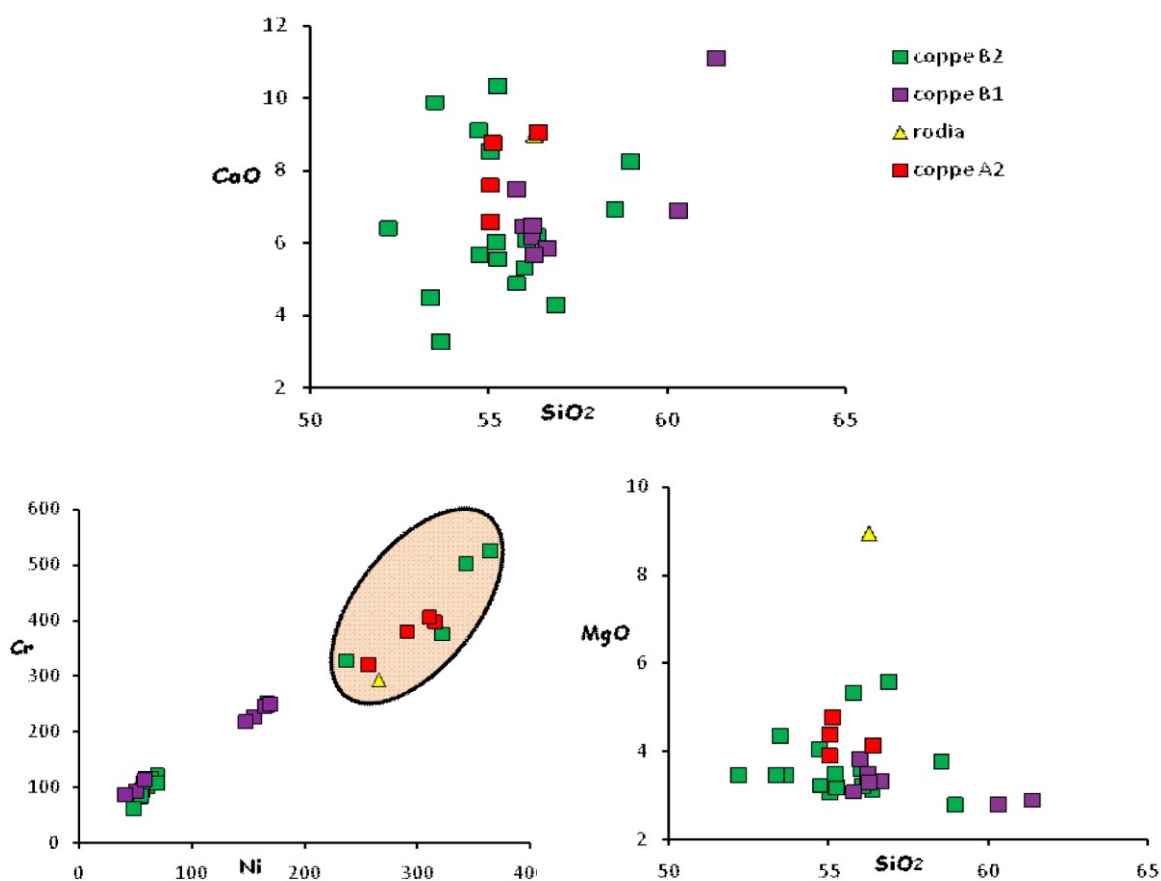
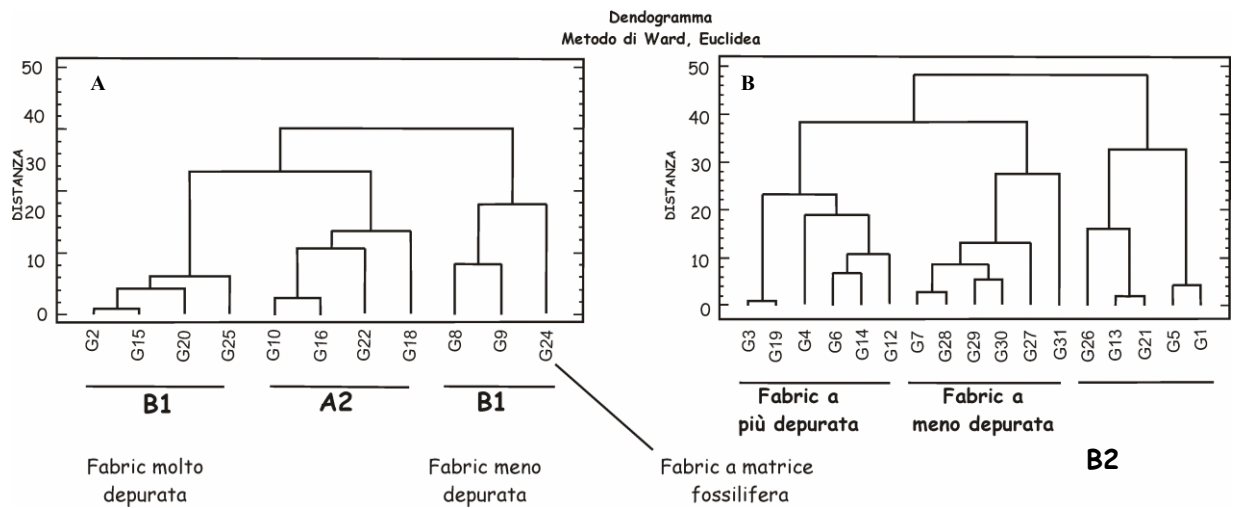


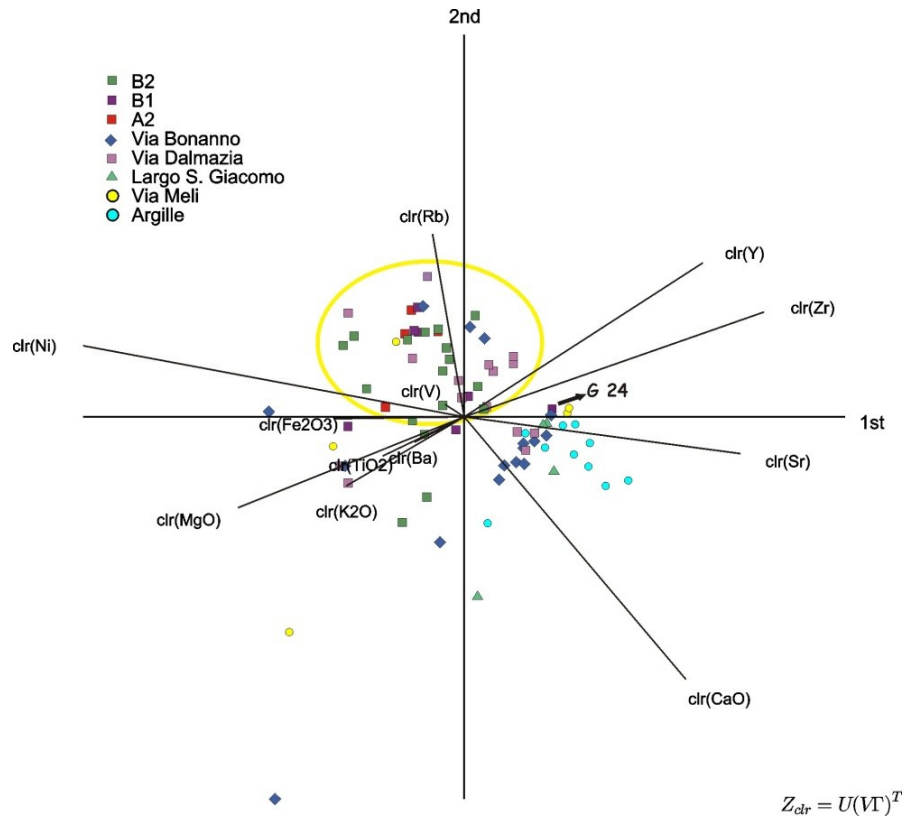
Fig.6.1.1 b Diagrammi di variazione SiO<sub>2</sub> vs CaO e MgO e Ni vs Cr.

La distribuzione dei dati chimici ha confermato la classificazione petrografica dei campioni. Infatti, elaborati statisticamente e rappresentati in dendogrammi (fig. 6.1.2 b A: coppe B1 e A2; B: coppe B2), i reperti formano gruppi corrispondenti alle fabrics petrografiche di appartenenza. Solo il campione G 24 si separa dagli altri in accordo con quanto osservato petrograficamente (matrice fossilifera).



**Fig. 6.1.2b** A: dendrogramma Coppe ioniche A2 e B1; B: dendrogramma Coppe ioniche B2.

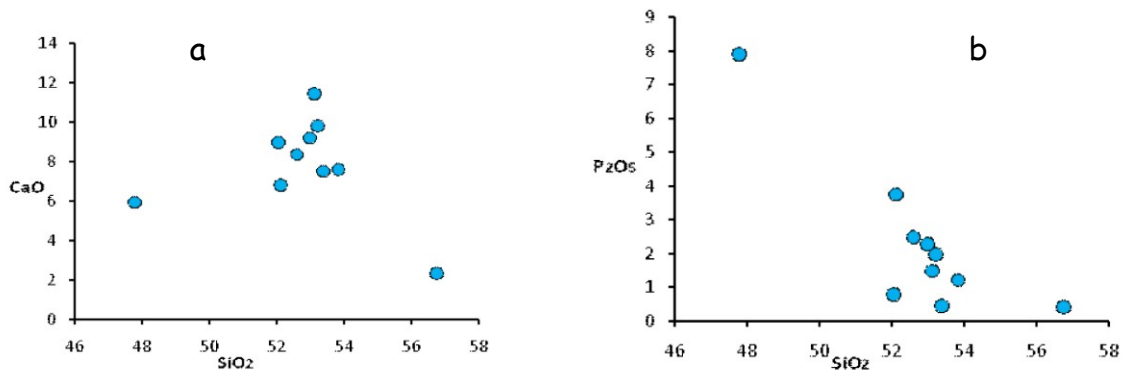
Per verificare ulteriormente la provenienza dei reperti, i dati sono stati plottati in un diagramma biplot, insieme i materiali di Gela, studiati nella tesi e provenienti dalle fornaci di via Bonanno, via Dalmazia e Largo S. Giacomo, dall'abitazione ellenistica di via Meli ed i sedimenti argillosi (Barone et al., 2012) campionati nella città, prendendo in considerazione gli elementi maggiori e minori caratterizzati da maggiore varianza e non soggetti ad eventuali fenomeni di alterazione. Nel biplot in fig. 6.1.3b, le coppe ioniche, sembrano formare un unico gruppo (area gialla), solo il campione G 24, appartenente petrograficamente alla fabric con matrice fossilifera, si avvicina composizionalmente alla ceramica fine ed alle argille di Gela; per questo reperto si ipotizza una produzione locale.



**Fig.6.1.3b** Diagramma biplot: confronto tra le coppe ioniche di Gela, i materiali delle fornaci di via Bonanno, via Dalmazia e Largo S. Giacomo, dall'abitazione ellenistica di via Meli e con i sedimenti argillosi (Barone et al., 2012) campionati nella città.

## 6.2 Francavilla

I campioni sono stati foggati mediante l'utilizzo di argille carbonatiche, come evidenziato dal tenore in  $\text{CaO} \geq 6\%$ ; fa eccezione solo il reperto FRA 1 che presenta contenuti più bassi in questo ossido (2.31%) (fig.6.2.1a).



**Fig.6.2.1** Diagrammi di Harker a)  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{CaO}$  b)  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Nei diagrammi binari i dati si distribuiscono complessivamente in modo omogeneo, solo due campioni (FRA 1e FRA 14) si dissociano sempre dal gruppo principale. Per quanto riguarda i rimanenti elementi, i reperti hanno contenuti variabili in  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$  e  $\text{Rb}$ . Particolarmente interessante è l' elevato contenuto di fosforo che caratterizza alcuni campioni

(FRA 2, FRA 3, FRA 7, FRA 10, FRA 12, FRA 14 e FRA 15) (fig. 6.2.1b). Infatti, le argille, in natura, presentano un tenore in questo elemento molto basso, generalmente compreso tra 0.1 e 0.3% (Fabbri et al., 1991). Il processo di lavorazione ceramica non comprende alcuna fase che possa giustificare una variazione della quantità di tale elemento contenuto nelle argille di partenza, a parte un lieve arricchimento conseguente alla diminuzione di peso del manufatto a causa dell'allontanamento di acqua e di anidride carbonica durante la cottura (Kililoglou et al., 1988). Infatti, non ci sono, né si formano, composti volatili del fosforo e non vi è possibilità di apporti esterni. In definitiva, i tenori in questo elemento nelle argille e nelle ceramiche sono sostanzialmente gli stessi, quindi è chiaro che i casi di reperti ceramici con tenori nettamente più alti di quelli suddetti, rappresentino il risultato di un'azione inquinante che ha interessato i frammenti durante il seppellimento, ad opera delle soluzioni circolanti nel terreno. Affinchè ciò avvenga però è necessario che si verifichino le seguenti tre condizioni:

1. Disponibilità di fosforo nell'ambiente circostante;
2. Possibilità di mobilizzazione del fosforo da parte delle acque circolanti nel suolo;
3. Capacità del corpo ceramico di catturare il fosforo inglobandolo nella propria struttura; infatti, solo i materiali porosi sono in grado di esercitare una forte azione adsorbente a causa della grande superficie a contatto con le soluzioni circolanti.

In conclusione, si è dedotto che il fosforo viene mobilizzato dalle acque circolanti nel terreno e fissato nel corpo ceramico dei manufatti sepolti, preferenzialmente legato a ioni Al, negli impasti poveri di calcio, oppure Al e Ca, nei materiali ad impasto carbonatico (Fabbri et al., 1991). Inoltre, il tenore in fosforo, può fornire indicazioni circa il grado di cottura del materiale ceramico: si riconoscono, infatti, basse concentrazioni in corrispondenza dei più alti gradi di cottura e viceversa.

### **6.3 Adrano**

Complessivamente i reperti si dividono in due gruppi. Il primo (gruppo A), più numeroso, è costituito da campioni con maggiore contenuto in CaO, compreso tra 6.5 - 9.5 % circa, in TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e tenori più bassi in SiO<sub>2</sub> (60.5 - 62%) (AD 1, AD 2, AD 3, AD 4, AD 5, AD 6, AD 7, AD 8, AD 9, AD 11, AD 12, AD 13, AD 14, AD 15, AD 17, AD 18, AD 19, AD 20, AD 21, AD 22, AD 27, AD 28). Il secondo gruppo (B) è formato, invece, solo da sei reperti (AD 10, AD 16, AD 23, AD 24, AD 25, AD 26) con minore CaO (5-6% circa), TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e maggiore contenuto in SiO<sub>2</sub>, ascrivibile all' inerte sabbioso più abbondante. Tre campioni, appartenenti al gruppo A, hanno composizione simile al gruppo B.

Questa suddivisione dei reperti è confermata dai contenuti degli elementi in traccia; infatti, il gruppo di campioni a basso CaO è caratterizzato da tenori minori in Sr, V, Cr, Ni, Co, Rb, Y,



Zr, La e Ce rispetto al gruppo A. Le basse concentrazioni di Ni (44-68 ppm) e Cr (41-140 ppm) confermano la produzione non greca dei reperti (fig. 6.3.1).

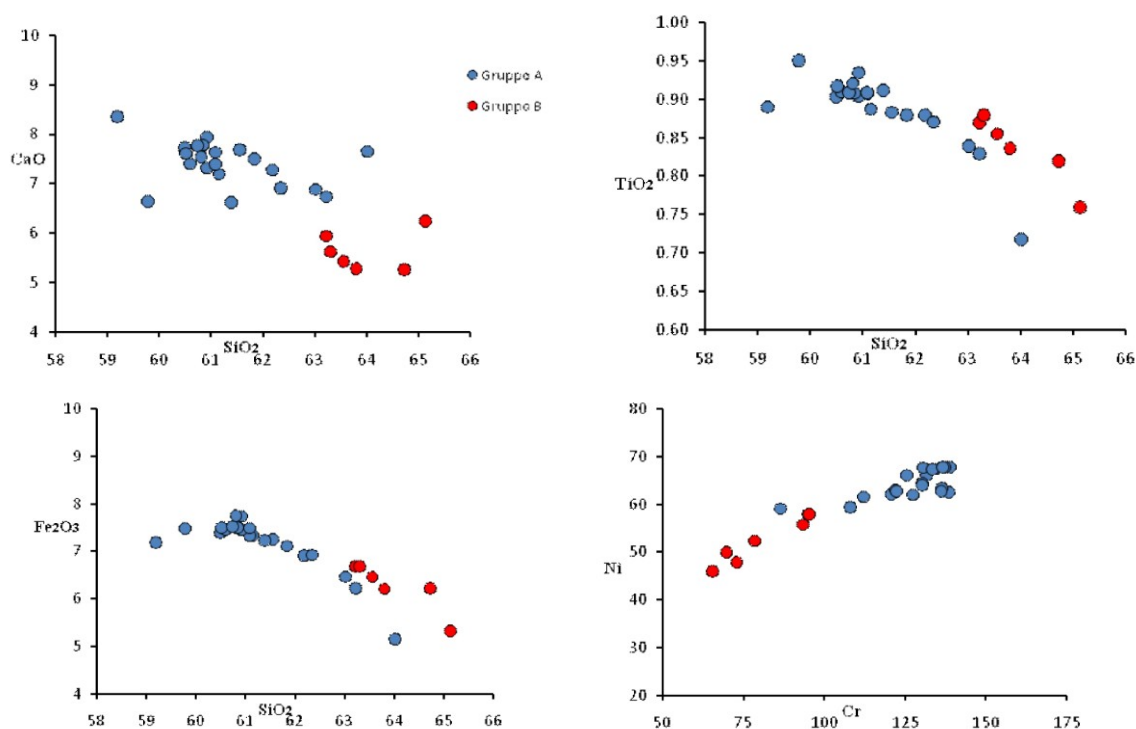


Fig. 6.3.1 Diagrammi di variazione SiO<sub>2</sub> vs CaO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cr vs Ni.

#### 6.4 Siracusa

I dati, raggruppati sulla base delle fabrics petrografiche di appartenenza, sono stati elaborati mediante la costruzione di diagrammi binari e biplots. Osservando i diagrammi di Harker riportati in fig. 6.4.1 notiamo che i campioni di ceramica fine con matrice micacea e fossilifera, gli scarti di fornace e la ceramica acroma di Siracusa di confronto (Barone et al., 2005), mostrano composizione complessivamente simile con tenori in SiO<sub>2</sub> compresi tra il 49 ed il 65% e contenuti in CaO > circa dell' 8%. Tra i reperti appartenenti a questo gruppo fanno eccezione solo il Sir 50 e il Sir 52, con contenuti minori in SiO<sub>2</sub> e maggiori in CaO, in accordo con la matrice più depurata e più fossilifera riscontrata petrograficamente. I campioni di ceramica molto fine con matrice micacea si dividono in due gruppi, uno con tenori minori in CaO e maggiori K<sub>2</sub>O, cui si associano, in accordo con il dato petrografico, quelli di ceramica fine appartenenti alla stessa fabric e quelli di Messina (Barone et al., 2005b) di confronto; ed un secondo gruppo con caratteristiche opposte. Tale comportamento è giustificato dal diverso contenuto di miche nella matrice. Si separano totalmente dal gruppo principale, della ceramica fine e medio - fine, i reperti a granulometria medio - grossolana che presentano contenuti maggiori in SiO<sub>2</sub>, ascrivibili, ovviamente, al maggiore contenuto in quarzo, usato come inerte e minor contenuto in CaO (fig. 6.4.1). Inoltre, osservando il diagramma SiO<sub>2</sub> vs P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> notiamo che il campione Sir 20 presenta un tenore più elevato in quest'ossido, probabilmente ascrivibile a

quei processi di alterazione descritti da Fabbri et al. (1991) e riportati nel precedente paragrafo, relativamente i reperti di Francavilla. Anche per i campioni di Siracusa, il contenuto in Ni e Cr (diagramma fig. 6.4.1), è risultato discriminante nel formulare le prime ipotesi circa la provenienza dei reperti. In particolare, osservando il diagramma, notiamo che i due campioni, Sir 30 e Sir 60, mostrano alti tenori in Ni, Cr e MgO. Per tale motivo si ipotizza la loro importazione dalla Grecia (Farnsworth et al., 1977; Jones, 1986; Barone et al., 2005b; Ian D. McPhee and Efi Kartsonaki, 2010).

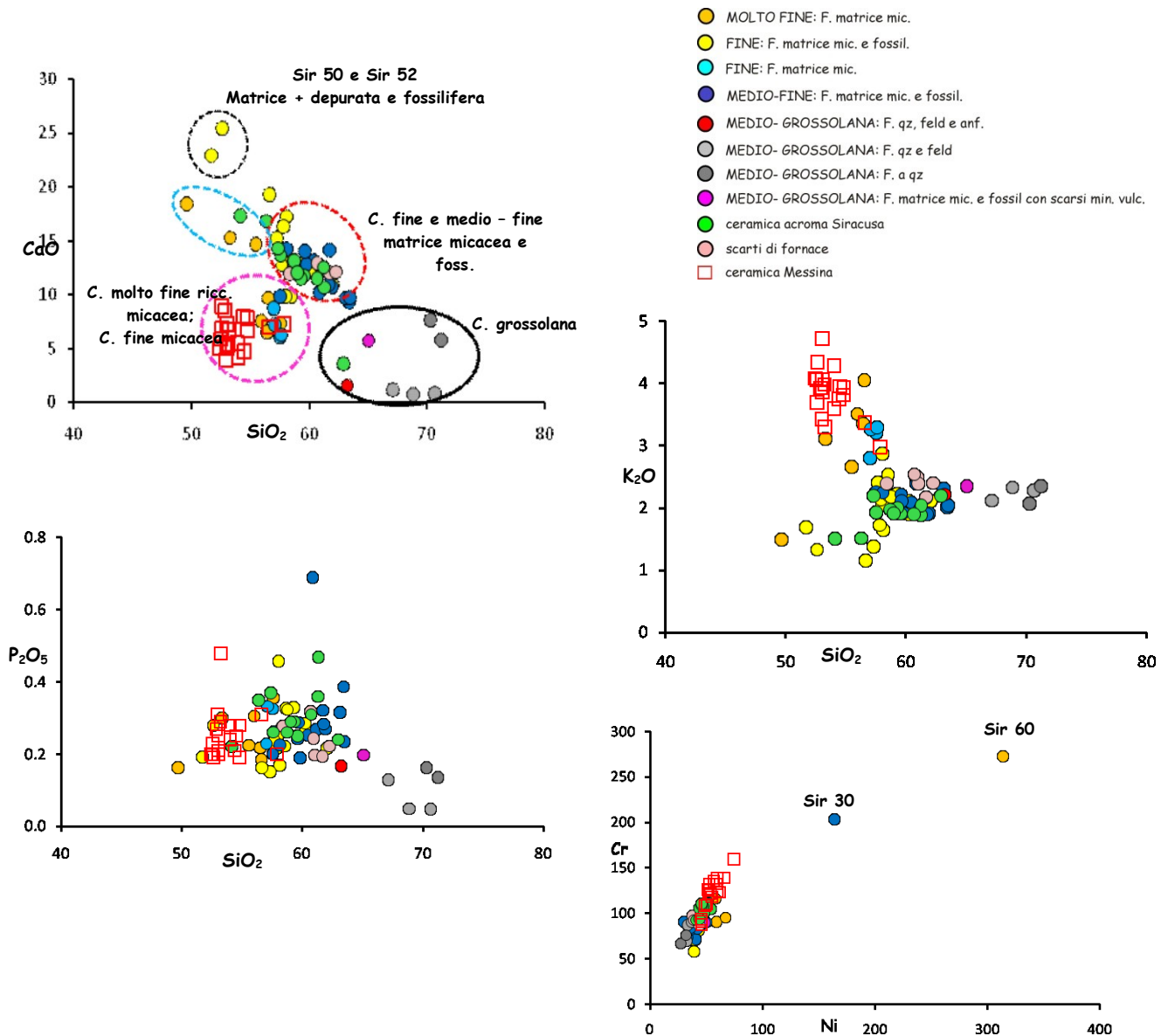


Fig.6.4.1 Diagrammi di Harker SiO<sub>2</sub> vs CaO, K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e diagramma di variazione Ni vs Cr.

Per meglio osservare la corrispondenza tra il dato petrografico e quello chimico i campioni sono stati plottati, sempre insieme alla ceramica acroma di Siracusa e la ceramica fine di Messina (Barone et al., 2005b) di confronto, in diagrammi biplots (fig. 6.3.2). Tra gli ossidi degli elementi maggiori il CaO è il componente che presenta maggiore varianza, per tale motivo è rappresentato, nel diagramma, dal vettore a raggio più lungo. Anche qui è evidente come la ceramica fine e medio - fine a matrice micacea e fossilifera, formi, insieme agli scarti di fornace ed alla ceramica acroma di Siracusa, un unico gruppo (nel diagramma evidenziato da un' area blu) che va ad intersecare quello più ampio (area gialla) costituito dalla maggior parte della ceramica fine e medio - fine. Fanno eccezione alcuni campioni di ceramica medio - fine a matrice micacea e fossilifera, caratterizzati da un minor contenuto in CaO. La ceramica molto fine e fine a matrice micacea è composizionalmente confrontabile, in accordo con il dato petrografico, con la ceramica fine di Messina (area arancione). Inoltre, è ancora confermata la produzione greca dei reperti Sir 30 e Sir 60, con tenori in Ni e Cr molto elevati. Infine, i campioni a granulometria medio - grossolana si differenziano dai precedenti. In particolare, il Sir 28 si separa chimicamente dal gruppo, a conferma dell'appartenenza ad una diversa fabric petrografica. In accordo sempre con il dato petrografico, i campioni Sir 31, Sir 35 e Sir 36 formano un unico gruppo (area grigio chiaro) con un maggior tenore in  $TiO_2$  e  $SiO_2$  ed un minor contenuto in CaO, separandosi anche dal Sir 23, caratterizzato, petrograficamente, oltre che dalla presenza di quarzo e feldspati anche da anfiboli, spesso molto alterati. E' stata riscontrata, infine, una composizione simile tra i due campioni (Sir 26 e Sir 27), probabilmente di ceramica africana, appartenenti alla fabric a solo quarzo (area grigio scuro).

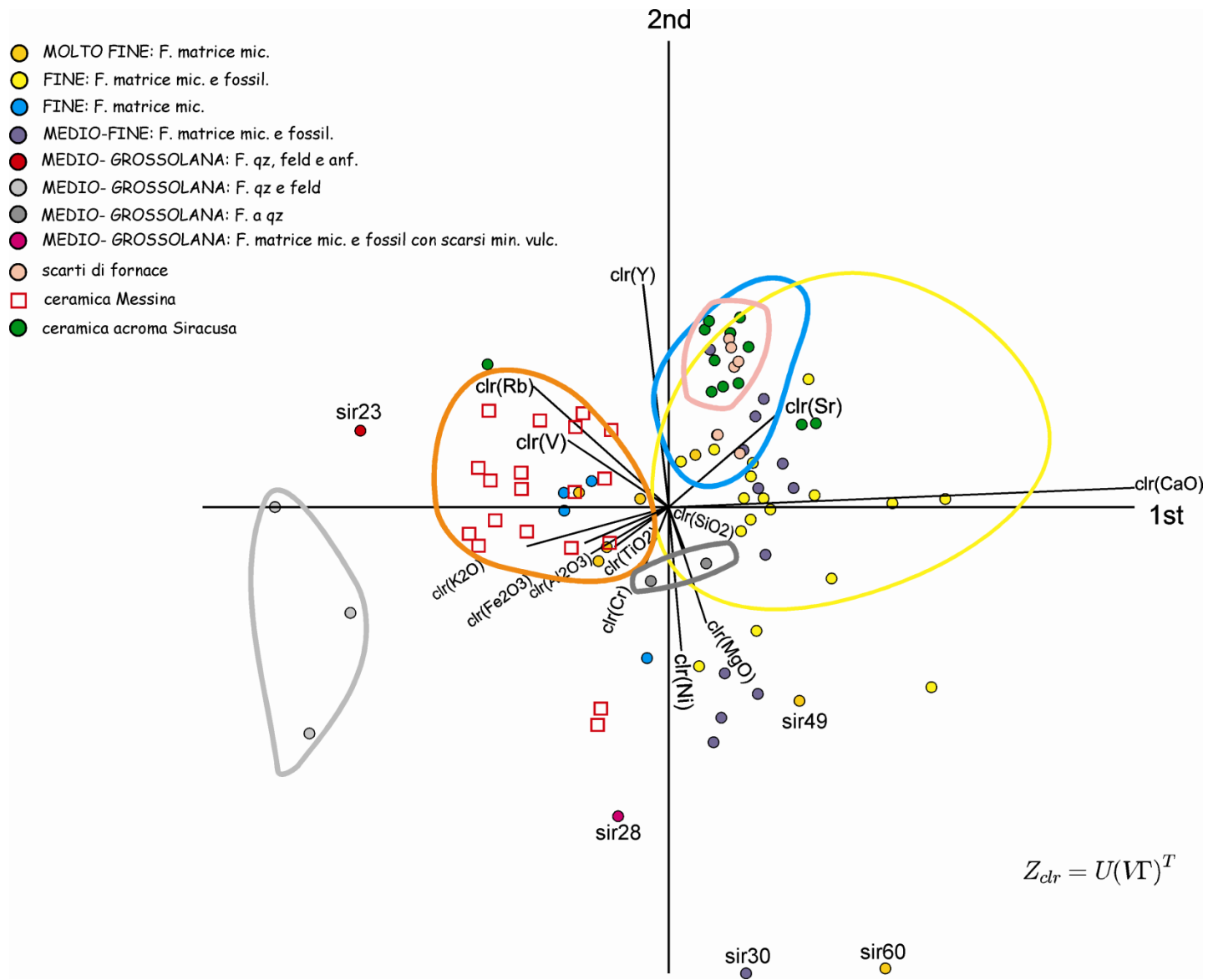


Fig. 6.4.2 Diagramma biplot campioni rinvenuti a Siracusa e ceramica acroma di confronto; elementi maggiori e minori.

## 6.5 Confronto dati relativi i materiali di fornace di Gela, Siracusa ed Adrano

I dati chimici relativi i materiali rinvenuti nelle fornaci di Gela site in via Bonanno, via Dalmazia e Largo S. Giacomo, gli scarti di fornace provenienti da Siracusa ed, infine, i materiali di fornace rinvenuti ad Adrano sono stati plottati insieme in un diagramma biplot, in modo da definire meglio le caratteristiche composizionali di ciascun sito e creare dei gruppi di riferimento, utili negli studi archeometrici di provenienza.

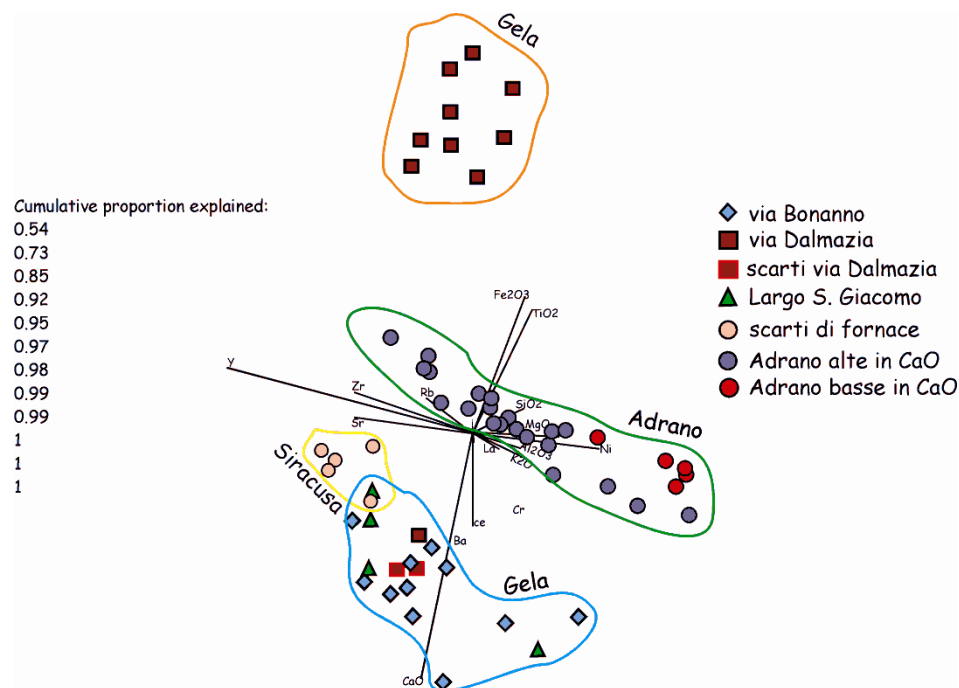
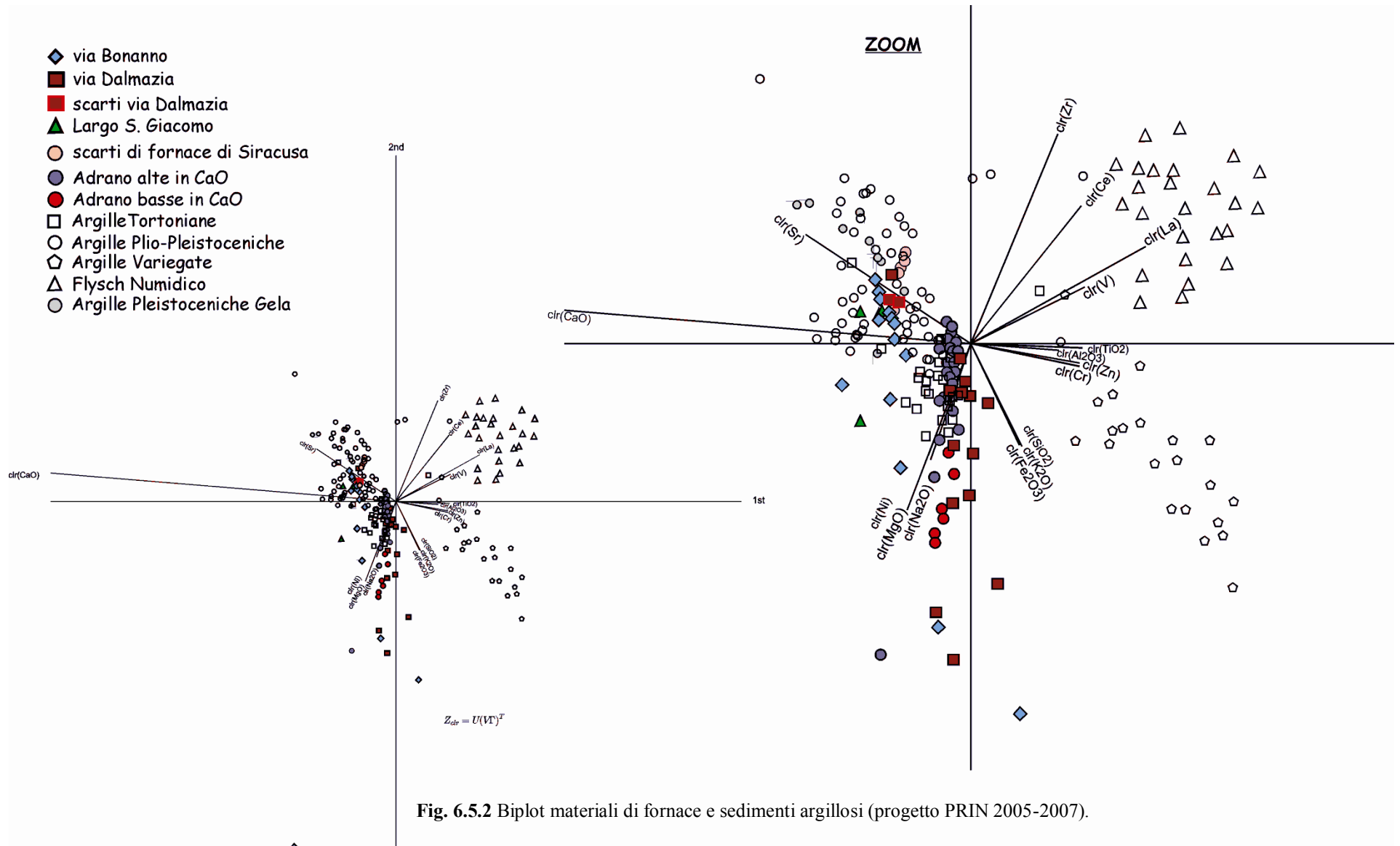


Fig. 6.5.1 biplot materiali di fornace

Osservando il diagramma è chiaro come i campioni appartenenti alle diverse fornaci si separino, formando gruppi ben definiti. In particolare, ne riconosciamo quattro principali: il primo è costituito dai materiali provenienti dalla fornace di via Dalmazia, caratterizzati da elevati tenori in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ; il secondo dai materiali di via Bonanno, Largo San Giacomo, i due scarti (GE 32 e GE 33) ed il campione GE 31 di via Dalmazia, con contenuti in CaO nettamente maggiori rispetto gli altri provenienti sempre da Gela e più vicini invece al terzo gruppo, costituito dagli scarti di fornace di Siracusa; infine, il quarto ed ultimo gruppo costituito dai materiali di fornace di Adrano.

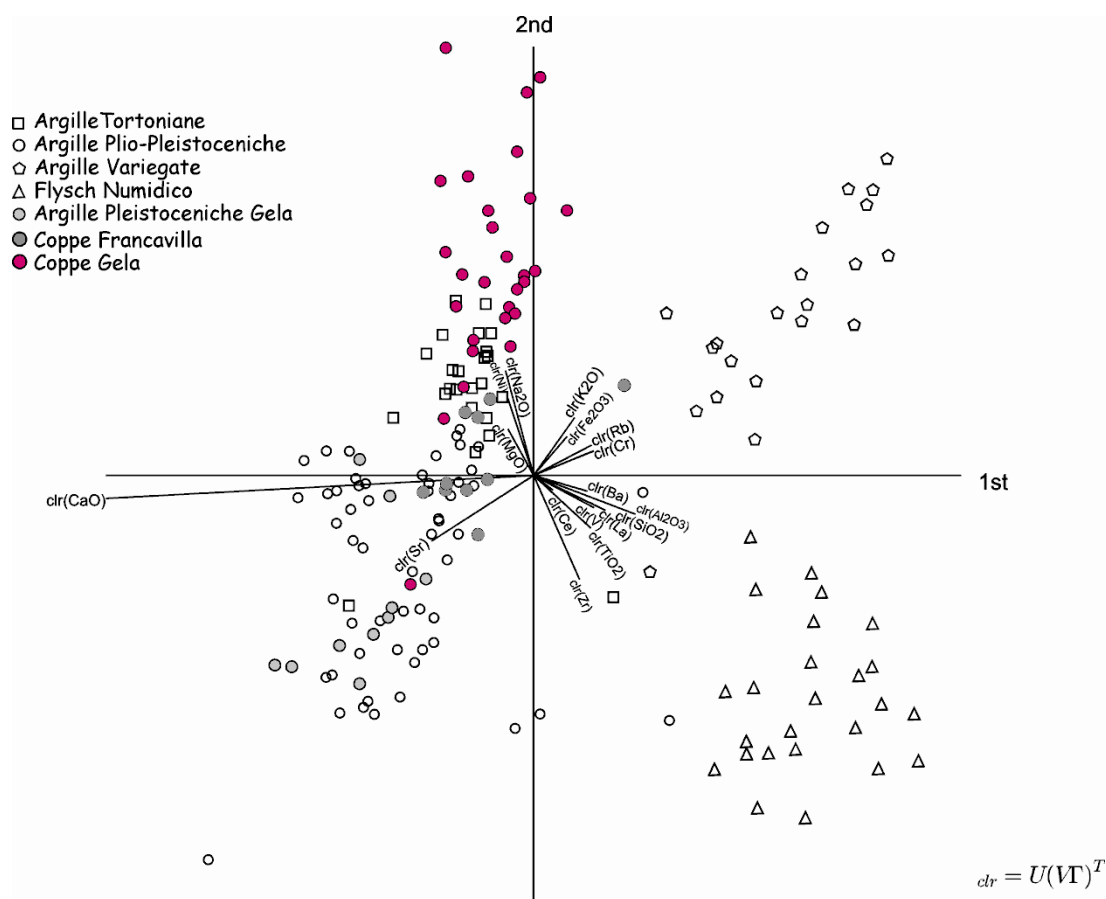
Questi stessi dati sono stati confrontati con quelli relativi i sedimenti argillosi affioranti in diverse parti dell'isola (PRIN 2005-2007; Barone e Mazzoleni comunicazione personale, 2011) (fig. 6.5.2). Nel biplot è possibile notare come i materiali provenienti dalle fornaci di Via Bonanno (Gela) e gli scarti di fornace di Siracusa si avvicinano composizionalmente alle argille Plio – Pleistoceniche, mentre i reperti di Via Dalmazia ed i campioni di Adrano, principalmente il gruppo A, sono confrontabili composizionalmente con le argille Tortoniane (Fm. Terravecchia).



**Fig. 6.5.2** Biplot materiali di fornace e sedimenti argillosi (progetto PRIN 2005-2007).

### 6.6 Confronto coppe ioniche rinvenute a Gela e Francavilla con sedimenti argillosi provenienti da diverse parti della Sicilia e coppe ioniche di Messina, Piano dei Casazzi, Poira e Mendolito.

Con lo scopo di verificare la produzione locale delle coppe ioniche, prese in esame nella tesi e provenienti da Gela e Francavilla, ed individuare i possibili centri produttori in Sicilia, si è tentato, inizialmente, di trovare le materie prime usate per la foggatura dei reperti. Per tale motivo i dati sono stati plottati, insieme i sedimenti argillosi del progetto PRIN (2005-2007), in un diagramma biplot riportato in fig. 6.6.1.

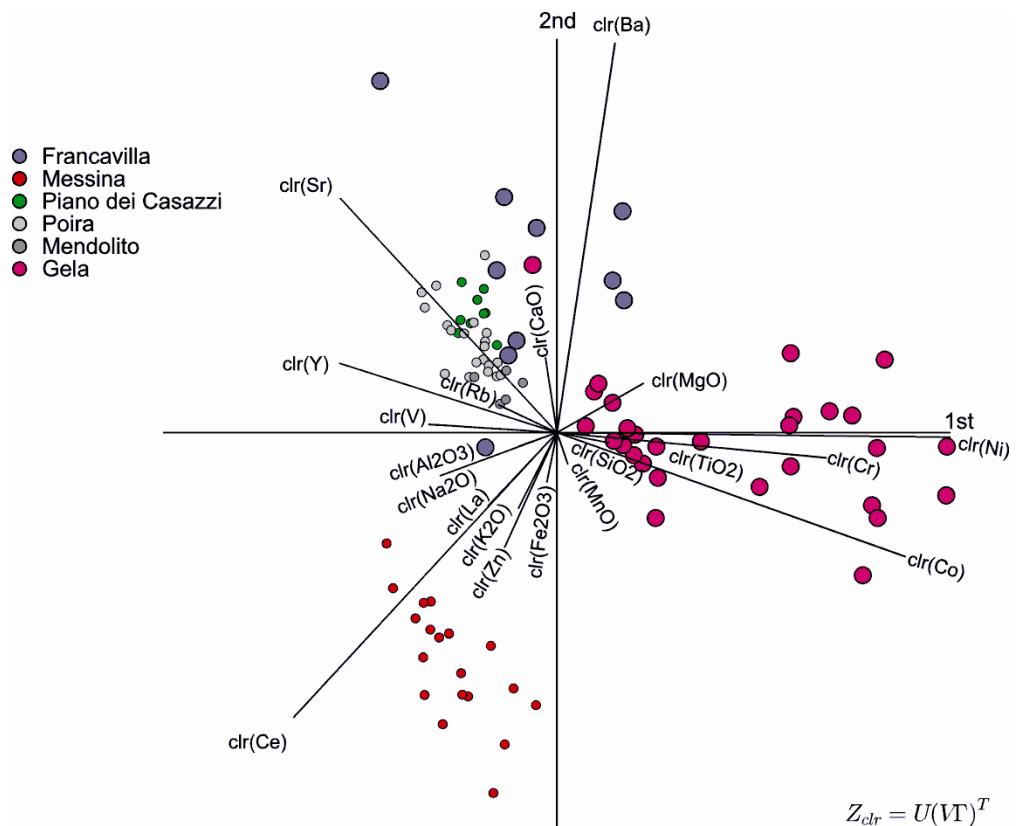


**Fig. 6.6.1** Biplot coppe ioniche Gela e Francavilla e sedimenti argillosi (progetto PRIN 2005-2007).

Osservando il diagramma notiamo come vi sia una maggiore corrispondenza tra le coppe ioniche di Gela e Francavilla e le argille Tortoniane della Fm. Terravecchia, considerata in letteratura (Barone et al., 2011d) come la materia prima più probabilmente usata nella produzione di tale tipologia ceramica. Solo un campione delle coppe ioniche di Gela (G 24, con matrice fossilifera) si avvicina composizionalmente alle argille affioranti nella città. Questo dato è in accordo con quanto riscontrato nel diagramma biplot in fig. 6.1.3b dove sono plottati insieme i dati relativi le coppe ioniche, le ceramiche rinvenute nelle fornaci di via Bonanno, via Dalmazia, Largo S. Giacomo e le argille di Gela. Solo pochissimi reperti si avvicinano

composizionalmente alla ceramica fine e alle argille di Gela; per questi si ipotizza una produzione locale.

Infine, con lo scopo di individuare i possibili centri produttori, i dati relativi le coppe ioniche di Gela e Francavilla sono stati plottati (fig. 6.6.2) insieme quelli di ceramiche, della stessa tipologia, provenienti da diverse zone della Sicilia quali: Messina, Piano dei Casazzi, Poirà, Mendolito ed Adrano (Barone et al., 2005b; Belfiore et al., 2010)



**Fig. 6.6.2** Biplot coppe ioniche di Gela e Francavilla e campioni di Messina, Piano Casazze, Poirà, Mendolito ed Adrano.

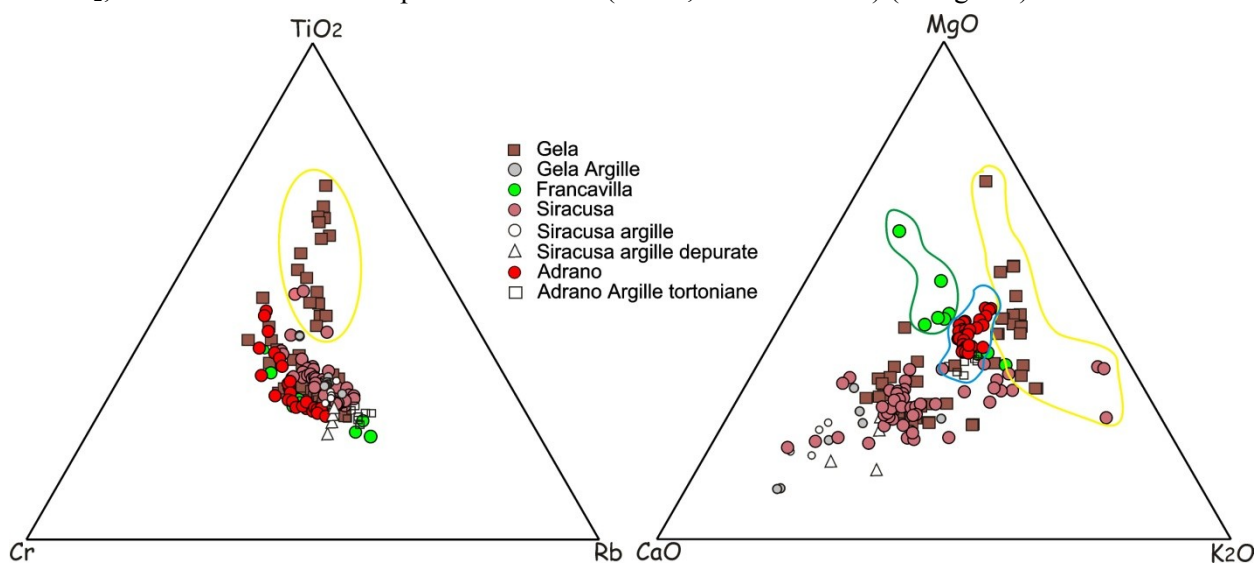
Osservando il diagramma è possibile notare come i campioni di Piano dei Casazzi, Poirà e Mendolito formano un gruppo a parte, cui si avvicinano composizionalmente alcuni reperti di Francavilla e di Gela mentre, le coppe di Messina hanno composizione differente.



## 6.7 Elaborazioni statistiche complessive di tutti i dati

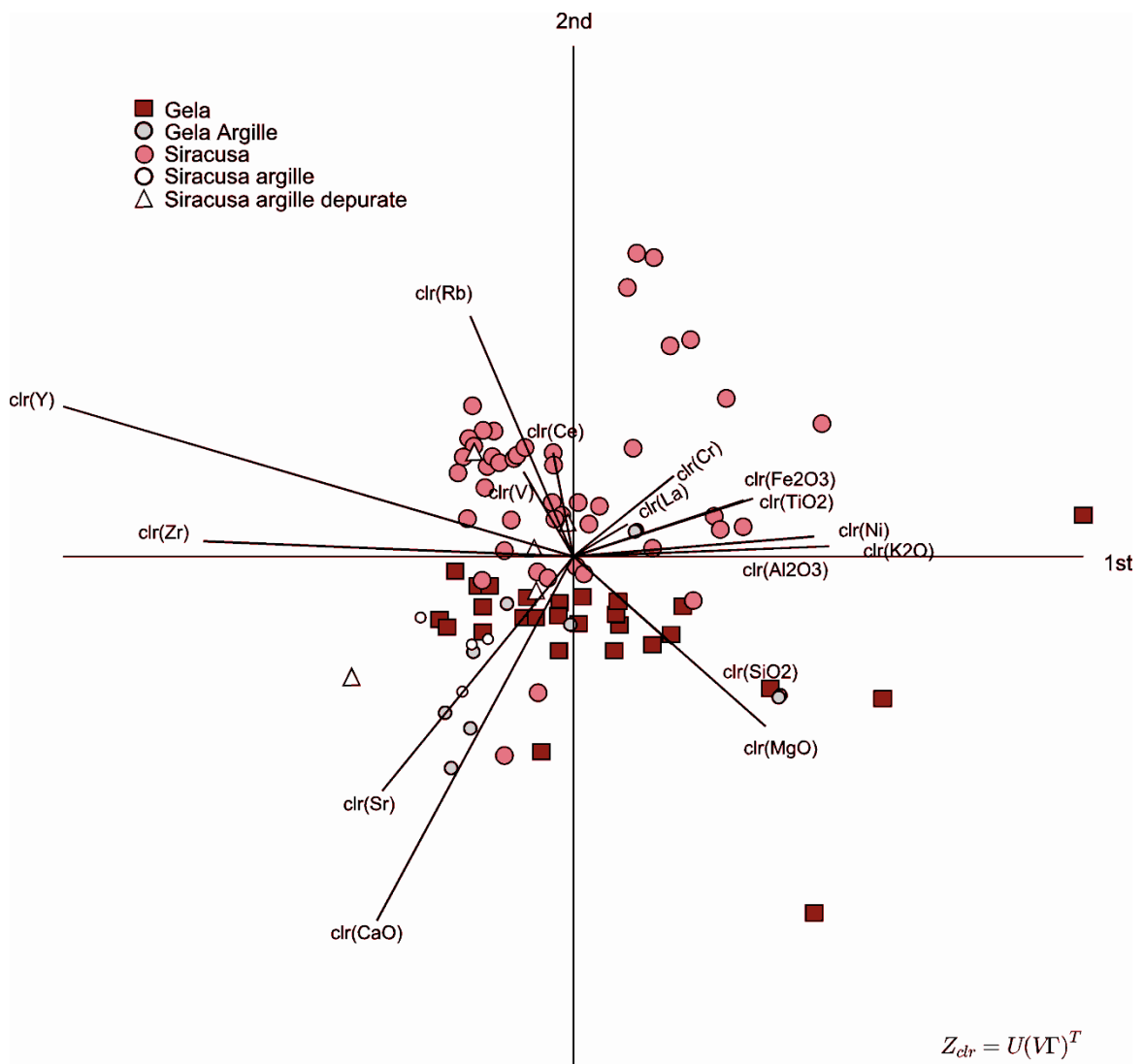
Dopo aver individuato le peculiarità composizionali dei materiali provenienti dalle diverse fornaci (paragrafo 6.5) e affrontato la problematica relativa le coppe ioniche (paragrafo 6.6), è stata effettuata, un'analisi composizionale dei dati mediante metodo proposto da Aitchison J. (1986), attraverso l'uso del software CodaPack (S. Thió – Henestrosa and Martin – Fernandez, 2011) su campioni, provenienti dai quattro siti studiati, di certa e presunta produzione locale, selezionati sulla base delle loro caratteristiche tipologiche, petrografiche e chimiche. In particolare, sono stati esclusi dall'analisi tutti quei campioni che, per il loro elevato tenore in Ni e Cr (Farnsworth et al., 1977; Jones, 1986; Barone, 2002; Barone et al., 2005b), si ipotizzano di produzione greca (GE 13, GE 21, G 38, G 39, G 6, G 10, G 18, G 22, G 1, G 5, G 13, G 21, Sir 30 e Sir 60); i reperti di coppe ioniche di Gela non locali; i campioni di Siracusa a granulometria grossolana (Sir 28, Sir 31, Sir 35 e Sir 36), quelli di ceramica sigillata (Sir 26, Sir 27 e Sir 60), la ceramica da fuoco (Sir 67 e Sir 68) ed i campioni di ceramica fine a matrice micacea di presunta produzione messinese (Sir 6, Sir 10, Sir 14, Sir 18, Sir 49, Sir 51, Sir 53, Sir 64, Sir 65 e Sir 66); infine, sono stati esclusi, quei reperti che presentano caratteristiche composizionali anomale rispetto i gruppi di appartenenza e per questo non collocabili tra i materiali di produzione locale (GE 36, G 40, AD 16, AD 28, FRA 1 e SIR 64).

Plottando, in diagrammi triangolari, ai cui vertici si trovano gli elementi con maggiore varianza totale (fig.6.7.1), i dati chimici relativi i rimanenti campioni, provenienti dai quattro siti investigati, insieme ai materiali di confronto, quali argille di Gela, argille Tortoniane di Adrano ed argille di Siracusa, è stato possibile discriminare in modo chiaro e definito le produzioni di Francavilla (area verde), Adrano (area azzurra) e quella di Gela caratterizzata da elevati tenori in  $TiO_2$ , cui si associano tre campioni di Siracusa (Sir 45, Sir 47 e Sir 48) (area gialla).



**Fig.6.7.1** Diagrammi triangolari  $TiO_2$ -Cr-Rb e MgO-CaO- $K_2O$ ; area gialla: campioni Gela e Siracusa alti in  $TiO_2$ ; area verde: campioni Francavilla; area azzurra: campioni Adrano.

Al fine di differenziare i campioni della produzione “classica” di Gela, a basso  $\text{TiO}_2$  ed i reperti di Siracusa, spesso in sovrapposizione nei grafici, i risultati sono stati plottati in un diagramma biplot (fig. 6.7.2), insieme i materiali di confronto, quali le argille di Gela e quelle, depurate e non, di Siracusa. In tal modo è stato possibile osservare le differenze composizionali tra le due serie di dati. In particolare, è evidente la compatibilità chimica tra i reperti ed i campioni di argille depurate di Siracusa, caratterizzati da un maggiore tenore in V, Rb, Ce, Cr, La,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  rispetto i campioni di Gela che, insieme alle argille del luogo, formano, invece, un gruppo a parte con maggiori contenuti in CaO, Sr e MgO. Infine, i sedimenti argillosi di Siracusa non depurati ricadono nel campo delle argille e dei campioni di Gela poiché, trattandosi entrambi di sedimenti Plio – Pleistocenici, è ovvia una certa compatibilità composizionale.



**Fig. 6.7.2** Biplot elementi maggiori e minori. Campioni ceramici ed argille di Gela e campioni ceramici ed argille depurate e non di Siracusa.

