



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

Direttore Prof.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA TRIENNALE

IN SCIENZE GEOLOGICHE

**STUDIO ARCHEOMETRICO DI ALCUNE CERAMICHE PROVENIENTI  
DAL SITO DI TAYMA (ARABIA SAUDITA)**

Relatore: Prof. Claudio Mazzoli

Correlatore: Dr.ssa Lara Maritan

Laureando: Dimitri Bernabè

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

## Indice

1. Introduzione .....	2
2. Riassunto .....	2
3. Analisi Petrografica .....	3
4. Analisi Diffrattometrica ai Raggi X (XRD) .....	9
5. Analisi Chimica in Fluorescenza ai raggi X e Trattamento Statistico dei Dati.....	13
6. Conclusioni .....	18
7. Bibliografia.....	19

## 1. Introduzione

Lo scopo di questa tesi triennale è lo studio archeometrico di alcuni frammenti ceramici, provenienti dal sito archeologico di Tayma (Arabia Saudita nord occidentale), per ottenere informazioni sulla provenienza e sulle tecnologie produttive di tali reperti.

Tayma è un'oasi posta ad un'altitudine di 830 m s.l.m. e si trova a nord-ovest della Penisola Araba, nella provincia di Tabuk. A nord dell'insediamento vi è una vasta depressione circondata da numerosi rilievi, e occupata circa 10 mila anni fa da un grande lago. Il lago ha poi lasciato un deposito "Sabhkha" costituito da evaporiti intercalate ad argille e limo.

Occupata almeno fin dalla metà del terzo millennio a.C., divenne un'importante stazione carovaniere della Via dell'Incenso e divenne l'ultima dimora dell'ultimo re Babilonese Nabonidus.

Il sito di Tayma si sviluppa sulle successioni paleozoiche Cambriano-Siluriane della Piattaforma Arabica, costituite da rocce sedimentarie di natura silicoclastica, rappresentate da arenarie e siltiti che possono presentare intercalazioni a matrice argillosa. Inoltre sono presenti rari affioramenti di rocce carbonatiche, con intercalazioni di selce e depositi alluvionali dati da conglomerati carbonatici. Infine ad ovest di Tayma a circa un centinaio di chilometri si trovano affioramenti di basalti terziari e quaternari.

## 2. Riassunto

Alcuni campioni di ceramica provenienti dal sito archeologico di Tayma (Arabia Saudita nord occidentale) sono stati sottoposti ad indagine archeometrica con l'obiettivo di definirne la possibile provenienza e le caratteristiche produttive.

Tutti i campioni sono stati analizzati al microscopio ottico per ottenere gruppi petrografici omogenei per microstruttura della pasta di fondo, caratteristiche tessiturali e petrografiche degli inclusi. Successivamente sono stati studiati in diffrazione dei raggi X su polveri, per stabilire la composizione mineralogica e stimare le temperature di cottura, in fluorescenza dei raggi X, con lo scopo di determinare la composizione chimica e, congiuntamente con i caratteri petrografici, formulare ipotesi sulla possibile provenienza dei materiali. I dati, infine, sono stati elaborati statisticamente per riconoscere gruppi omogenei e per avere informazioni sul possibile carattere locale o di importazione dei prodotti ceramici.

Sulla base della petrografia degli inclusi e delle caratteristiche tessiturali degli impasti, è stato possibile individuare sei gruppi petrografici principali :

1. Ceramiche ricche in carbonati;
2. Ceramiche ricche in ARF;
3. Ceramiche ricche in quarzo;
4. Ceramiche contenenti inclusi vulcanici;
5. Ceramiche contenenti feldspati alcalini;
6. Ceramiche depurate.

I gruppi petrografici 2, 3 e 6 sono risultati compatibili con la geologia dell'area circostante Tayma, che consiste in sequenze paleozoiche, rappresentate da argilliti, siltiti ed areniti.

I campioni del gruppo 1 contengono inclusi carbonatici derivanti da rocce calcaree che si rinvengono solo in rari affioramenti a decine di chilometri da Tayma, mentre quelli del gruppo 4, contenenti frammenti di vulcaniti, e del gruppo 5, caratterizzati da inclusi di feldspati derivanti dallo smantellamento di rocce granitoidi, trovano un corrispondente tra le litologie affioranti a circa un centinaio di chilometri a ovest di Tayma, e sono quindi certamente prodotti di importazione.

L'analisi statistica multivariata dei dati chimici attraverso l'analisi delle componenti principali (PCA) ha permesso di individuare due gruppi omogenei coerenti con i risultati dell'analisi petrografica; il primo contiene i gruppi petrografici 2, 3 e 6 e il secondo i gruppi petrografici 1, 4 e 5.

Per quanto riguarda la tecnologia produttiva, i dati diffrattometrici suggeriscono elevate temperature di cottura, entro intervalli termici relativamente ristretti, suggerendo che i ceramisti di Tayma avevano una ottima conoscenza delle tecniche di produzione ceramica.

### 3. Analisi Petrografica

La petrologia ceramica si basa soprattutto sull'analisi dell'impasto e sul confronto di dati geologici disponibili per un determinato territorio. Questo confronto permette di definire la provenienza delle ceramiche, il tipo di impasto impiegato, gli inclusi e quindi la tecnica di produzione. Le analisi petrografiche sono state eseguite in microscopia ottica a trasmissione con un microscopio petrografico con luce polarizzata, seguendo le raccomandazioni e la terminologia suggerita da Whitbread (1986, 1989, 1995). La porosità e l'abbondanza degli inclusi sono state stimate attraverso il confronto visivo al microscopio con le carte di confronto proposte da Baccelle & Bosellini (1965).

L'analisi in microscopia ottica su un gruppo ristretto di 25 frammenti ceramici ha permesso, in base alle caratteristiche tessiturali della pasta di fondo ed alla quantità, distribuzione, granulometrica e natura petrografica degli inclusi, di raggrupparli in 6 gruppi petrografici principali (Tabella 1).

#### *Gruppo 1: ceramiche ricche in carbonati (figura 1)*

Questo gruppo (comprende i campioni 11399.27 – 4990.11 – P15 – 11990.114) caratterizzati da una pasta di fondo omogenea, otticamente inattiva e con colorazione brunastra. La porosità è bassa e varia da 5% a 15% ed è data da *vughs* e *channels*. Gli inclusi si trovano in quantità dal 15% al 30%, con rapporto *c:f* (cioè il rapporto tra smagrante e matrice) in media 30:40. Sono costituiti per la maggior parte da carbonato, quarzo e frammenti litici di siltiti.

#### *Gruppo 2: ceramiche ricche in ARF (figura 2)*

Questo gruppo (comprende i campioni P11 – 10486.4 – P10 – P21) è caratterizzato da una pasta di fondo omogenea, otticamente attiva con *b-fabric* di tipo *crystallitic*, e porosità fino al 30% determinata da pori di tipo *vughs* e *channels*. Gli inclusi si trovano in quantità variabile tra un minimo del 15% ad un massimo del 50%, tra i quali si osservano ARF, quarzo, carbonato e *clay pellet*.

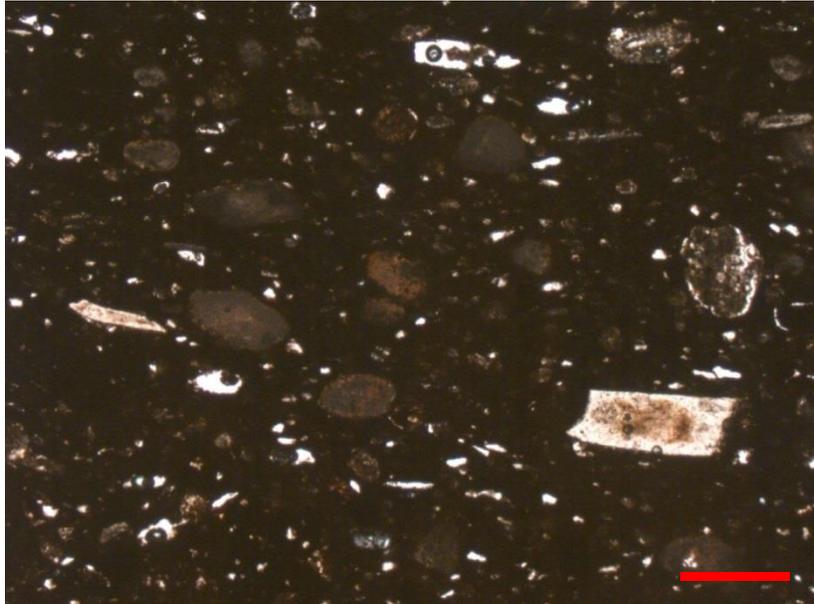


Figura 1: Immagine in microscopia ottica in luce polarizzata del campione 11399.27 appartenente al gruppo petrografico delle ceramiche ricche in carbonati (lunghezza barra: 500  $\mu\text{m}$ ).

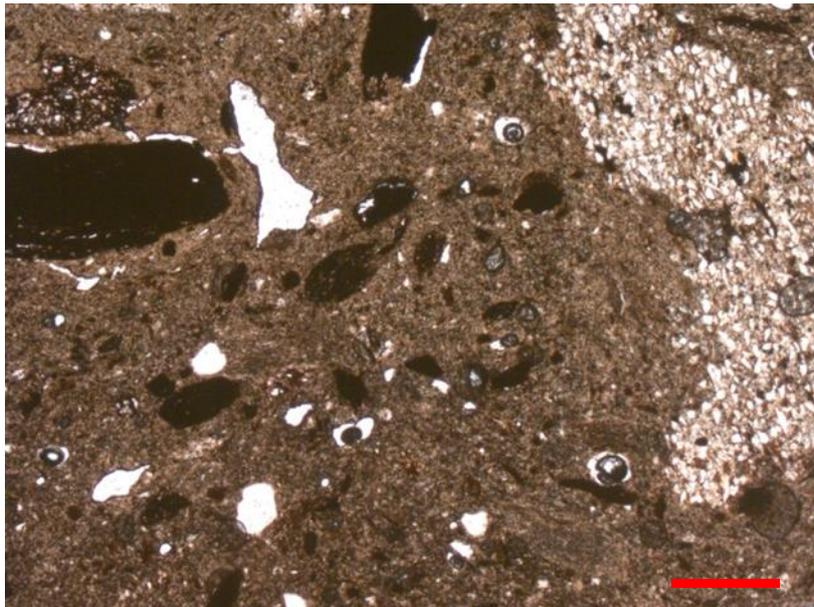


Figura 2: Immagine in microscopia ottica in luce polarizzata del campione P11 appartenente al gruppo petrografico delle ceramiche ricche in ARF (lunghezza barra: 500  $\mu\text{m}$ ).

Tabella 1: Caratteri petrografici dei campioni analizzati in microscopia ottica secondo i criteri suggeriti da Whitbread (1986, 1989, 1995).

Gruppo	Campione	Pasta di Fondo			Porosità			Inclusi			Composizione Inclusi												
		Abbondanza	Otticità	b-fab	c:f:v ratio	Forma Ch Pv Ve Vu	Abbondanza	Distribuzione	Abbondanza	Forma	Qtz	Kfs	Pl	Px	ARF	Clay Pellets	Carbonati	Zircone	Ossidi	Selce	Frammenti Litici	Vulc. Acide	Vulc. Basiche
3	10780.15	++	sì	parallel striated	55:25:20	x	++	single-double spaced	+++	Arrot.-Spig.	++++					+			+				
3	11399.25	++	no	no	60:20:20	x	++	single-open spaced	++	Arrot.	++++						++		+				
3	10486.1	++	no	no	60:25:15	x	+++	single spaced	++	Spig.	++++			+		+		+					
3	10136.139	++	no	no	60:20:20	x	x	++	single spaced	+++	Spig.	++++				++		++					
3	P1	++	no	no	40:30:30	x	++	single spaced	+++	Arrot.	++++												
6	11727.6	+++	sì	parallel striated	20/60/20	x	±				+												
6	6808.3	+++	si	crystallitic b-fab	20/60/20	x	+	open spaced	+														
6	12228.1	+++	no	no	25:50:25	x	++	double-single spaced	++	Arrot.	+												
6	10753.7	+++	si	parallel striated	10/80/10	x	x	+	double spaced	++	Arrot.	++					++++						
6	10315.25	+++	no	no	10/80/10	x	+	double-open spaced	+	Arrot.							++++						
6	17941.1	+++	si	crystallitic b-fab	10/80/10	x	+	open spaced	+						+								
1	11399.27	+++	no	no	30:50:20	x	+	open spaced	++	Arrot.	++						+++		+	+			
1	4990.11	+++	no	no	50:30:20	x	+	single spaced	++	Romb.-Spig.	+				+		++++						
1	P15	++	si	crystallitic b-fab	40:30:30	x	+++	open spaced	++	Arrot.-Spig.					+++		+++						
1	11990.114	+++	no	no	20:50:30	x	++	single-close spaced	++	Romb.							++++						
5	8637.6	+++	no	no	35:40:25	x	+	single spaced	+	Allungati-Spig.	+	±	±										
5	10765.5	+++	no	no	30:40:30	x	++	single spaced	++	Arrot.	+++	++			++	±							
5	10172.17	++	no	no	60:20:20	x	+++	close spaced	++	Arrot.	+++	++			++								
5	P22	++	no	no	20/20/60	x	+++	single spaced	++	Arrot.	+++	+++					++						
4	9853.4	+++	no	no	40:30:30	x	+++	close spaced	++	Spig.	+++			+	++				+				+
4	2272.1	++	no	no	60:15:25	x	++	single-double spaced	+	Arrot.-Spig.	+++	++			++				±				±
2	P11	++	si	crystallitic b-fab	60:20:20	x	x	++	double spaced	+++	Allungati	++			+++				+				
2	10486.4	++	si	parallel striated	50:30:20	x	++	single spaced	++	Spig.	+				++++	±							
2	P10	++	no	no	50:35:15	x	+	single spaced	+++	Spig.	+++				+++								
2	P21	++	si	crystallitic b-fab	60:25:15	x	+	single spaced	++	Arrot.	++				+++	+	++						

*Gruppo 3: ceramiche ricche in quarzo (figura 3)*

Le ceramiche di questo gruppo (comprende i campioni 10780.15 – 11399.25 – 10486.1 – 10136.139 – P1) hanno matrice omogenea e di colore marrone, poco o per niente otticamente attiva. Sono caratterizzate da una porosità media del 30% e di forma irregolare (*vughs*). Esse contengono abbondanti inclusi, con rapporto *c:f* medio di 50:25.

Gli inclusi presenti, dal 15% al 50% , in maggior quantità sono granuli di quarzo, associati a scarsi frammenti di ARF, carbonati e plagioclasio.

*Gruppo 4: ceramiche con inclusi vulcanici (figure 4 e 5)*

Tale gruppo (comprende i campioni 9853.4 – 2272.1) è caratterizzato da matrice omogenea, otticamente inattiva. La porosità varia dal 15% al 50% ed è irregolare (*vughs*). Gli inclusi sono presenti con rapporto *c:f* mediamente di 50:25. In base alla natura petrografica degli inclusi, si possono distinguere due sottogruppi, il primo caratterizzato dalla presenza di frammenti di vulcaniti basiche, cristalli di plagioclasio, pirosseno, quarzo e ossidi di ferro, il secondo contenente frammenti di vulcaniti acide, quarzo, ARF, feldspato e zirconio.

*Gruppo 5: ceramiche contenenti feldspati alcalini (figura 6)*

Questa tipologia ceramica (comprende i campioni 8637.6 – 10765.5 – 10172.17 – P22) è caratterizzata da una matrice omogenea, otticamente inattiva. La porosità è variabile tra il 5% e il 50%, ed è data da *vughs*. Gli inclusi sono presenti con rapporto *c:f* in media pari a 40:25. Sono costituiti da feldspato, quarzo, ARF, carbonato e plagioclasio.

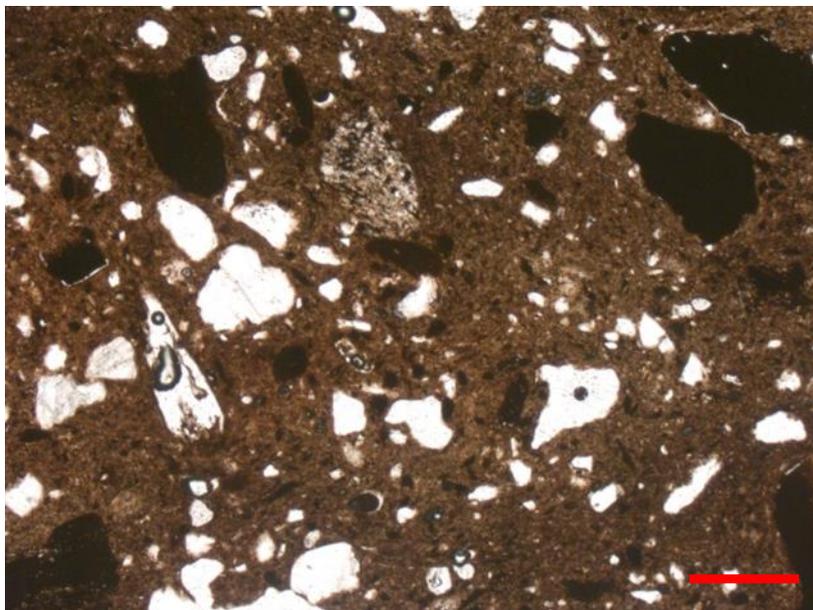


Figura 3: Immagine in microscopia ottica in luce polarizzata del campione 10780.15 appartenente al gruppo petrografico delle ceramiche ricche in quarzo (lunghezza barra: 500 µm).

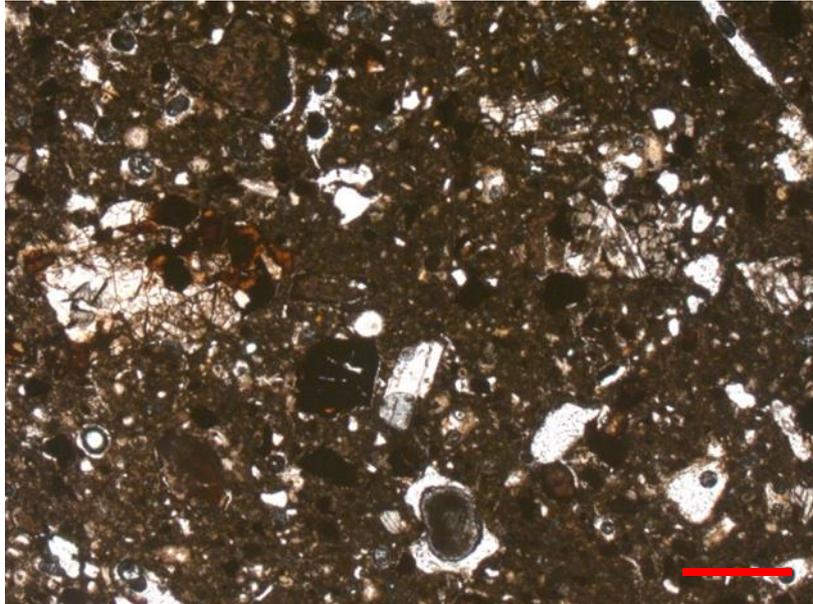


Figura 4: Immagine in microscopia ottica in luce polarizzata del campione 9853.4 appartenente al gruppo petrografico delle ceramiche con inclusi vulcanici basici (lunghezza barra: 500  $\mu\text{m}$ ).

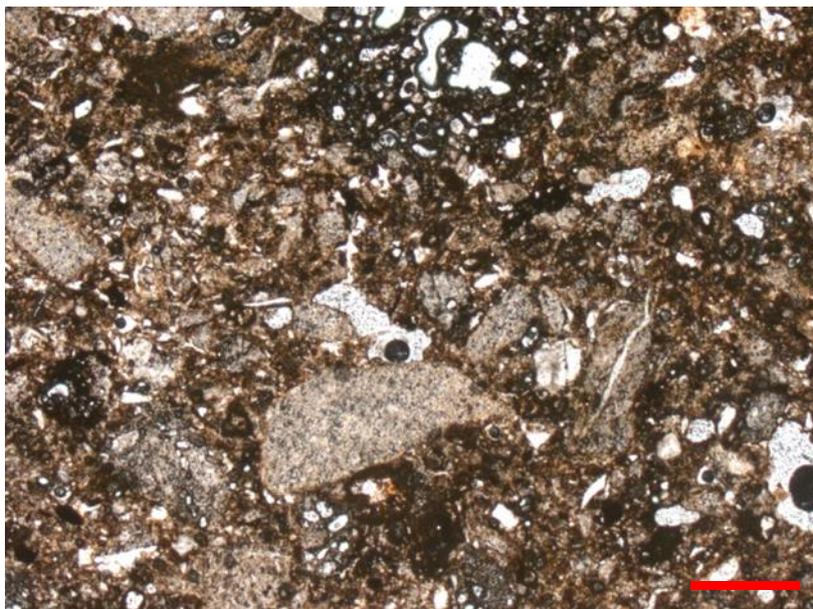


Figura 5: Immagine in microscopia ottica in luce polarizzata del campione 2272.1 appartenente al gruppo petrografico delle ceramiche con inclusi vulcanici acidi (lunghezza barra: 500  $\mu\text{m}$ ).

*Gruppo 6: ceramiche depurate (figura 7)*

I campioni di questo gruppo (comprende i campioni 11727.6 – 6808.3 – 12228.1 – 10753.7 – 10315.25 – 17941.1) sono caratterizzati dalla quasi totale assenza di inclusi. Presentano matrice dominante, otticamente attiva con spiccata orientazione preferenziale. La porosità è generalmente compresa tra 5-15% ed è data da *vughs*, *channels* e *vesicles*. Gli inclusi sono pochi con rapporto *c:f* mediamente pari a 20:70 di media. Si osserva una limitata presenza di granuli di quarzo, ARF, *clay pellet* e carbonato.

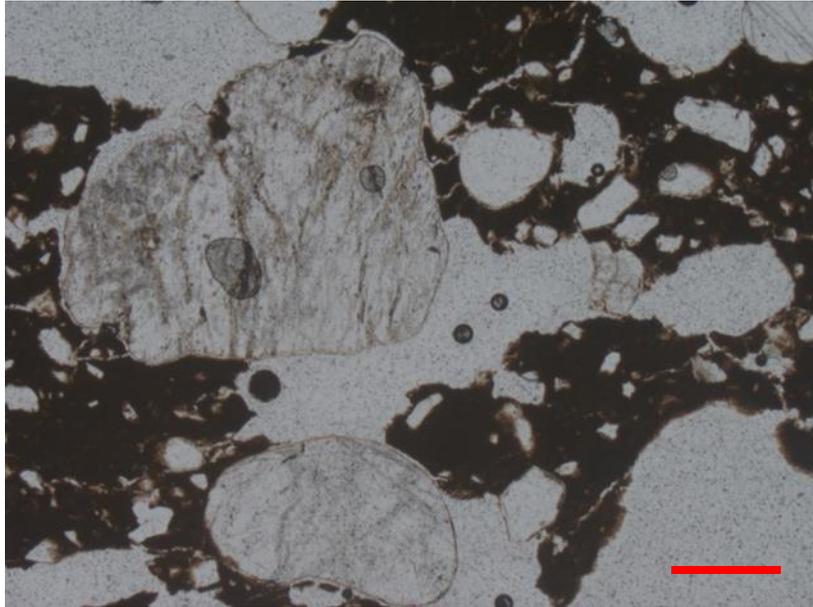


Figura 6: Immagine in microscopia ottica in luce polarizzata del campione P22 appartenente al gruppo petrografico delle ceramiche contenenti feldspati alcalini (lunghezza barra: 500  $\mu\text{m}$ ).



Figura 7: Immagine in microscopia ottica in luce polarizzata del campione 11727.6 appartenente al gruppo petrografico delle ceramiche depurate (lunghezza barra: 500  $\mu\text{m}$ ).

Le tipologie di inclusi riconosciuti attraverso l'indagine petrografica al microscopio ottico ed il confronto con i dati geologici di letteratura sulla distribuzione regionale delle diverse litologie, hanno permesso di affermare che i gruppi petrografici 2, 3 e 6 sono petrograficamente compatibili con le litologie affioranti nell'area circostante Tayma, che consistono in sequenze paleozoiche, rappresentate da argilliti, siltiti ed areniti.

I campioni del gruppo 1 contengono inclusi carbonatici derivanti da rocce calcaree che si rinvencono solo in sporadici affioramenti a decine di chilometri dal sito di Tayma, mentre quelli del gruppo 4 contenenti frammenti di vulcaniti, e del gruppo 5, caratterizzati da inclusi di feldspati derivanti dallo smantellamento di rocce granitoidi, che trovano un corrispettivo tra le litologie affioranti a circa 100 chilometri a ovest di Tayma e sono quindi sicuramente prodotti di importazione.

## 4. Analisi Diffrattometrica ai Raggi X (XRD)

L'analisi diffrattometrica permette di determinare l'associazione mineralogica dei frammenti ceramici studiati, purché le fasi cristalline siano in concentrazione superiore al limite di rilevabilità, che è comunemente ritenuto del 3-5%. Oltre alle fasi presenti negli inclusi, in genere riconoscibili anche in microscopia ottica, s'individuano quelle localizzate nella matrice, che possono comprendere sia alcune tra le fasi originariamente costituenti la materia prima, sia quelle di neoformazione, prodottesi attraverso il processo di cottura. L'associazione mineralogica è quindi legata alla specifica materia prima utilizzata, al degrassante eventualmente aggiunto all'impasto, alle condizioni termiche e ossidoriduttive, e alla durata del processo di cottura. Pertanto, i dati diffrattometrici forniscono informazioni utili alla comprensione degli aspetti tecnologici della produzione ceramica. Infatti, la presenza o assenza di determinate fasi può fornire vincoli sugli intervalli termici entro i quali è avvenuta la cottura. La determinazione della temperatura di cottura in genere viene effettuata per confronto con materiali di analoga composizione sottoposti a prove sperimentali di cottura. Tuttavia, per economicità di tempo nell'ambito di questa tesi triennale, i confronti sono stati eseguiti con dati di letteratura (Maritan et al., 2006).

Nel presente lavoro le analisi diffrattometriche sono state eseguite presso il Dipartimento di Geoscienze con un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO a geometria parafocalizzante Bragg-Brentano con goniometro verticale theta-theta, raggio goniometrico di 240 mm, tubo ceramico a raggi X con anodo in rame, e rivelatore X'Celerator di tipo lineare RTMS.

Le associazioni mineralogiche individuate sono riportate qui di seguito (Figure 8-14). Tra parentesi sono indicate le sigle dei campioni corrispondenti:

1. quarzo, K-feldspato, mullite, spinello (10486.1 – 10753.7 – 10315.25 – 10172.17 – P10);
2. quarzo, K-feldspato, mullite, spinello, ematite (10780.15 – 10136.139 – 10765.5 – P11);
3. quarzo, calcite, K-feldspato, illite (4990.110 – 11990.114 – P21);
4. quarzo, plagioclasio, diopside, K-feldspato, muscovite, ematite (P1 – 11727.6 – 12228.1 – 17941.1);
5. quarzo, K-feldspato, muscovite, ematite (6808.3 – P15 – 10486.4);
6. quarzo, plagioclasio, diopside, ematite (8637.6 – 9853.4 – 2272.1);
7. quarzo, diopside, K-feldspato, plagioclasio, calcite, ematite, gehlenite (11399.25 – 11399.27 – P22).

I campioni che presentano l'associazione mineralogica quarzo, K-feldspato, mullite, spinello (associazioni 1 e 2) sono stati realizzati con un'argilla contenente una significativa frazione caolinica. Questa tipologia di argilla è compatibile con quelle localmente presenti sul territorio di Tayma (Giannetta, 2010), ed è quindi probabile che questi campioni appartengano a ceramiche prodotte localmente, in accordo con le osservazioni petrografiche; i campioni, infatti, appartengono ai gruppi petrografici 2, 3 e 6, tutti caratterizzati da inclusi di litologie affioranti nell'area di Tayma.

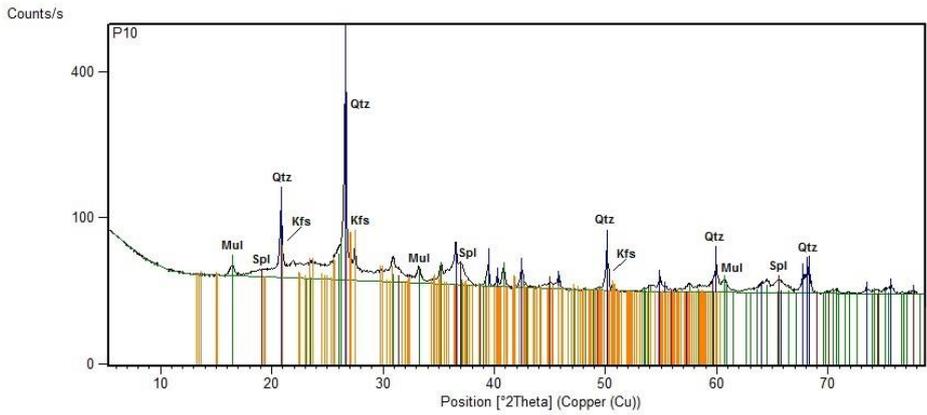


Figura 8 – Diffattogramma del campione P10, caratterizzato dall'associazione mineralogica quarzo, K-feldspato, mullite e spinello (associazione 1).

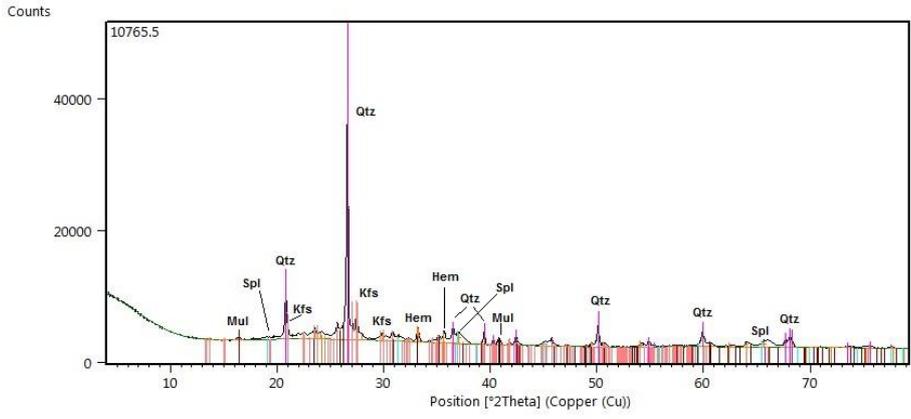


Figura 9 – Diffattogramma del campione 10765.5, caratterizzato dall'associazione mineralogica quarzo, K-feldspato, mullite, spinello ed ematite (associazione 2).

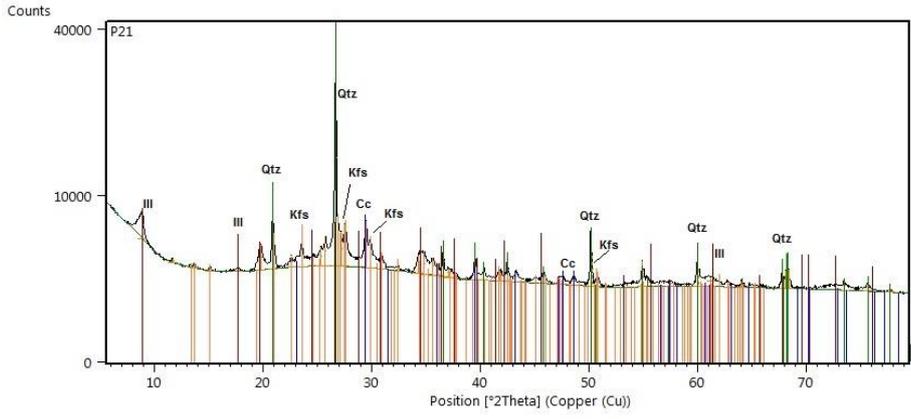


Figura 10 – Diffattogramma del campione P21, caratterizzato dall'associazione mineralogica quarzo, calcite e K-feldspato (associazione 3).

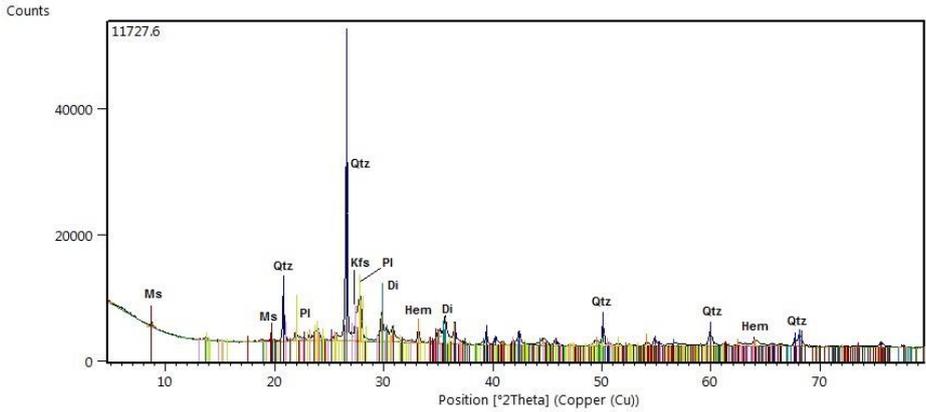


Figura 11 – Diffratogramma del campione 11727.6, caratterizzato dall'associazione mineralogica quarzo, plagioclasio, diopside, K-feldspato muscovite ed ematite (associazione 4).

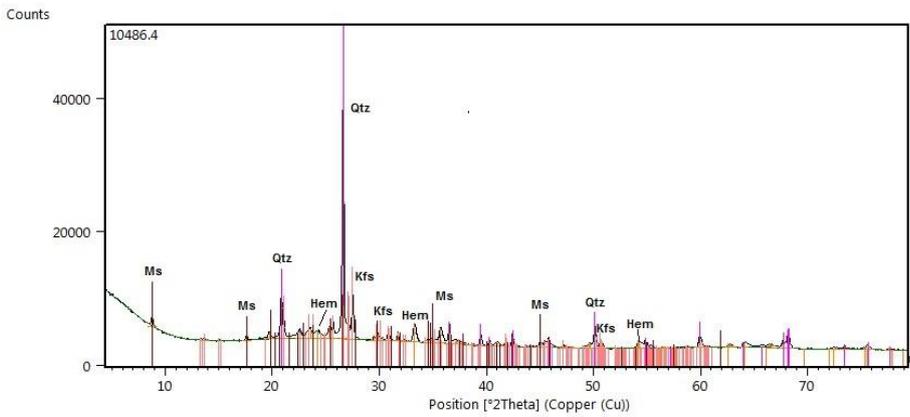


Figura 12 – Diffratogramma del campione 10486.4, caratterizzato dall'associazione mineralogica quarzo, K-feldspato, muscovite ed ematite (associazione 5).

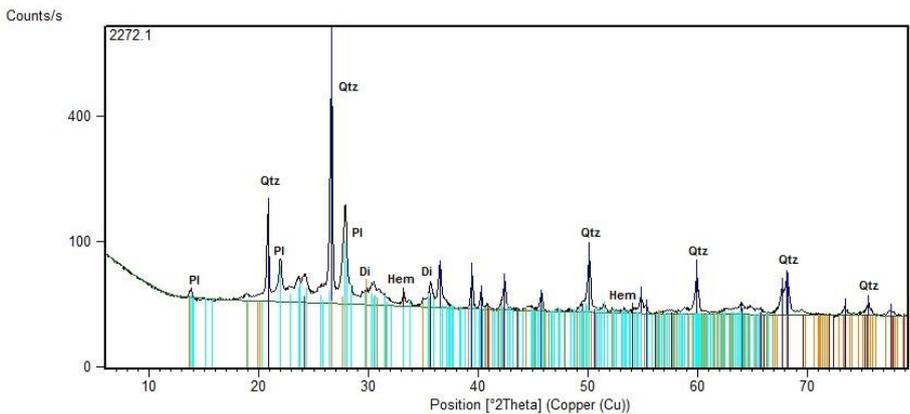


Figura 13 – Diffratogramma del campione 2272.1, caratterizzato dall'associazione mineralogica quarzo, plagioclasio e diopside (associazione 6).

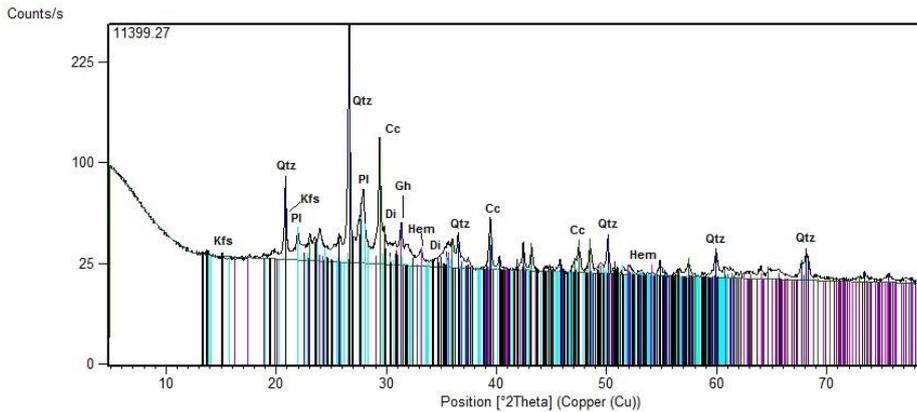


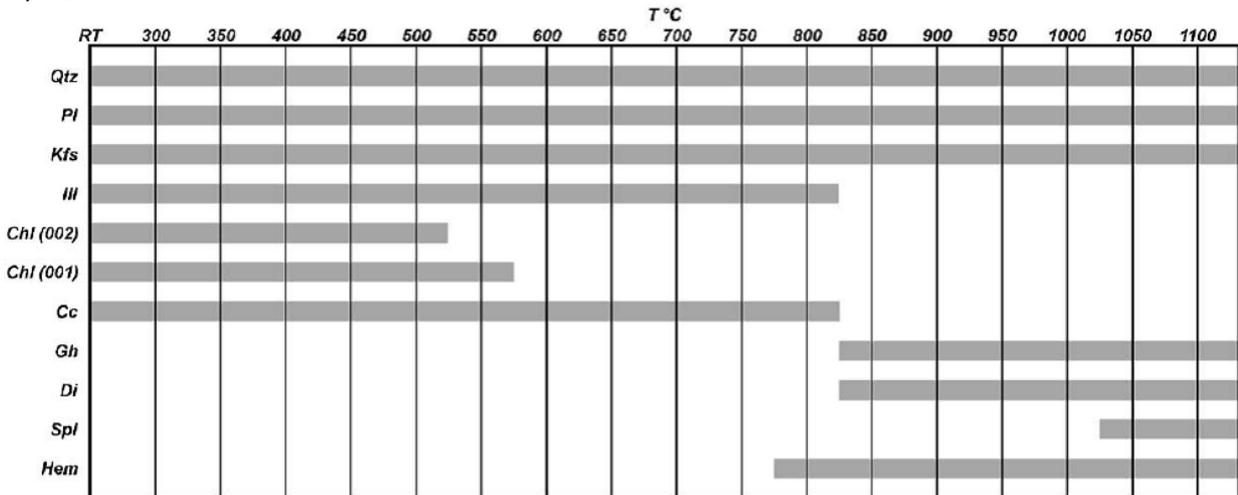
Figura 14 – Diffattogramma del campione 11399.27, caratterizzato dall'associazione mineralogica quarzo, diopside, K-feldspato, plagioclasio, calcite, ematite e gehlenite (associazione 7).

I campioni che mostrano calcite, diopside, o gehlenite (associazioni 3, 6 e 7), sono stati realizzati con argille contenenti una significativa frazione carbonatica. La maggior parte di questi sono stati considerati, dal punto di vista petrografico, come oggetti di importazione, in accordo con la scarsità di argille carbonatiche nell'area di Tayma, con l'eccezione dei campioni P21 e 11399.25. Tuttavia, l'utilizzo locale di argille contenenti una frazione carbonatica non può essere escluso; infatti i campioni che presentano l'associazione quarzo, plagioclasio, diopside, K-feldspato, muscovite ed ematite (associazione 4), sono stati considerati, sulla base delle caratteristiche petrografiche, prodotti locali.

Mettendo a confronto le associazioni mineralogiche individuate in diffrazione con i dati ottenuti da prove sperimentali di cottura su argille illitico-cloritiche contenenti una frazione carbonatica (Maritan et al., 2006), è possibile definire gli intervalli di cottura (Figura 15). La presenza di gehlenite e diopside indica temperature di cottura superiori a 850°C, mentre l'assenza di illite in molte delle associazioni suggerisce generali condizioni di cottura superiori a 950°C. I campioni che contengono calcite e illite (associazione 3) registrano temperature di cottura inferiori a 850°C. La contemporanea presenza di calcite, diopside e gehlenite indica temperature di cottura prossime a 850°C, con tempi di cottura non sufficienti a decomporre completamente i carbonati.

La presenza di spinello e di mullite permette di stabilire temperature di cottura superiori a 1050°C, dato che lo spinello inizia a cristallizzare a circa 950°C, e la mullite è stabile a partire da circa 1050°C. La presenza di ematite suggerisce condizioni di cottura ossidanti e temperature superiori a 800°C.

A)



B)

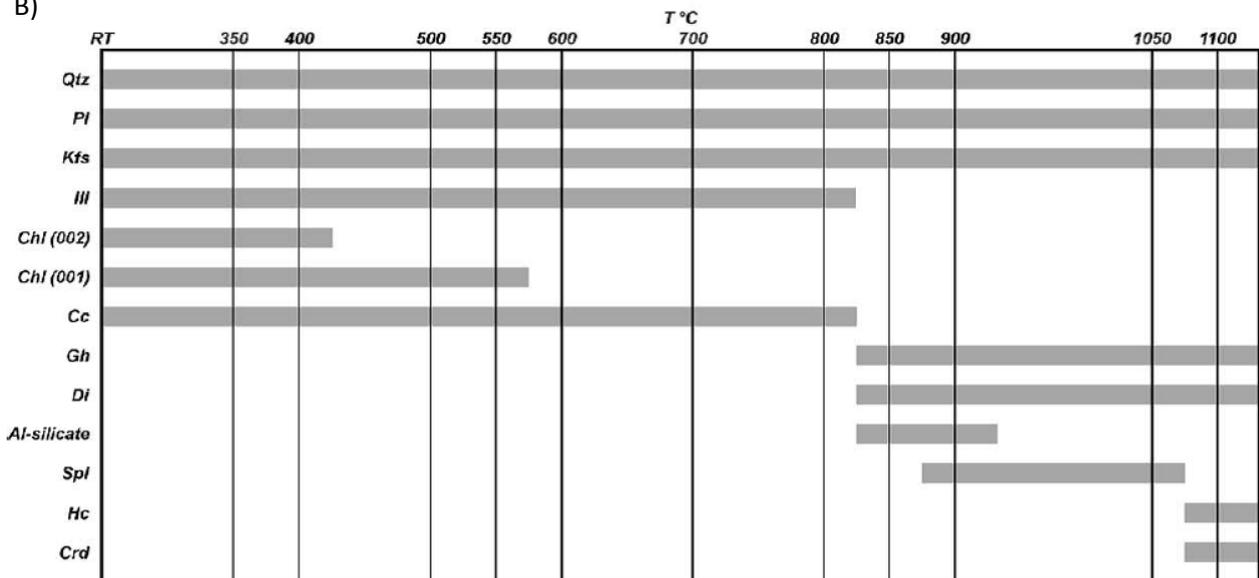


Figura 15 – Associazioni mineralogiche osservate in una argilla illitico-cloritica contenente carbonato a temperatura ambiente (RT) e dopo cottura a temperature crescenti, in condizioni ossidanti (A) e riducenti (B). Qtz: quarzo; Pl: plagioclasio; Kfs: K-feldspato; Ill: illite; Chl: clorite; Cc: calcite; Gh: gehlenite; Di: diopside; Spl: spinello; Hem: ematite; Hc: hercynite; Crd: cordierite (modificata da Maritan et al., 2006).

## 5. Analisi Chimica in Fluorescenza ai raggi X e Trattamento Statistico dei Dati

Negli studi di provenienza dei materiali ceramici di interesse archeologico, la determinazione della analisi chimica è uno strumento indispensabile. Tuttavia, la composizione chimica di un campione ceramico non sempre corrisponde a quella dell'argilla di partenza, in quanto questa è spesso miscelata in diverse proporzioni con smagranti o fondenti, oppure è sottoposta ad un processo di depurazione. Inoltre non sempre gli antichi siti di estrazione dei materiali argillosi utilizzati per la produzione ceramica sono ancora riconoscibili o accessibili. Quando sono disponibili scarti di cottura, si possiede un utile termine di confronto

con materiali di sicura produzione locale. L'approccio più frequente è quello di confrontare in modo statistico i dati chimici con quelli petrografici, attraverso un metodo multivariato.

La composizione chimica dei campioni ceramici è stata determinata in fluorescenza dei raggi X, presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara, utilizzando uno spettrometro Thermo ARL Advant'XP, con un tubo al Rh. Per ogni campione è stata misurata la concentrazione degli elementi maggiori ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e in traccia (Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sr, Sc, Th, V, Y, Zn, Zr). Tutti i campioni sono stati macinati e sottoposti a calcinazione a  $980^\circ\text{C}$ , per rimuovere i componenti volatili. Purtroppo, alcuni campioni avevano un peso inferiore alla quantità minima necessaria per poter essere analizzati in fluorescenza, quindi non sono stati presi in considerazione. Gli altri campioni sono stati compressi in pastiglie con acido borico e cera. Le percentuali in ossidi sono state normalizzate al materiale calcinato, per eliminare l'effetto di un possibile diverso grado di deidratazione subito dal campione durante il processo di cottura.

I dati chimici ottenuti (Tabella 2) sono stati esaminati secondo due diversi metodi di statistica multivariata, l'analisi di raggruppamento (*cluster analysis* CA) e l'analisi delle componenti principali (*principal component analysis* PCA), utilizzando il software Statgraphics® Centurion X64.

Una tecnica multivariata esamina una matrice di dati formata da  $n$  righe, ciascuna delle quali corrisponde a un campione, e da  $p$  colonne, che rappresentano le variabili considerate. L'analisi di raggruppamento è un insieme di tecniche statistiche che permettono di individuare e descrivere gruppi omogenei di campioni rispetto ad un insieme di caratteri considerati e secondo uno specifico criterio, all'interno di una popolazione eterogenea (Fabbris, 1989). Il metodo si basa su misure relative alla differenza tra unità applicando algoritmi che regolano la classificazione dei dati. Gli algoritmi raggruppano le unità sulla base della loro distanza reciproca, ovvero da quanto l'elemento preso in esame è distante dall'insieme stesso.

I punti principali dell'analisi dei *cluster* sono:

1. Scelta delle variabili di classificazione (unità osservate);
2. Scelta di una misura della dissomiglianza esistente fra le unità statistiche (ad es. il quadrato della distanza euclidea qualora si voglia dare un peso progressivamente maggiore agli oggetti che stanno oltre una certa distanza);
3. Scelta di un idoneo algoritmo di raggruppamento delle unità osservate (metodi gerarchici che conducono ad un insieme di gruppi ordinabili secondo livelli crescenti).

Il metodo di raggruppamento in questa analisi è quello gerarchico agglomerativo, il quale inizialmente considera gli individui come singole unità, e successivamente procede per fusioni di individui aventi caratteristiche simili e minori distanze reciproche, fino ad ottenere un unico gruppo che contiene tutte le unità.

Il prodotto finale dei metodi gerarchici non è una singola partizione delle  $n$  unità, ma una serie di partizioni che possono essere rappresentate graficamente attraverso un "dendrogramma" o "diagramma ad albero" nel quale sull'asse delle ordinate è riportato il livello di distanza, mentre sull'asse delle ascisse sono riportate le singole unità. Ogni ramo del diagramma (linea verticale) corrisponde ad un gruppo; la linea di congiunzione (orizzontale) di due o più rami individua il livello di distanza al quale i grappoli si fondono (Johnson, 1967; Everitt, 1979).

Tabella 2: Composizione chimica dei campioni ceramici analizzati in fruorescenza dei raggi X. I dati relativi agli ossidi sono normalizzati a 100% del calcinato; gli elementi in traccia sono espressi in ppm.

	11399.27	11727.6	P11	9853.4	10780.15	11399.25	10486.1	2272.1	4990.11	8637.6	10486.4	P10	10765.5	10.136.139	6808.3	P1	10172.17	P21	P15	P22
<b>SiO<sub>2</sub></b>	54.32	55.13	56.59	53.57	56.64	50.49	63.09	68.28	47.85	50.98	60.61	57.38	56.60	60.02	58.57	56.35	57.97	56.37	58.29	64.33
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.88	0.88	1.11	1.29	1.05	0.66	1.24	0.43	0.74	0.76	1.18	1.15	1.12	0.98	1.41	0.65	1.07	0.78	0.82	0.47
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14.71	17.64	26.81	14.28	25.47	11.27	20.83	15.79	12.66	11.88	22.88	24.85	25.98	21.07	20.83	11.31	21.61	15.08	15.38	9.32
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.38	9.23	8.42	10.52	10.56	5.53	8.69	5.21	5.20	7.02	8.55	9.73	8.82	9.10	10.27	5.00	11.30	5.87	9.35	4.75
<b>MnO</b>	0.07	0.12	0.02	0.13	0.03	0.09	0.01	0.04	0.04	0.14	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02	0.14	0.07	0.06	0.03	0.11
<b>MgO</b>	4.93	5.26	1.01	3.69	1.04	3.42	0.51	1.49	6.74	7.77	0.79	0.98	1.05	1.19	1.76	6.77	1.31	5.97	3.36	5.70
<b>CaO</b>	13.66	7.07	0.43	10.11	0.65	23.78	0.43	3.20	21.55	17.49	0.50	0.38	1.20	3.10	2.28	15.53	2.07	8.62	1.75	10.70
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.69	0.80	0.62	1.96	0.39	2.20	0.53	2.85	0.26	2.22	0.69	0.26	0.68	0.47	0.83	2.46	0.36	0.67	0.73	0.43
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.24	3.76	4.79	3.78	4.02	2.24	4.60	2.61	4.77	1.50	4.69	4.98	4.40	3.94	3.91	1.58	4.12	6.20	7.99	3.95
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1.12	0.11	0.20	0.68	0.14	0.31	0.08	0.10	0.19	0.24	0.09	0.24	0.12	0.10	0.12	0.21	0.12	0.39	2.30	0.24
<b>Totale</b>	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<b>Ba</b>	187	439	631	349	583	257	952	291	104	243	865	773	656	553	421	343	567	590	439	336
<b>Ce</b>	38	58	125	53	102	53	106	45	33	30	117	98	108	83	110	46	102	60	58	37
<b>Co</b>	21	41	12	42	11	20	10	11	16	35	12	13	11	13	18	18	17	17	11	15
<b>Cr</b>	64	575	130	212	121	93	109	72	88	378	126	125	141	123	121	115	120	97	18	62
<b>Cu</b>	34	54	51	45	43	19	34	17	21	31	42	46	53	42	22	17	44	45	48	32
<b>Ga</b>	22	23	36	22	31	15	28	20	19	15	31	34	35	28	29	15	32	24	31	13
<b>Hf</b>	3	10	14	9	14	1	19	13	3	3	17	14	15	12	18	4	14	9	9	6
<b>La</b>	10	26	78	19	76	24	63	28	16	18	75	61	74	57	73	36	72	29	0	22
<b>Nb</b>	19	13	21	20	18	18	21	7	11	11	19	18	20	15	23	11	17	15	21	10
<b>Nd</b>	28	24	56	25	44	19	51	36	13	12	57	49	46	39	60	18	55	30	76	19
<b>Ni</b>	73	418	84	145	29	52	27	23	42	254	39	35	57	41	51	48	44	49	32	39
<b>Pb</b>	18	23	64	12	75	15	225	12	12	4	128	61	70	52	23	6	133	23	95	13
<b>Rb</b>	52	139	184	28	171	15	140	35	52	21	151	165	162	133	85	40	138	112	141	61
<b>S</b>	0	0	0	0	0	4724	0	0	1431	1250	0	0	0	0	0	2105	0	2064	0	1484
<b>Sc</b>	16	24	22	19	20	13	21	12	18	18	20	24	23	22	20	15	22	16	6	14
<b>Sr</b>	227	247	168	385	161	726	265	211	221	345	213	170	226	181	448	192	209	216	361	168
<b>Th</b>	3	11	29	5	20	4	22	5	6	4	25	24	24	19	19	6	21	15	4	8
<b>V</b>	122	130	125	141	110	97	110	50	135	135	119	118	122	108	106	90	121	129	69	69
<b>Y</b>	10	25	34	20	29	13	34	39	15	16	33	31	32	26	31	15	29	12	0	12
<b>Zn</b>	95	112	73	110	69	50	74	126	50	67	89	77	79	74	80	58	98	66	99	45
<b>Zr</b>	215	136	148	195	161	104	355	247	110	104	252	162	154	149	290	143	186	96	167	105

L'algoritmo gerarchico impiegato utilizza il metodo di Ward, il quale minimizza la varianza all'interno dei gruppi ossia, ad ogni passo tende ad ottimizzare la partizione ottenuta tramite l'aggregazione di due elementi. Una partizione è considerata tanto migliore quanto più le classi risultano omogenee e differenti l'una dall'altra. Tale metodo permette di determinare anche campioni anomali (*outlier*), e perciò riconoscere le variabili (elementi chimici) che causano l'anomalia.

Dall'analisi dei *cluster*, si nota che i campioni possono essere ripartiti in due raggruppamenti principali (Figura 16). Da questo si osserva una certa correlazione tra gruppi petrografici e *cluster*, tranne per alcuni campioni che pur appartenendo allo stesso gruppo petrografico si posizionano in *cluster* diversi. Tale situazione può essere dovuta non solo dalla tipologia di inclusi in essi presenti, ma anche dalla composizione della frazione più fine, rappresentata dalla pasta di fondo. In particolare il campione P21 appartiene al gruppo petrografico 2 (ceramiche ricche in ARF), ma è caratterizzato dalla presenza di una certa componente carbonatica, come evidenziato anche dall'analisi diffrattometrica (XRD).

Entrambi i *cluster* sono caratterizzati al loro interno da una notevole eterogeneità, legata probabilmente all'utilizzo di argille di partenza differenti.

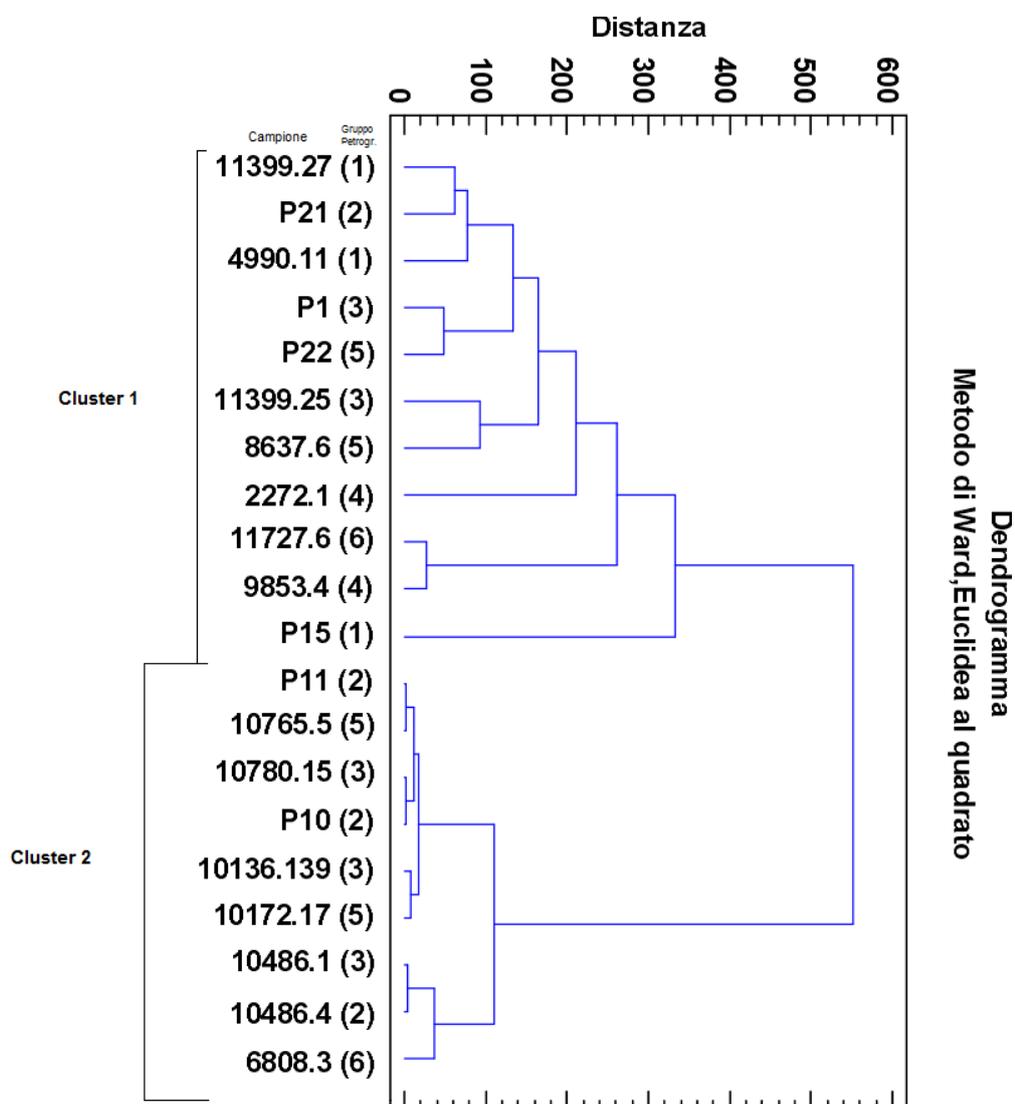


Figura 16 – Dendrogramma dell'analisi dei cluster dei dati chimici.

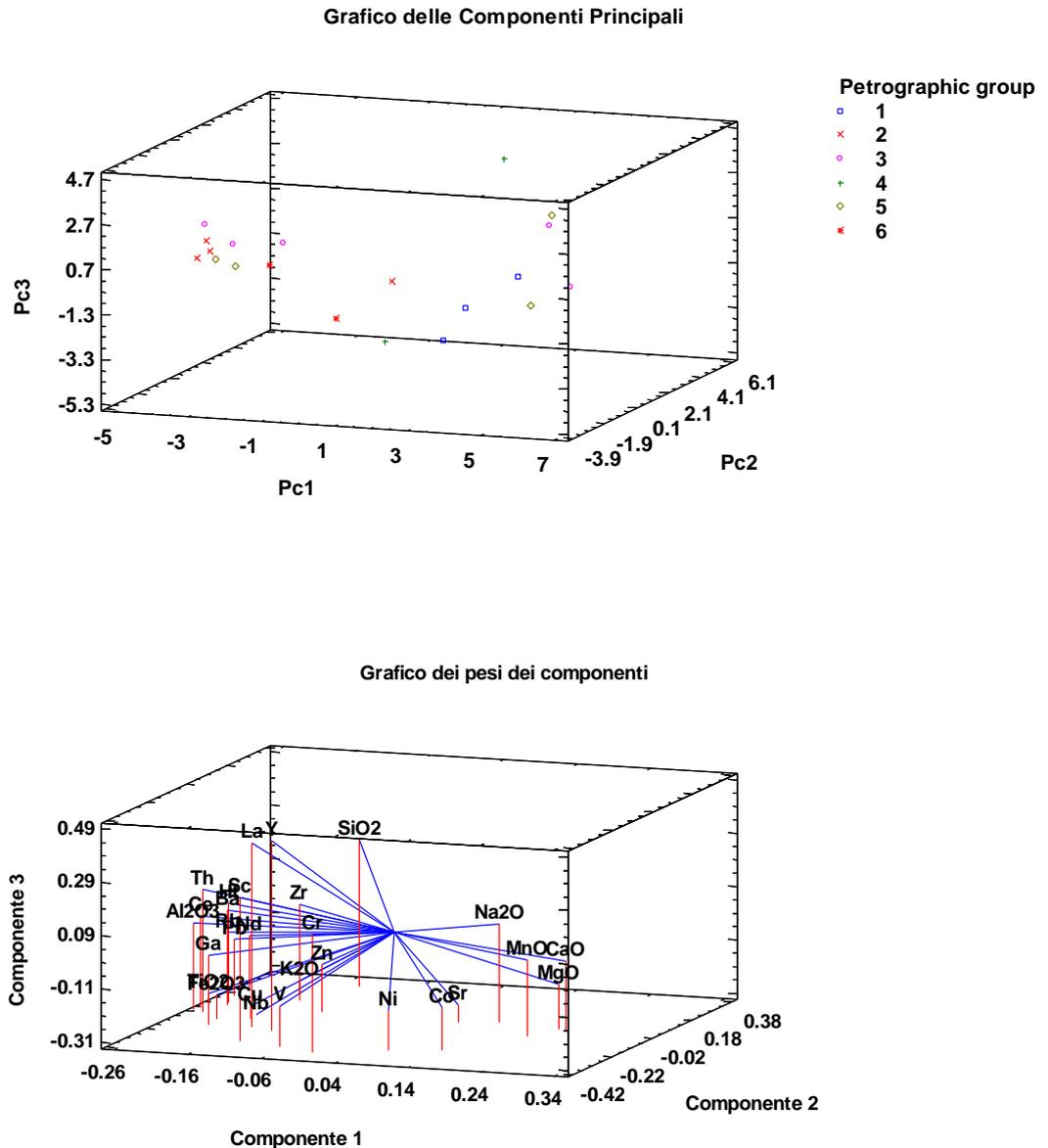


Figura 17 – Diagramma dei punteggi (sopra) e diagramma dei carichi dei fattori (sotto).

L'analisi delle componenti principali è una tecnica di analisi multivariata il cui scopo è:

1. Dare una visione generale del problema;
2. Capire le relazioni tra i campioni e/o le classi considerate;
3. Fornire un'indicazione preliminare sul ruolo delle variabili, mettendo eventualmente in luce la possibilità di eliminarne alcune che, essendo strettamente correlate tra loro, portano informazioni simili e possono quindi essere considerate ridondanti.

È un metodo fattoriale in quanto consente la riduzione del numero delle variabili attraverso la costruzione di nuove variabili sintetiche, chiamate componenti principali, ricavate da combinazioni lineari delle variabili

iniziali a mezzo di opportuni fattori. Le componenti principali sono gli assi relativi alle direzioni di massima varianza, in ordine decrescente di importanza. Pertanto, la prima componente principale è in grado di spiegare la maggiore percentuale di varianza, la seconda ne descrive una percentuale inferiore, e a seguire tutte le successive. I dati rilevati per un campione di  $n$  unità, possono essere rappresentati in diversi grafici a dispersione, bidimensionale o tridimensionale, a seconda del numero di variabili considerate.

Nel diagramma dei punteggi (*score plot*) i campioni sono proiettati come punti il cui simbolo rappresenta il gruppo di appartenenza stabilito *a priori* (che nel caso specifico è il gruppo petrografico); è possibile quindi confrontare la classificazione petrografica con i dati chimici, e avere una visualizzazione della variabilità compositiva dei singoli gruppi. Nel diagramma dei pesi dei fattori (*loading plot*) le variabili considerate sono visualizzate in forma di vettori; si riesce in questo modo ad apprezzare quali variabili abbiano il peso maggiore nel determinare le differenze compositive tra i diversi campioni o gruppi di campioni.

Dall'analisi delle componenti principali i campioni si dividono in due gruppi (Figura 17), concordemente con quanto descritto dall'analisi dei *cluster*. Un gruppo (primo *cluster*) si posiziona lungo la direttrice di maggior peso di CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O e MnO, mentre il secondo si allinea lungo la direttrice dell'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una serie di campioni appartenenti a gruppi petrografici che si collocano nel *cluster 2*, si proiettano in una posizione intermedia con il *cluster 1*. Questo carattere può essere dovuto alla presenza di una certa frazione carbonatica nella materia prima di partenza, e questo giustificerebbe anche la presenza piuttosto diffusa di diopside e gehlenite tra le fasi prodottesi durante il processo di cottura.

## 6. Conclusioni

Le analisi petrografiche, chimiche e microstrutturali, condotte con diverse tecniche analitiche sulle ceramiche provenienti dal sito archeologico di Tayma hanno permesso di identificare la provenienza e capire alcuni aspetti della tecnologia produttiva.

Attraverso l'analisi petrografica è stato possibile individuare 6 gruppi petrografici riconoscendo la natura degli inclusi e, attraverso un confronto con le litologie presenti nell'area di interesse, capire quali reperti fossero di produzione locale (gruppi petrografici 2, 3 e 6) e quali di importazione (gruppi petrografici 1, 4 e 5).

L'elaborazione dei dati chimici attraverso l'analisi statistica delle componenti principali ha permesso di individuare due gruppi omogenei, che coincidono con i gruppi petrografici 2, 3 e 6, e con quelli 1, 4 e 5, rispettivamente; i primi sono caratterizzati da un contenuto elevato in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, i secondi da una significativa concentrazione in CaO che riflette un maggiore tenore in carbonati nella materia prima. Questi dati sono quindi coerenti con le osservazioni petrografiche.

I dati diffrattometrici hanno permesso di stimare le temperature di cottura che sono risultate mediamente elevate (generalmente superiori a 1000°C), entro intervalli termici relativamente ristretti, suggerendo che i ceramisti di Tayma avevano ottime capacità nella produzione ceramica e nel controllo delle condizioni di cottura. Le ceramiche caratterizzate da una associazione quarzo, K-feldspato, mullite, spinello suggeriscono che la materia prima con la quale sono state realizzate dovesse avere un certo contenuto in caolinite. È interessante notare che tutti questi campioni ricadono nel gruppo ad alto tenore in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e petrograficamente appartengono ai gruppi 2, 3 e 6, cioè con le ceramiche di probabile produzione locale. Questo dato è coerente con la abbondanza di argille caoliniche nell'area di Tayma.

## 7. Bibliografia

- Bacelle, L. and Bosellini, A. 1965. Diagrammi per la stima visiva della composizione percentuale nelle rocce sedimentarie. *Annali Università di Ferrara Sez. IX Scienze Geologiche e Paleontologiche* 1: 59–62.
- Everitt B.S. 1979. Unresolved problems in cluster analysis, *Biometrics*.
- Fabbris L. 1989. L'indagine campionaria. *Metodi, disegni e tecniche di campionamento*.
- Giannetta M. 2010. Studio archeometrico dell'evoluzione tecnologica della produzione ceramica del sito di Tayma (Arabia Saudita) in quasi 2000 anni di storia. PhD Thesis, Padova University.
- Johanson S.C. 1967. Hierarchical clustering schemes, *Psychometrika*.
- Maritan et. al. 2006. Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter
- Whitbread, I.K. 1986. The characterisation of argillaceous inclusions in ceramic thin sections. *Archaeometry*, 28: 79-88.
- Whitbread, I.K. 1989. A proposal for the systematic description of thin sections towards the study of ancient ceramic technology. In Maniatis Y. (Ed.) *Proceedings of the 25th International Symposium of Archaeometry*, Athens, 1986. Elsevier, Amsterdam: 127-138.
- Whitbread, I.K. 1995. Greek transport amphorae: a petrological and archaeological study. *Fitch Laboratory Occasional Paper*, 4, British School at Athens.