

GEOCHIMICA ED ARCHEOLOGIA

Lezione 11

Gianluca Sottili

AA 2021-22

Ambienti di formazione e di deposizione delle argille

La classificazione mineralogica delle argille

Aspetti mineralogici e geochimici

La "tracciabilità" delle argille

La geochimica nei processi di cottura delle argille

Fondamenti di geochimica applicati ai processi di degrado delle terrecotte

La ceramica 'tecnica'

Dalla composizione elementare delle argille alla terracotta

Elementi maggiori.

Ossidi che generalmente compongono il 90% di un'analisi di un'argilla.

Tali elementi possono essere utilizzati in alcuni casi per identificare le differenze di origine di materiali che non sono ovvi quando si usano metodi di indagine più semplici, come l'identificazione ottica. Inoltre, differenze negli elementi maggiori possono identificare processi tecnologici per ottenere patine, smalti etc.

Gli elementi in tracce.

Possono comportarsi in due modi nei minerali presenti in un impasto argilloso.

- si trovano per vicarianza in una fase composta di elementi maggiori
- possono formare fasi specifiche per conto proprio.

A volte elementi in tracce possono essere usati come traccianti per quanto riguarda l'origine di un impasto argilloso (o nella ceramica).

In alcuni casi alcuni elementi in tracce possono rivelare processi tecnologici di raffinazione o elaborazione di impasti argillosi (es. dello Zn nella ceramica a figure nere)

Zn in Athenian Black Gloss Ceramic Slips: A Trace Element Marker for Fabrication Technology

Marc Walton,^{‡,†} Karen Trentelman,[§] Ilaria Cianchetta,[§] Jeffrey Maish,^{||} David Saunders,^{||}
Brendan Foran,^{||} and Apurva Mehta^{††}

[‡]Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Tech K111, Evanston, Illinois 60208

[§]The Getty Conservation Institute, 1200 Getty Center Drive, Suite 700, Los Angeles, California 90049

[†]The J. Paul Getty Museum, 1200 Getty Center Drive, Suite 1000V, Los Angeles, California 90049

^{||}The Aerospace Corporation, 2310 E. El Segundo Blvd., El Segundo, California 90249

^{††}SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Rd., Menlo Park, California 94025



Le molecole d'acqua che impregnano i materiali argillosi possono essere estratte in due diversi modi: si possono riscaldare le argille fino all'evaporazione o possono essere “spremute via” dal loro sito attraverso l'applicazione di una pressione.



Le argille riscaldate rilasciano acqua.

Parte dell'acqua proviene dall'interno della struttura di argilla (ioni idrogeno più ossigeni).

Quando l'acqua lascia la struttura, i minerali di argilla diventano instabili e vengono distrutti per diventare, più spesso, una sostanza vetrosa.

Questa trasformazione lascia il materiale argilloso in un altro stato più rigido e non idratante.

L'argilla distrutta da il riscaldamento nella produzione di ceramica conferisce rigidità e stabilità fisica al oggetto.

Gli ioni idrogeno formano quella che viene chiamata acqua cristallina, che è espulsa come H_2O quando i minerali vengono distrutti dal riscaldamento.

I costituenti fondamentali della ceramica sono tre:

- L'**argilla**, una roccia sedimentaria composta da minerali derivanti dall'erosione di rocce silicatiche e quindi costituiti prevalentemente da **silicio**, **alluminio** e **ossigeno** e in sottordine da calcio, magnesio, sodio, potassio, ferro, manganese e titanio; i principali minerali argillosi sono l'**illite**, la **montmorillonite**, la **caolinite**.
- L'**acqua**, addizionata all'argilla in rapporto 1:4
- Le cosiddette **tempere** (*fillers* in inglese), materiali aventi **funzioni varie**, di **natura organica** (sterco, paglia, fieno) ma soprattutto **inorganica** (conchiglie, spicule, sabbia, calcare, arenaria, basalto, cenere vulcanica) e comprendenti anche frammenti di ceramiche usate in precedenza, i cosiddetti *grog*; le funzioni principali delle tempere sono il **permettere un'evaporazione capillare dell'acqua**, **minimizzare la contrazione dell'argilla durante la cottura**, **prevenire la rottura del manufatto dopo cottura e coadiuvare la vetrificazione**.

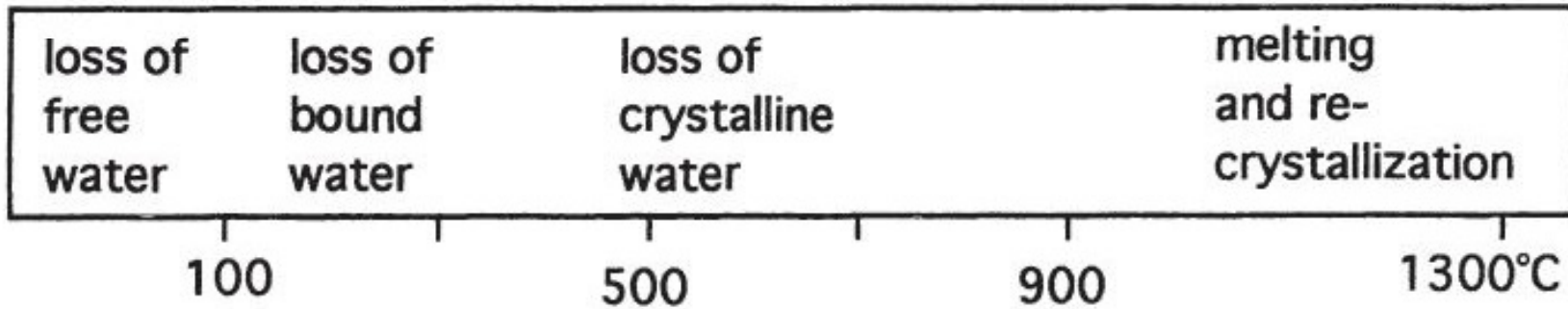
L'insieme di argilla, acqua e tempere costituisce il cosiddetto **impasto** e, dopo foggatura ed essiccazione, genera il **corpo ceramico** che è pronto per la cottura.

Durante la cottura dell'impasto ceramico avvengono una serie di reazioni che influenzano le proprietà del prodotto finale. I passaggi fondamentali sono i seguenti:

- 1) poco sopra i **100°C** si ha l'eliminazione dell'acqua residua, rimasta dopo l'essiccamento;
- 2) fino a **200°C** viene eliminata l'acqua interfogliare, racchiusa tra le particelle argillose;
- 3) tra **350°C e 650°C** le sostanze organiche presenti subiscono la combustione e vengono degradate a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) tra **450°C e 650°C** è eliminata l'acqua di costituzione, chimicamente legata; in questa fase l'argilla perde irreversibilmente la plasticità;
- 5) a **573°C** il quarzo passa dalla forma α alla forma β : ciò provoca un repentino aumento di volume pari a circa l'8%
- 6) tra **800°C e 950°C** si decompongono i carbonati: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2 + \text{CaO}$
- 7) da **700°C** in su inizia la sinterizzazione, il passo precedente alla fusione: le particelle si avvicinano le une alle altre e i pori si chiudono
- 8) sopra **1000°C** i silico-alluminati iniziano a rammollirsi e a fondere formando un vetro: si parla di vetrificazione;
- 9) la temperatura finale determina le proprietà del manufatto e la sua tipologia.

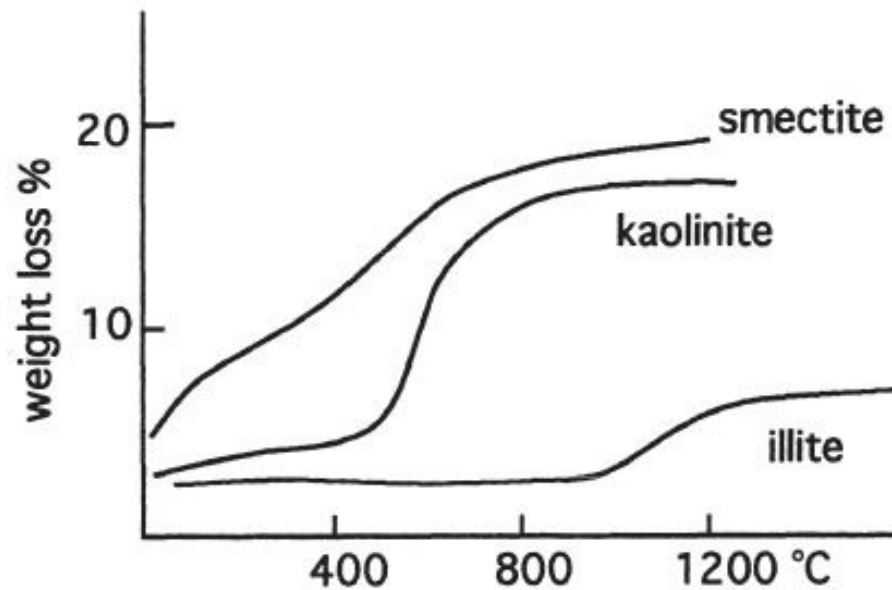
Stabilità termica della argille

Il **tempo**, la **temperatura** e la **composizione mineralogica** sono fattori fondamentali che condizionano la stabilità termica del sistema argilla+ acqua.



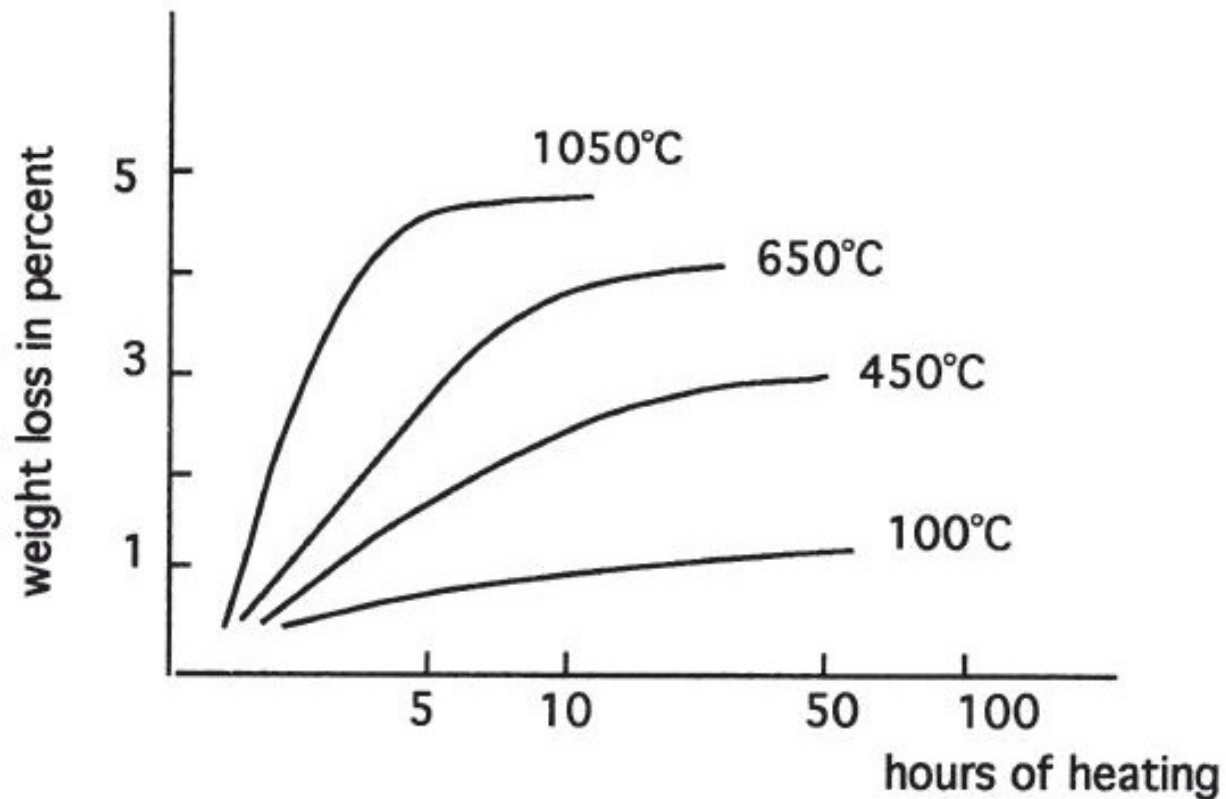
Stabilità termica della argille

Il **tempo**, la **temperatura** e la **composizione mineralogica** sono fattori fondamentali che condizionano la stabilità termica del sistema argilla+ acqua.



Stabilità termica della argille

La velocità con cui l'acqua viene persa dalle argille e la trasformazione da materiale cristallino ad amorfo è dovuta a diversi fattori. Questi sono fattori che regolano la **cinetica** o la velocità di reazione.



Stabilità termica della argille

Il processo di trasformazione da argilla umida a ceramica passa attraverso i seguenti stadi di lavorazione:

1- Essiccazione e perdita di acqua libera. Questo è lo stadio normalmente realizzato in condizioni atmosferiche o non riscaldate. Questo stadio è fatto lentamente al fine di evitare crepe o deformazioni dovute alla perdita del notevole quantità di acqua libera. Il restringimento dell'oggetto iniziale può essere fino al 15%. L'asciugatura iniziale avviene per periodi di giorni o una settimana.

2- I primi stadi di cottura coinvolgono la perdita di acqua intersitiziale (sulle superfici di materiali argillosi o tempere). Questo si ottiene a temperature superiore a 100°C di solito e per un periodo di tempo ragionevolmente lungo, ore. Non tutti i processi di produzione di ceramiche utilizzano questo passaggio.

3- La temperatura viene aumentata e il riscaldamento determina la perdita di acqua reticolare dai minerali argillosi. Questo è un processo irreversibile. Una volta che le argille hanno perso l'acqua, la ceramica diventa rigida.

4- La fase successiva determina la trasformazione totale delle argille e parziale fusione delle particelle non argillose. I granuli più grandi di tempere sono ancora identificabili.

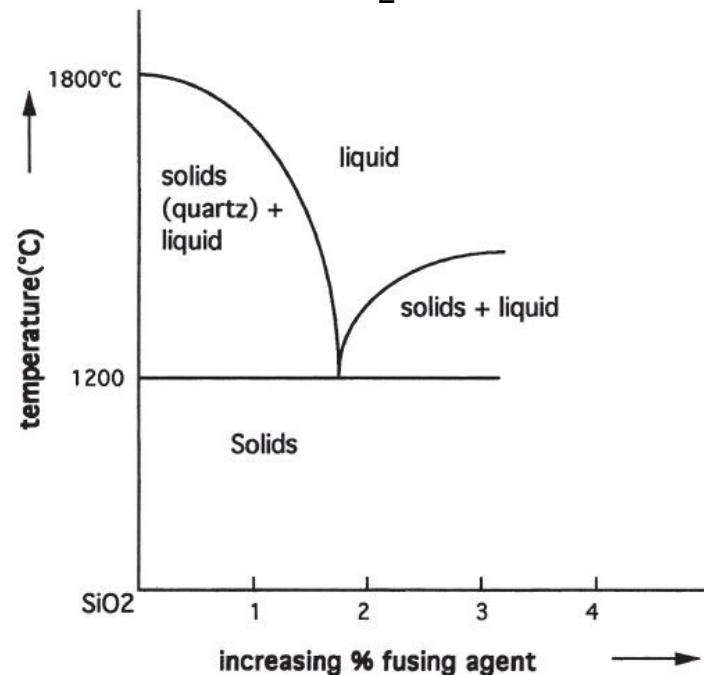
5- Lo stadio più avanzato della trasformazione della ceramica è quello in porcellana. Le argille e le tempere si fondono in un nuovo minerale, la mullite, un silicato di alluminio.

Stabilità termica della argille

Composizione dell'impasto e agenti fondenti

Se si usano solo argille refrattarie e un fondente refrattario come il quarzo, le temperature di cottura dovranno essere molto elevate per distruggere e sciogliere l'argilla e formare, quindi, una ceramica robusta, dura e impermeabile (temperature ben al di sopra di 1050 °C).

Tuttavia, se si aggiunge ossido di calcio, potassio o sodio in altre forme, la temperatura di fusione è notevolmente ridotta. Questi ossidi sono detti "agenti fondenti". Il più comune fondente è l'ossido di calcio (calce o CaO), che può essere aggiunto come tale o sotto forma di carbonato di calcio (CaCO₃), la calcite minerale, che degassa, rilasciando CO₂ durante la cottura nell'intervallo 700-900 °C.



Riduzione del ferro

Le argille più comuni contengono una certa quantità di ossido di ferro (circa 1-3%).

Il ferro in queste argille è spesso ossidato e molto spesso nelle sue forma di ossido di Fe_2O_3 , spesso accompagnata da un po 'd'acqua legata all'ossido in forma cristallina.

I cationi di ferro sono Fe^{3+} . Questo ossido può essere trasformato in una forma meno ossidata, ad esempio FeO , riscaldando in modo riducente l'ambiente di cottura (ad es. modificando le condizioni di combustione tramite una variazione della fugacità di ossigeno).

Riassumendo....

I **fondenti-leganti** principali sono la **calcite**, gli **ossidi e idrossidi di ferro** che durante la cottura subiscono profonde trasformazioni chimico-fisiche che portano alla **formazione di silicati complessi con un punto di fusione più basso rispetto a quello di altri componenti dell'argilla.**

La **granulometria** gioca un ruolo importante, perché i fondenti-leganti con granulometria fine completano la propria trasformazione in **tempi più brevi** e, quindi, un'azione relativamente più incisiva.

La **sinterizzazione**: durante la cottura, mediante reazione con i minerali argillosi e i degrassanti, creano attorno ai componenti un sottile velo viscoso con un inizio di fase vetrosa, che è incompleta. Tale componente vetrosa unisce tutti i componenti e consente di ottenere un corpo ceramico dotato di buona coesione, durezza e resistenza meccanica.

Nelle ceramiche antiche la sinterizzazione all'interno del materiale non era mai completa.

La **calcite svolge la sua azione legante a temperature relativamente basse**, alle quali avviene la dissociazione del carbonato (ca. 800°C o anche prima), per completarsi attorno ai 900°C.

Sulla reazione influiscono la composizione dell'impasto argilloso, la durata della temperatura massima raggiunta all'interno del forno e l'atmosfera di cottura.

La dissociazione provoca la formazione di ossido di calcio (CaO) e di biossido di carbonio (CO₂); quest'ultimo nel liberarsi accresce il volume dei pori, poi si disperde.

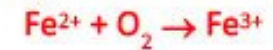
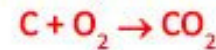
L'ossido di calcio, invece, esercita il suo potere **legante per reazione con gli altri componenti dell'impasto argilloso**, dando solidità e resistenza al manufatto. Superata la temperatura di dissociazione, i silicati che via via si formano sono stabili

Ricarbonatazione è un fenomeno di formazione di calcite per azione dell'anidride carbonica presente nell'atmosfera, con conseguente formazione di **calcinelli**.

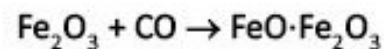
* I due punti critici della cottura sono la **temperatura** e l'**atmosfera**:

• **temperatura**: all'aumentare della temperatura si ottengono manufatti dalle caratteristiche diverse, sia in termini tecnologici, sia in termini cromatici;

• **atmosfera**: per atmosfera di cottura si intende per lo più la presenza o assenza di **specie ossidanti** quali l'**ossigeno**. L'effetto dell'ossigeno è quello di ossidare le sostanze minerali presenti nel minerale argilloso e di degradare il materiale organico eventualmente presente fino a eliminarlo:



In un'atmosfera ricca di **ossidante** si ha quindi lo sviluppo del colore **rosso** dovuto al **Fe³⁺**. In atmosfera povera di ossigeno e ricca di vapore acqueo o **monossido di carbonio (CO)**, un'atmosfera **riducente**, si ha invece la formazione di colore **nero** dovuto al **Fe²⁺** e all'incompleta combustione delle sostanze organiche:



Esistono in letteratura numerosissimi studi archeometrici di provenienza sulla ceramica nei quali si vuole determinare l'**origine di un reperto ceramico** o la **provenienza dell'argilla**. La gran parte di questi studi è basata sulla **determinazione della composizione elementare dei reperti**, effettuata mediante tecniche di analisi quali la **spettroscopia atomica** o la **fluorescenza X**.

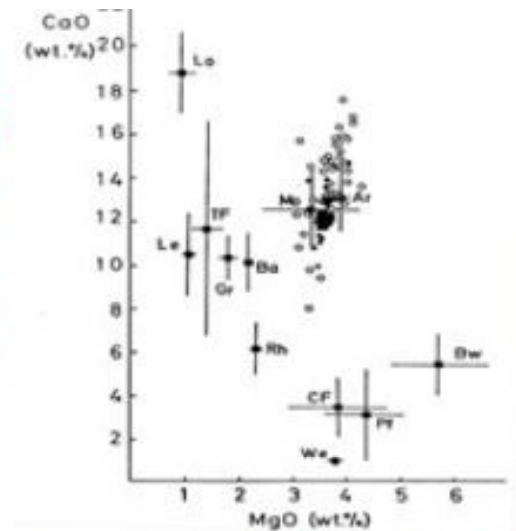
Ma è piuttosto difficile, se non impossibile, **correlare chimicamente una ceramica all'argilla con cui è stata preparata**, a causa delle trasformazioni chimico-fisiche delle materie prime.

Per correlare ceramica e argilla sarebbe necessario caratterizzare tutte le sorgenti possibili di argilla nell'ambito della zona di interesse archeologico, ma anche in questo caso non è detto che un letto argilloso abbia composizione elementare omogenea e differente rispetto ad altri letti.

La conservazione dei reperti ceramici sotto terra, caratteristica comune a tutti gli scavi archeologici, aggiunge un ulteriore elemento che altera la composizione originale dell'argilla, in quanto può esserci stata interazione chimica con i composti presenti nel terreno.

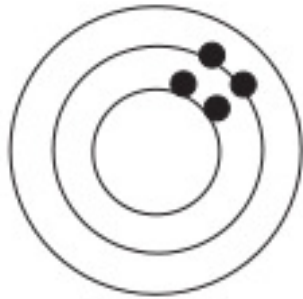
Per questo motivo, i chimici che si occupano di studi archeometrici sulla ceramica preferiscono classificare i reperti ceramici in base alla loro **composizione elementare**, senza correlarli all'argilla ma individuando le **differenze tra gruppi di manufatti**: questo è facilmente ottenibile confrontando i profili di distribuzione elementare di campioni di diversa origine.

L'attribuzione assoluta è poi realizzata confrontando la composizione di reperti di provenienza ignota con quella di reperti di provenienza certa sulla base di parametri stilistici.



La ceramica presenta, a seconda della temperatura di cottura, un grado più o meno elevato di **vetrificazione**. Il manufatto tende a passare dall'impasto, composto prevalentemente di minerali argillosi quindi aventi struttura cristallina, ad un prodotto che presenta una struttura amorfa più o meno diffusa passando dalla **terracotta**, in cui sono presenti ancora molti **minerali**, alla **porcellana** che è **totalmente vetrificata**.

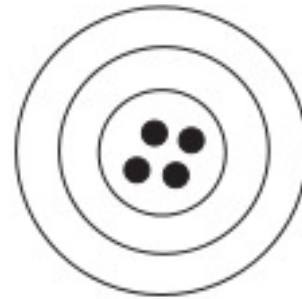
L'utilizzo dei dati geochimici nello studio delle argille e delle ceramiche



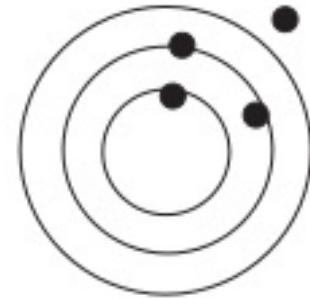
Preciso
non accurato



Non preciso
accurato



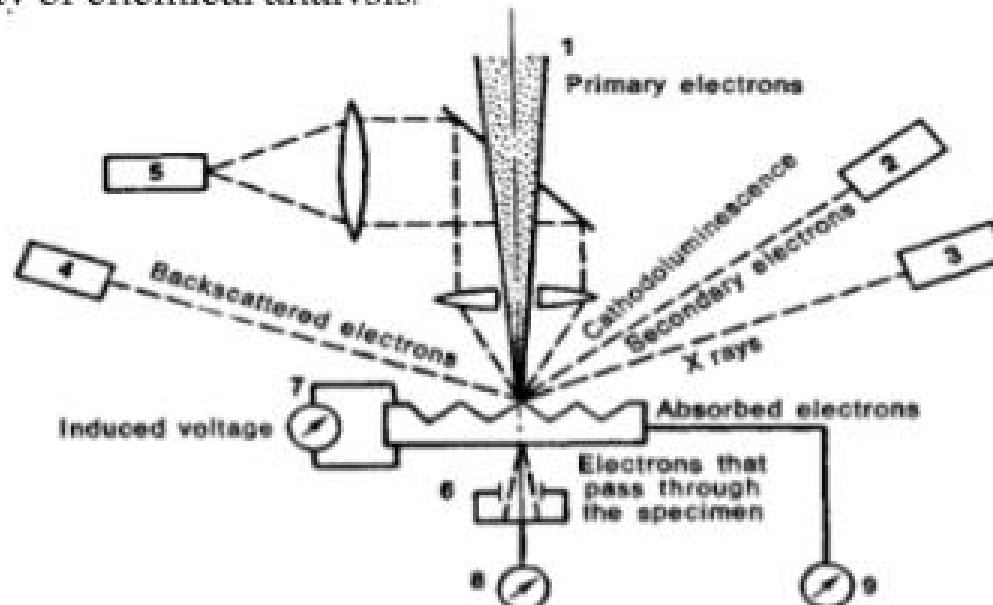
Preciso
accurato



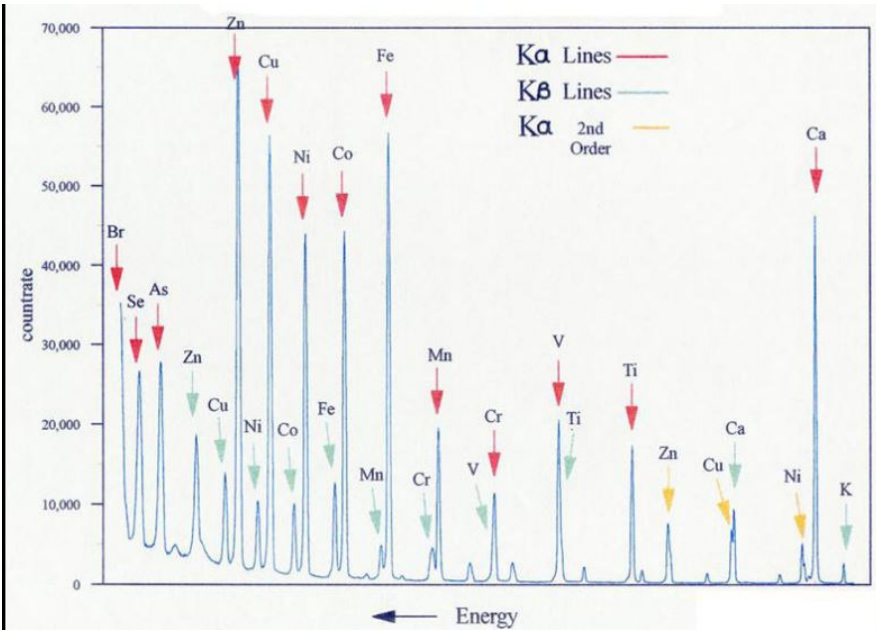
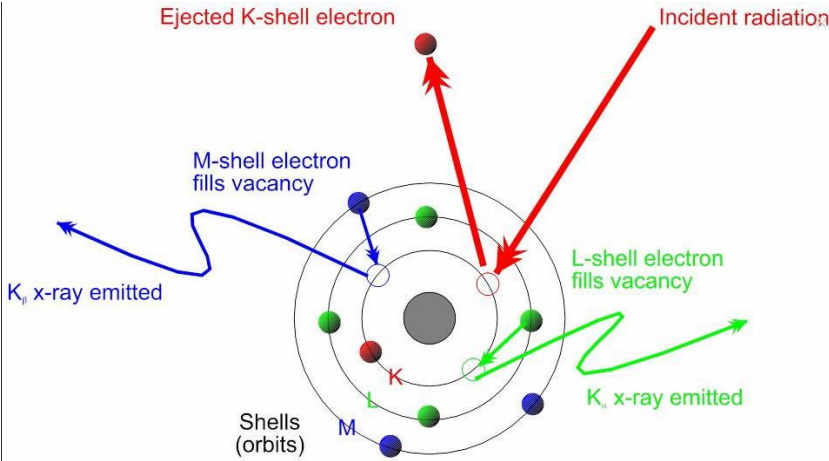
Non preciso
non accurato

ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS(EMPA)

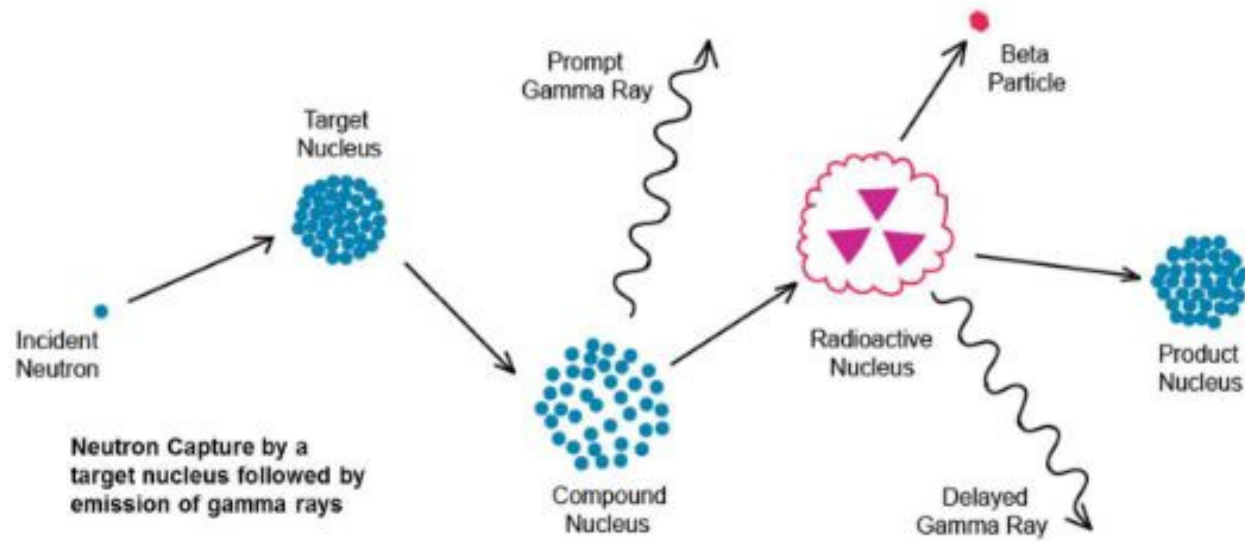
An electron probe micro-analyzer is a micro beam instrument used primarily for the *in situ* non-destructive chemical analysis of minute solid samples. EPMA is also informally called an **electron microprobe**, or just **probe**. It is fundamentally the same as an SEM, with the added capability of chemical analysis.



Spettrofotometria XRF (X-ray fluorescence spectroscopy o X-ray fluorescenc

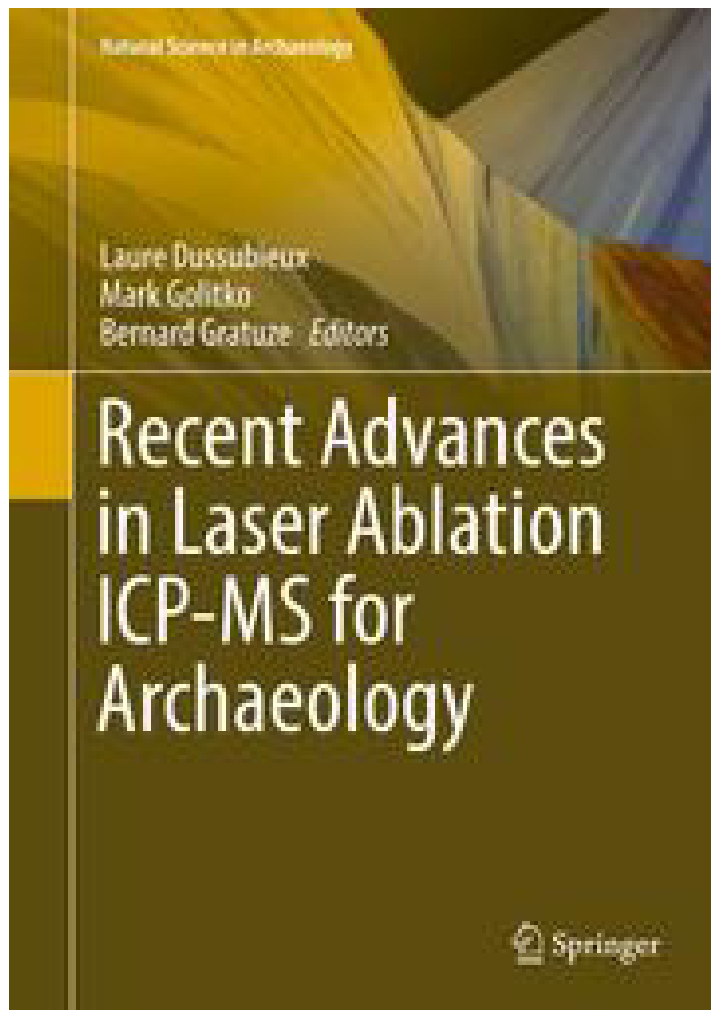


Analisi per attivazione neutronica (NAA)



Pb Isotopic Composition of Panamanian Colonial Majolica by LA-ICP-MS

Javier G. Iñáñez, Jeremy J. Bellucci, Juan Guillermo Martín, Richard Ash, William F. McDonough, and Robert J. Speakman



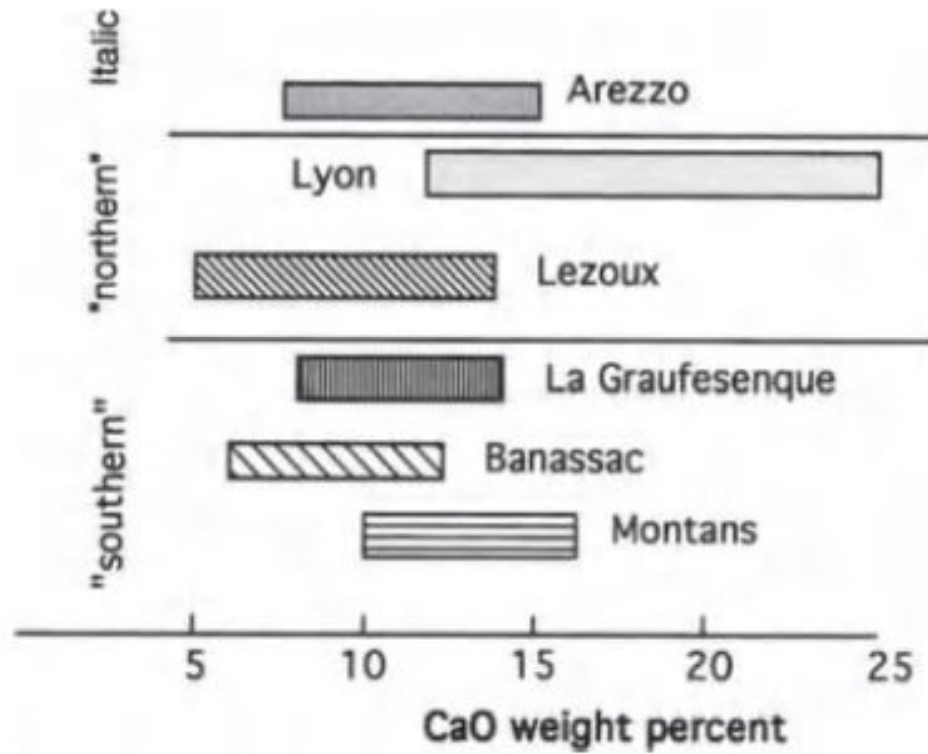
L'utilizzo dei dati geochimici nello studio delle argille e delle ceramiche

E. U.	FAD			
Sample	FAD13		FAD13-B	
Type	WP		BGS	
	$\sigma(4)^a$		$\sigma(3)^a$	
SiO ₂	58.01	0.32	58.02	0.17
TiO ₂	0.48	0.04	0.59	0.01
Al ₂ O ₃	19.75	0.20	19.23	0.09
FeO	3.20	0.11	4.19	0.06
MnO	0.15	0.05	0.12	0.02
MgO	0.55	0.02	0.79	0.03
CaO	4.22	0.65	4.70	0.15
Na ₂ O	3.28	0.08	3.43	0.20
K ₂ O	9.83	0.10	8.32	0.67
SO ₂	0.16	0.03	0.17	0.04
F	0.22	0.07	0.26	0.10
Cl	0.06	0.02	0.07	0.01
P ₂ O ₅	0.09	0.02	0.11	0.02
Total	100.00		100.00	
Total ^b	94.26		94.56	

$$SD = \sqrt{\frac{\sum |x - \bar{x}|^2}{n}}$$

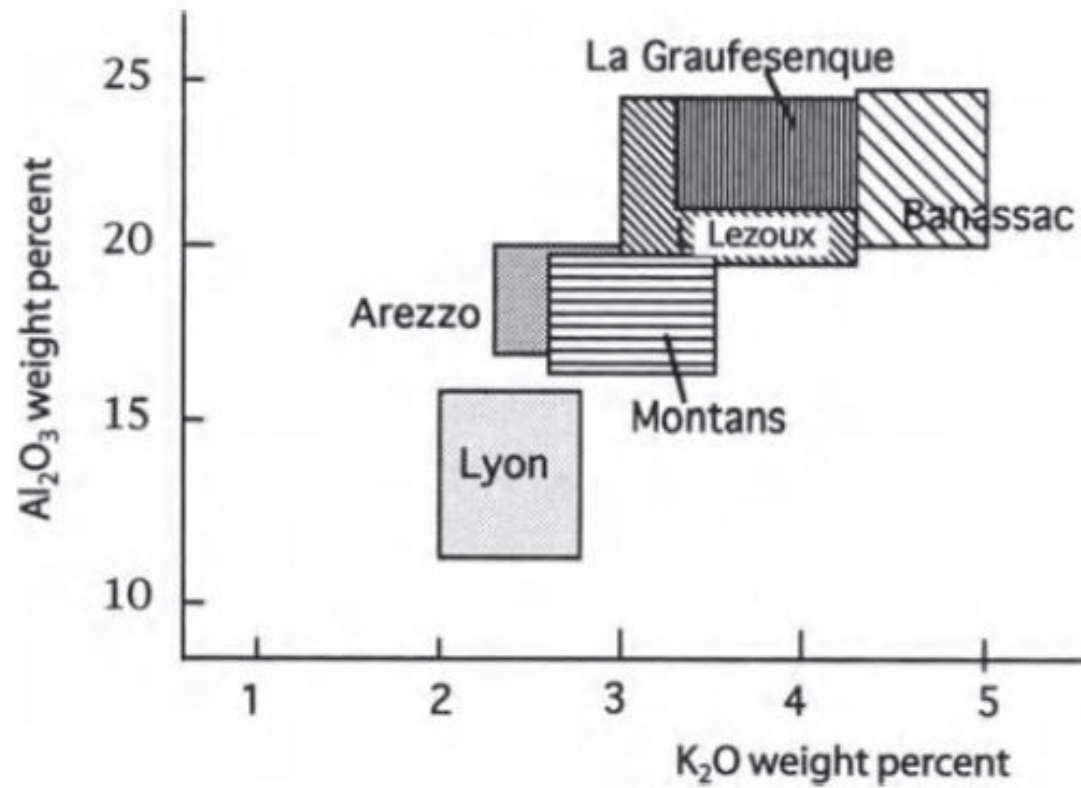
L'utilizzo dei dati geochimici nello studio delle argille e delle ceramiche

L'uso dei diagrammi di variazione: singolo elemento



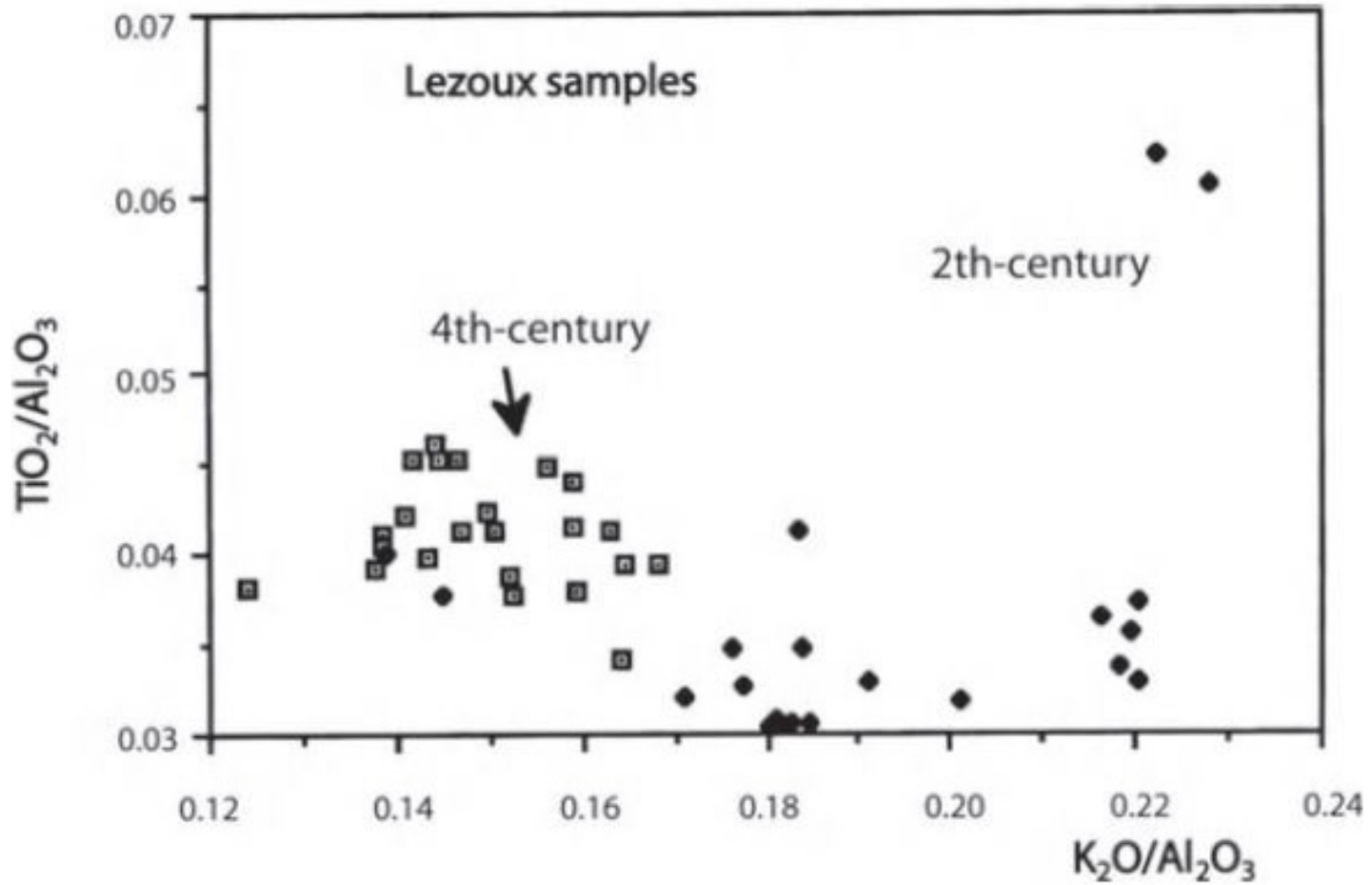
L'utilizzo dei dati geochimici nello studio delle argille e delle ceramiche

L'uso dei diagrammi di variazione: a due elementi



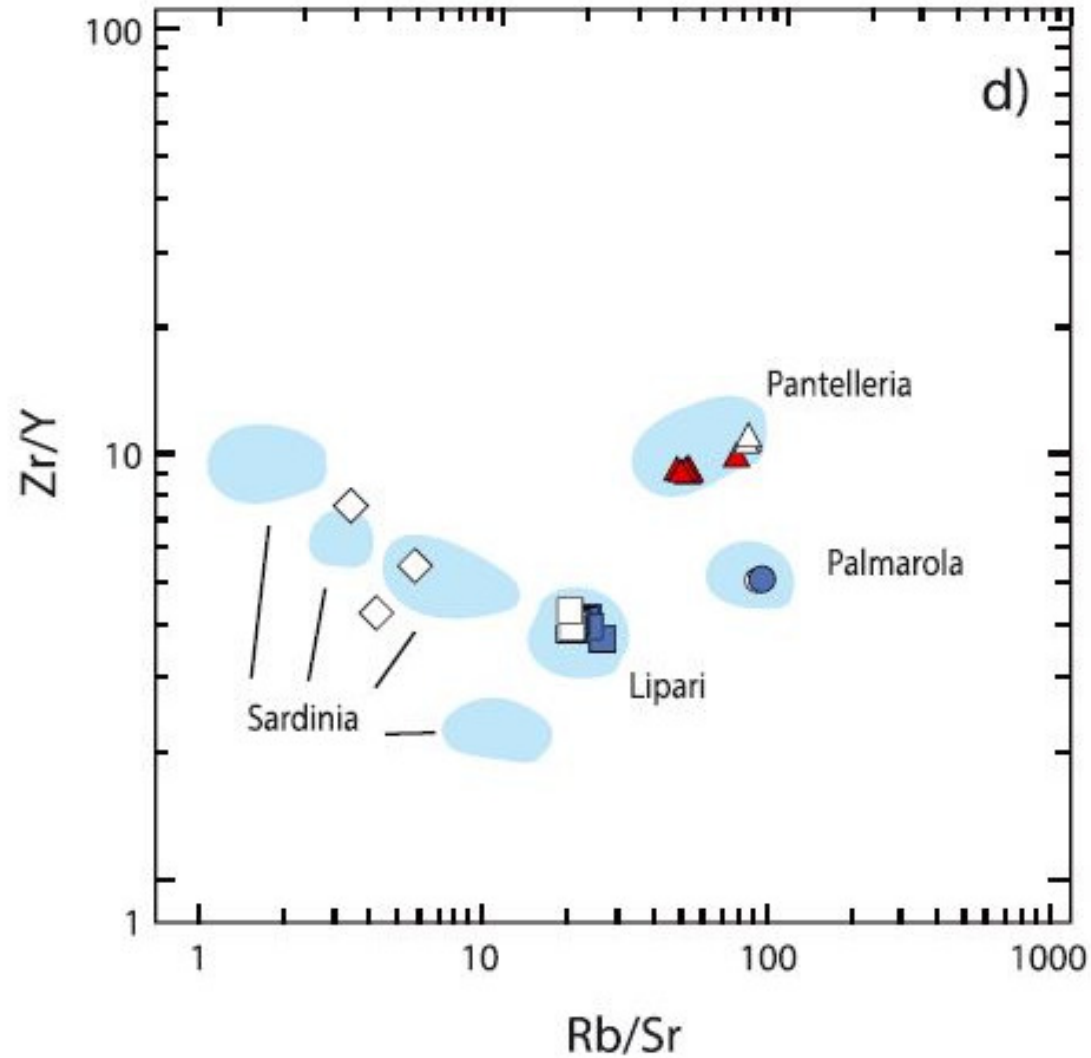
L'utilizzo dei dati geochimici nello studio delle argille e delle ceramiche

L'uso dei diagrammi di variazione: a tre elementi



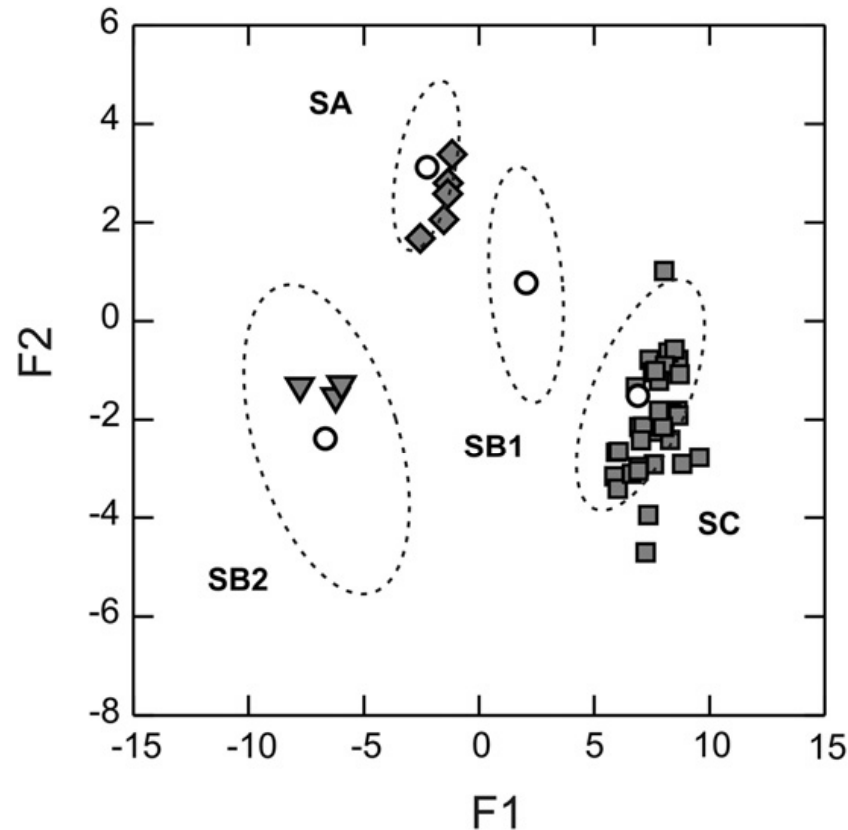
L'utilizzo dei dati geochimici nello studio delle argille e delle ceramiche

L'uso dei diagrammi di variazione: a quattro elementi



L'utilizzo dei dati geochimici nello studio delle argille e delle ceramiche

L'uso dei diagrammi di variazione: analisi statistica multivariata



$$F1 = 1.579 \times Na_2O + 14.432 \times Al_2O_3 + 5.292 \times SiO_2 + 2.385 \times K_2O + 15.364 \times CaO + 9.372 \times Fe_2O_3 - 625.748.$$
$$F2 = -16.718 \times Na_2O + 8.747 \times Al_2O_3 + 0.229 \times SiO_2 - 12.840 \times K_2O - 14.694 \times CaO + 4.333 \times Fe_2O_3 - 1.914.$$



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apgeochem



Lead isotopic analysis within a multiproxy approach to trace pottery sources. The example of White Slip II sherds from Late Bronze Age sites in Cyprus and Syria

V. Renson^{a,*}, A. Martínez-Cortizas^b, N. Mattielli^c, J. Coenaerts^d, C. Sauvage^e, F. De Vleeschouwer^f, C. Lorre^g,
F. Vanhaecke^h, R. Bindlerⁱ, M. Rautman^j, K. Nys^d, Ph. Claeys^a

^a Earth System Science, Geology Department, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium

^b Departamento de Edafología e Química Agrícola, University Santiago de Compostela, Fac. de Biología, Campus Universitario Sur 15782 Santiago de Compostela (La Coruña), Spain

^c Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Université Libre de Bruxelles, Avenue F.D. Roosevelt 50, 1050 Brussels, Belgium

^d Mediterranean Archaeological Research Institute, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium

^e Claremont Mckenna College, 500 E 9th Street, Claremont, CA 91711, USA

^f EcoLab, Campus Ensats, Avenue de l'Agrobiopole, BP 32607, Auzeville Tolosane, 31326 Castanet-Tolosan, France

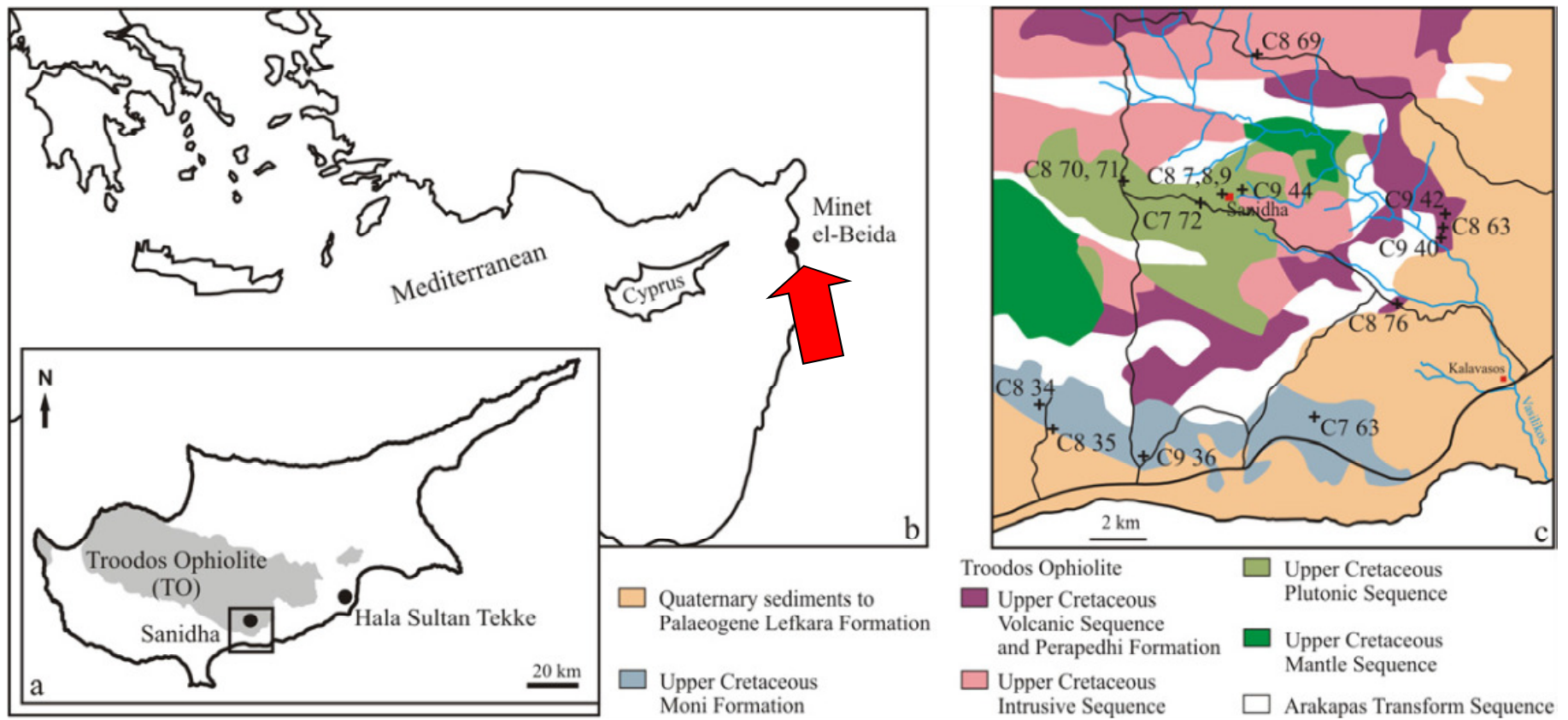
^g Musée d'Archéologie Nationale, Château – Place C. de Gaulle, 78105 Saint-Germain-en-Laye, France

^h Department of Analytical Chemistry, Ghent University, Krijgslaan 281-S12, 9000 Ghent, Belgium

ⁱ Department of Ecology and Environmental Science, Umeå University, SE-901 87 Umeå, Sweden

^j Department of Art History and Archaeology, 109 Pickard Hall Columbia, MO 65211-1420, USA

Lead isotope analyses were carried out on fragments of **White Slip II ware**, a **Late Bronze Age Cypriote pottery ware**, and on **raw materials** possibly used for their production. Sherds originate from three Late Bronze Age sites (**Hala Sultan Tekke** and **Sanidha** in **Cyprus** and **Minet el-Beida** in **Syria**) and **clays** come from the surroundings of **Sanidha**, a production site for **White Slip ware**. **X-ray fluorescence (XRF)** and a **Principal Component Analysis (PCA)** are combined with **Pb isotope analyses** to further investigate the effectiveness of the latter method within a multiproxy approach for pottery provenance study.



The pottery sherds from the three sites are compared between themselves and with potential raw material. **Additional X-ray diffraction (XRD) and analyses using a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray detection (EDX) facility were performed on selected sherds and clays.** This work confirms that the **clay source used for pottery production in Sanidha derives from local weathered gabbro.** It also shows that **different origins can be proposed for White Slip II ware sherds from Hala Sultan Tekke and Minet el-Beida** and that clays were prepared prior to White Slip II ware production. It finally confirms the **effectiveness of Pb isotopes in tracing pottery provenance not only by comparing sherd assemblages but also by comparing sherds to potential raw materials.**



Archaeological settings of the pottery samples

Hala Sultan Tekke

The Late Bronze Age settlement of Hala Sultan Tekke lies on the west shore of the Larnaca salt lake in southeastern Cyprus.

The material culture indicates that the town flourished from **the second half of the 14th century BC to the first half of the 12th century BC.**

Undoubtedly, Hala Sultan Tekke is one of the Cypriot urban polities that actively participated in the **Eastern Mediterranean exchange network**, in particular during this timespan (Åström, 1986).

Sanidha

The **Late Bronze Age site** of Sanidha is located in the foothills of the **Troodos Mountains**. The excavations revealed exceptionally important quantities of White Slip II and Monochrome fragments. Archaeological remains showed that Sanidha was a **large-scale production center for these pottery wares** (Todd, 2000, 2004).

The site was already occupied in the **Middle Bronze Age, but only became a pottery production center in the Late Bronze Age** (Todd, 1990) and White Slip II material is dated to the Late Cypriote II (Todd, 1990) that ranges from the **last quarter of the 15th century BC to the end of the 13th century BC** (Knapp and Cherry, 1994; Eriksson, 2007). The site was not a **permanent settlement, but was mainly devoted to the manufacture of pottery** (Todd and Hadjicosti, 1991)

Minet el-Beida

Ugarit is situated on the Ras Shamra tell, on the northern Syrian coast (Fig. 1b) near modern Lattaquia. The site, capital of a kingdom of the same name, was occupied continuously from the end of the 8th until the end of the 2nd millennium BC, but is **best known for its Late Bronze Age remains**. It was ideally located at the **junction of two major routes linking the coast and inner Syria and running along the Mediterranean**. Because of this strategic position, its well-sheltered main harbor Minet el-Beida, and its natural resources, the site experienced great prosperity and was a **major trade center, as demonstrated by imported materials** (e.g., Schaeffer, 1949, pp. 136–233; Yon et al., 2000),

Clay samples

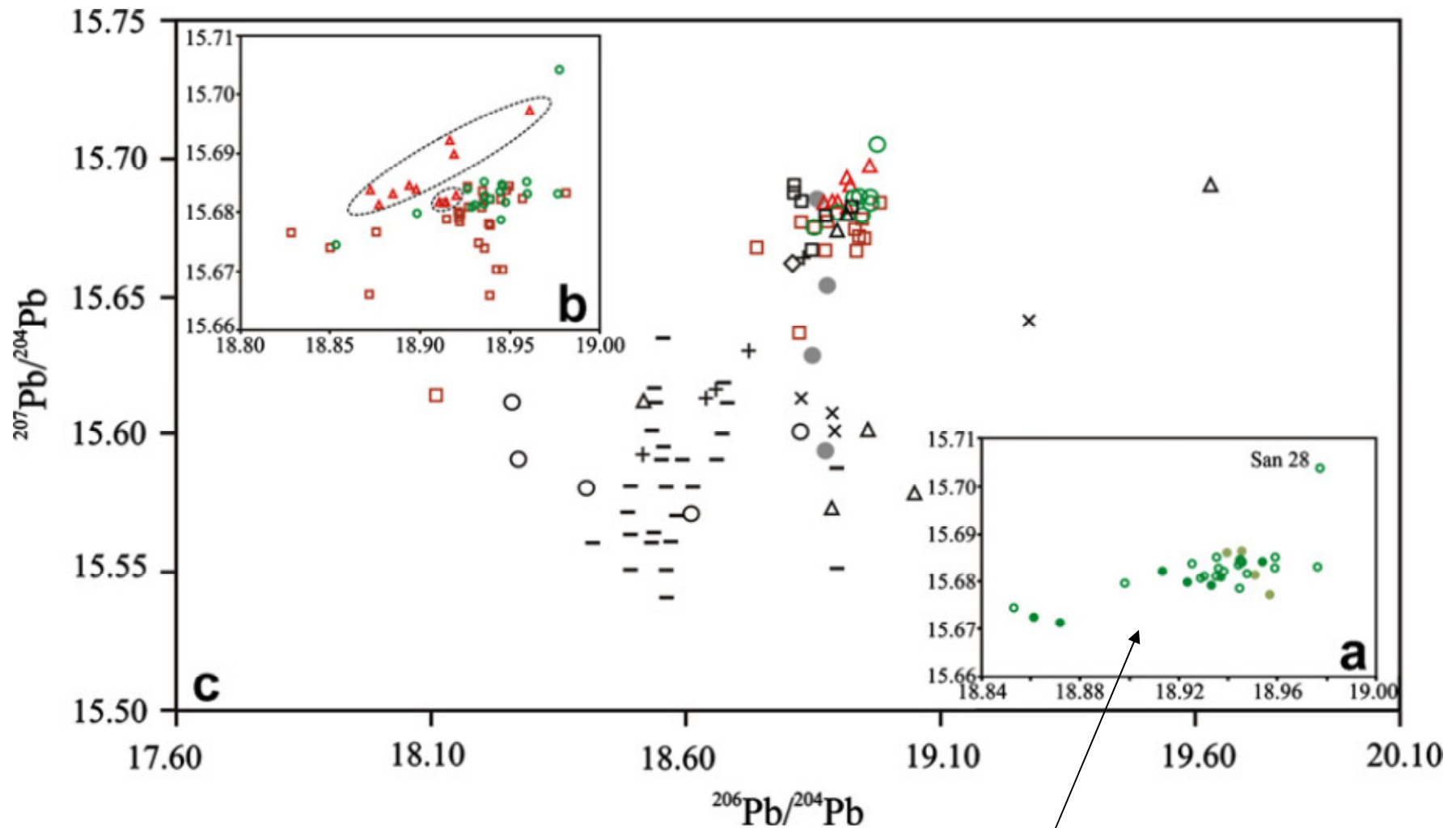
Sanidha is located in the Southern Troodos Transform Fault Zone, a geologically complex area, intensively faulted and characterized by rocks from the different sequences of the Troodos Ophiolite (Volcanic, Intrusive, Plutonic and Mantle sequences) and from the Transform sequence. In the SW and SE of this area, clays from the Upper Cretaceous Perapedhi, Kannaviou and Moni formations are developed.

The aims of this study are to:

- (1) investigate the Pb isotopic composition of pottery sherds from the only attested White Slip II production center, namely Sanidha;
- (2) examine the compatibility of the isotopic composition of the White Slip II sherds from Hala Sultan Tekke previously analyzed (Renson et al., 2011) with that of Sanidha;
- (3) compare the Pb isotopic composition of White Slip II sherds with that of a set of clays (including clays derived from the weathering of gabbros from Sanidha area) and with the results of Gomez et al. (1995);
- (4) test the hypothesis that proposed clays from the Moni formation (silt and bentonite clays embedding fragments from various lithologies from the Triassic to the Upper Cretaceous, Fig. 1c) as a potential raw material for White Slip II production (Renson et al., 2011); and
- (5) scrutinize the compatibility of the isotopic composition of a set of White Slip II sherds excavated in Minet el-Beida (Syria) with that of an assemblage of White Slip II sherds and clays from Cyprus.

Lead isotopic analysis

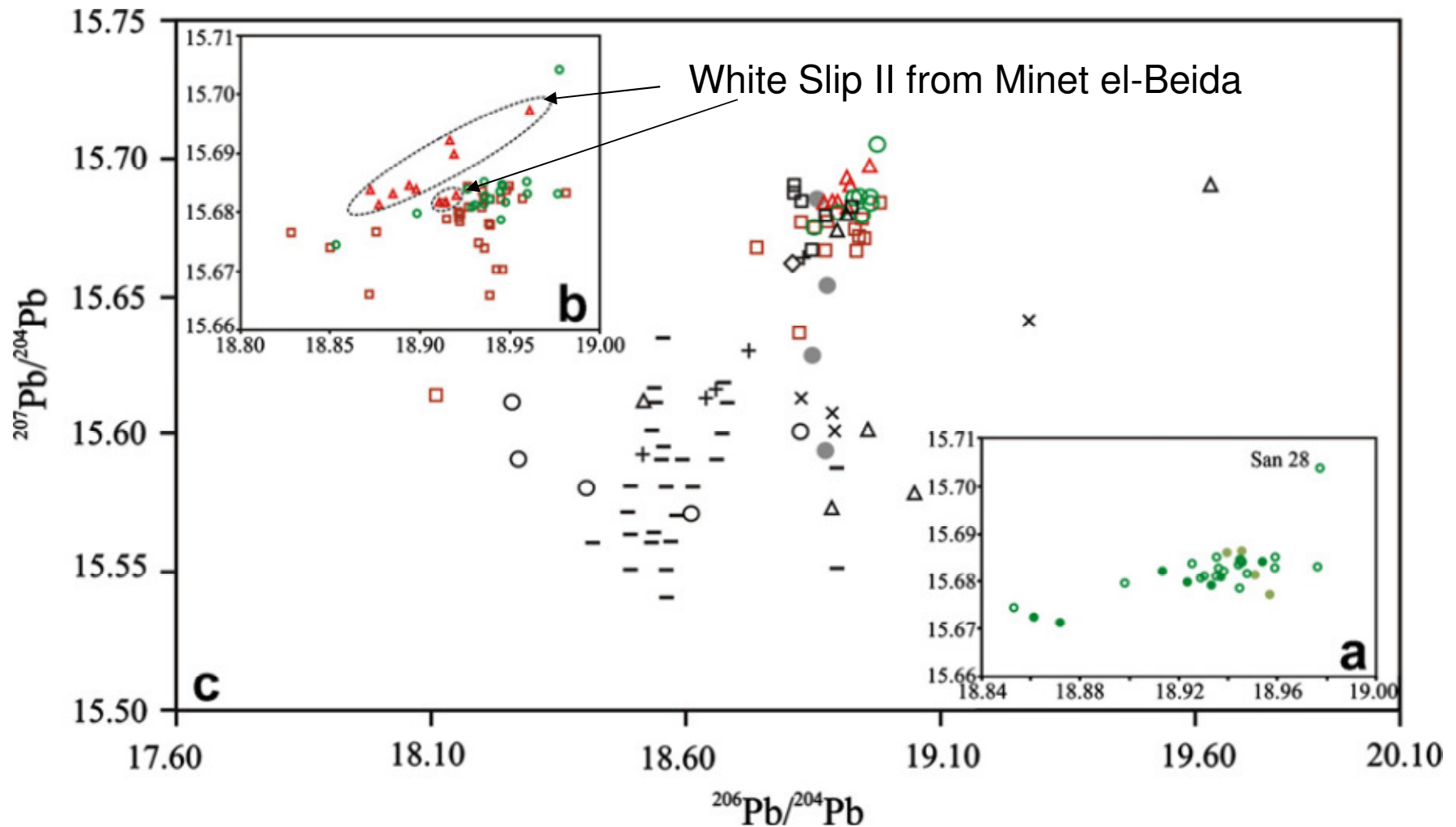
The samples were dried at 40 C and milled in an agate mortar under an extracting hood. To remove any slip, painting or trace of weathering, the sherd surfaces were first entirely cleaned using a micro-drill equipped with diamond-bits, prior to crushing. The resulting powders were heated at 550 C during 4 h. The acid digestions of the sample powders and subsequent Pb separation by ion exchange chromatography were carried out following the procedure described in Renson et al. (2011). Lead isotope ratios were measured using two multi-collector - inductively coupled plasma - mass spectrometers (MC-ICP-MS): a Nu Plasma (Nu Instruments) in operation at the Earth and Environmental Science Department of the “Université Libre de Bruxelles”, Belgium, and a Thermo Scientific Neptune (Thermo Scientific) in operation at the Department of Analytical Chemistry of Ghent University, Belgium (the reproducibility of the measurements is discussed in Renson et al., 2011).



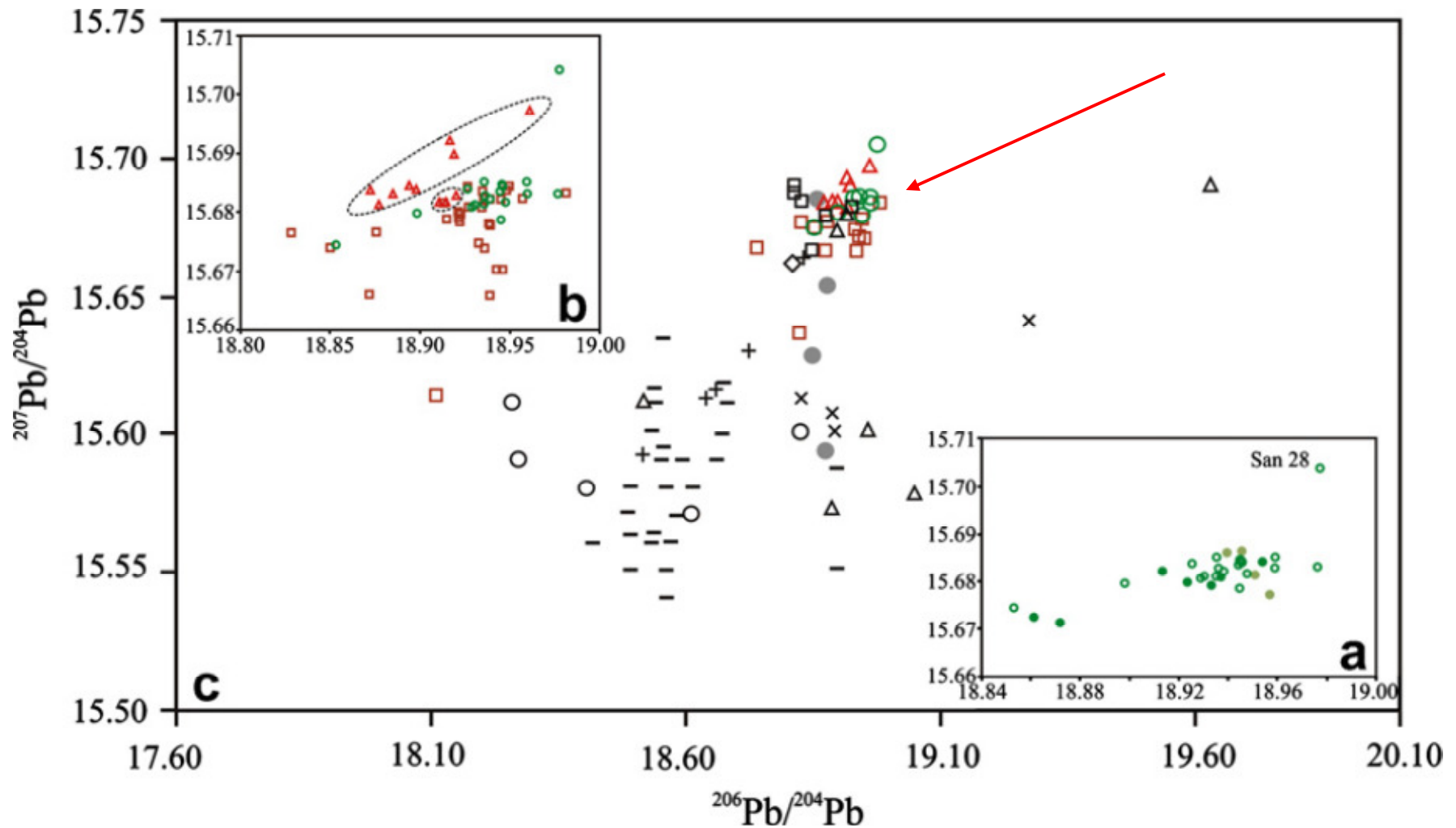
“Homogeneity supports the assumption that a single and fairly uniform clay source was used as base material for the production of White Slip II and Monochrome (including Coarse Monochrome)”

Sanidha

- White Slip II;
- Monochrome



Two different origins can be proposed for White Slip II ware from Minet el-Beida. Some of the sherds share a common origin with White Slip II ware from Sanidha, and were most likely produced at Sanidha. Another group of sherd samples is most likely derived from another source, not yet identified.



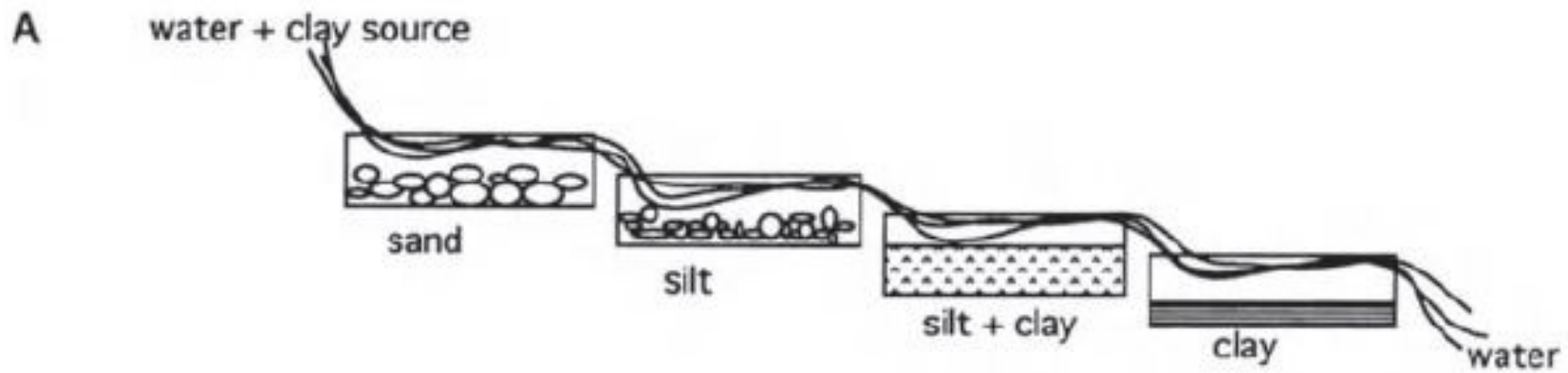
The good concordance of the Pb isotope results reinforces the identification of the weathered gabbro as the source for pottery production in Sanidha.

△ gabbro

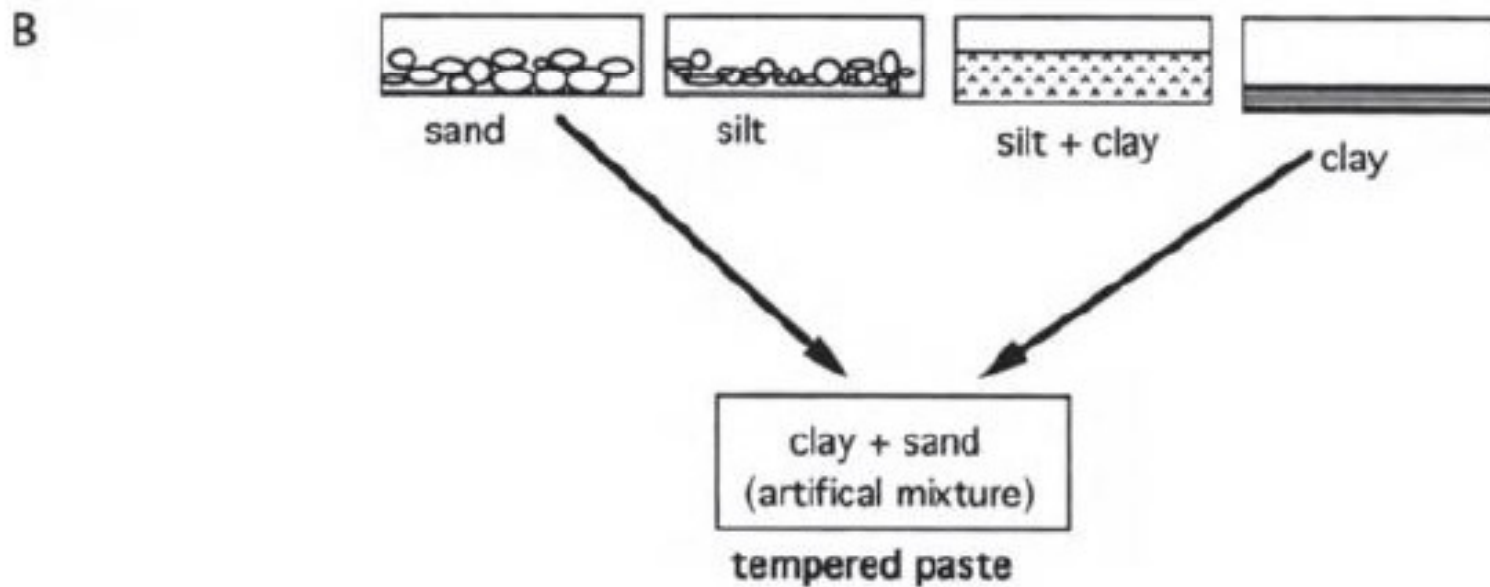
The approach proposed here that includes **Pb isotope analysis is indisputably efficient for identifying different groups within White Slip ware pottery, to link White Slip ware pottery to their clay sources and also to identify processes applied to clays prior to pottery making.**

The use of such an approach on further White Slip fragments and clays from the surroundings of the Troodos should allow a better understanding of this pottery ware production and distribution, which would improve **knowledge on links and exchange between Cyprus and numerous regions in the Eastern Mediterranean.**

This type of approach is also encouraged at other similar archeological sites containing a variety of ceramics and different clay raw materials in the vicinity. This study confirms the utility of using **Pb isotopic characterization for pottery provenance as well as the effectiveness and diagnostic significance of Pb isotopic analysis within multiproxy approaches.**



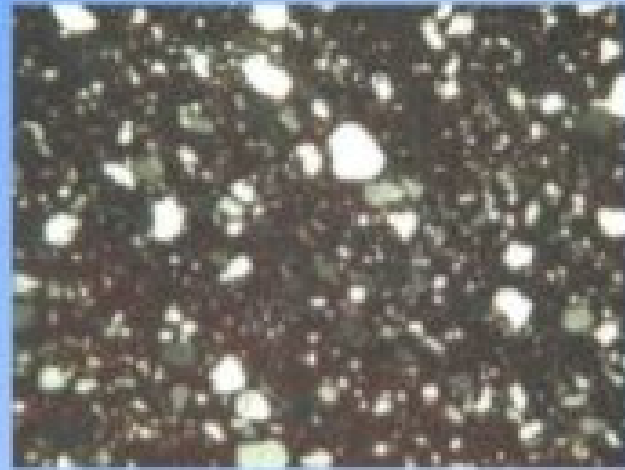
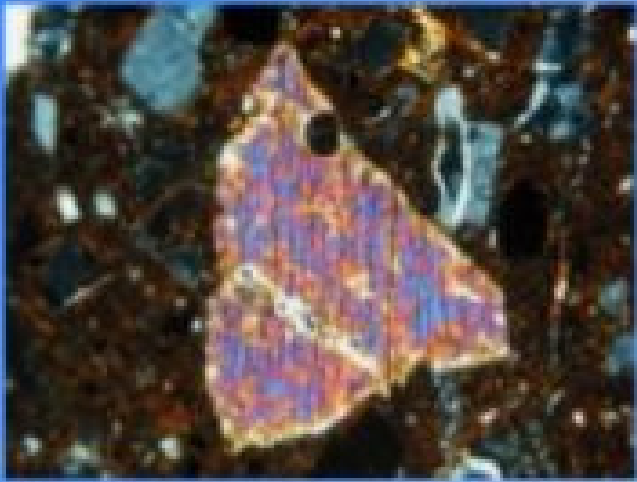
Levigation Process



Re-mixing of components

La miscela di argilla e grani della tempera costituisce il nucleo dell'oggetto di ceramica, che si vede normalmente solo quando l'oggetto è rotto.

Un'alta percentuale di oggetti ceramici archeologici ha una superficie che modifica o nasconde l'aspetto interno dei materiali.



L'ingobbio è uno strato, normalmente in materiale ricco di argilla, applicato in uno stato molto liquido al corpo ceramico essiccato all'aria.

Lo scopo dell'ingobbio è coprire visivamente la superficie di una ceramica, nascondendo i difetti dell'impasto sottostante.



Terra sigillata.

Il materiale dell'ingobbio (spessore poche decine di micron) è di tipo argilloso potassico, arricchito di ossidi di ferro, che subisce un processo di sinterizzazione (temperatura 1050 – 1100 °C) in ambiente ossidativo per ottenere una superficie molto lucida, rossa, impermeabile.

Terra sigillata nella Gallia Romana.

Analisi di alcuni siti di produzione in Francia (Lezoux, 125 campioni; Lyon, 79 campioni; La Graufesenque, 124 campioni; Montans, 57 campioni; Banassac, 55 campioni)



La caratteristica principale dei manufatti in terra sigillata di buona qualità è la tempra fatta di materiale molto fine, estremamente ben miscelato e omogeneo.

La superficie è coperta da un sottile (fino a 30 μm) rivestimento vetroso di materiale composito argilloso completamente ossidato.

La domanda quindi è: si possono trovare differenze nelle tecniche di produzione nei diversi siti?

Per indagare su questo tipo di materiale, esiste un'unica soluzione, che è l'analisi globale (bulk) del campione.

La dimensione del sedimento utilizzato è così fine che la tecnica di ottica microscopica non sono utili per conoscere la composizione delle argille e delle tempere (granuli non argillosi).

Tutti i granuli non argillosi sono di piccole dimensioni e probabilmente sono entrati nell'impasto derivando dalla medesima fonte dell'argilla. Si può supporre che l'argilla sia stata purificata per dare al materiale una grana fine.



Quindi l'ipotesi di lavoro è che sia stata usata un'argilla selezionata e forse un elemento che agisce sulla temperatura di fusione.



Considerando gli elementi maggiori presenti nella ceramica, probabilmente la silice (SiO_2) rappresenta la frazione di grani che fungono da tempere e sono presenti già al deposito di argilla utilizzato. Il potassio (K_2O) associato all'allumina (Al_2O_3) indica l'utilizzo di minerali argillosi tipo illite.

L'ossido di ferro (Fe_2O_3) può essere presente sia nell'argilla ma anche aggiunto per ottenere il tipico colore rosso.

Il materiale del sito Lezoux copre la produzione di oltre quattro secoli.
La prima cosa che colpisce è la differenza nel contenuto di calce (CaO).
Nei primi pezzi sigillati dei primi campioni il contenuto di calce è vicino al 2%, mentre
i materiali più recenti ha contenuti di calce dell'8-10%.

Questo indica l'uso della calce come agente di fusione. Aumentando il contenuto di
CaO si ottiene a temperature più basse la sostituzione delle argille con un tipo di
ceramica impermeabile e resistente.

L'aggiunta di calce era riservata a manufatti più raffinati e scambiati in un mercato
“esterno”.

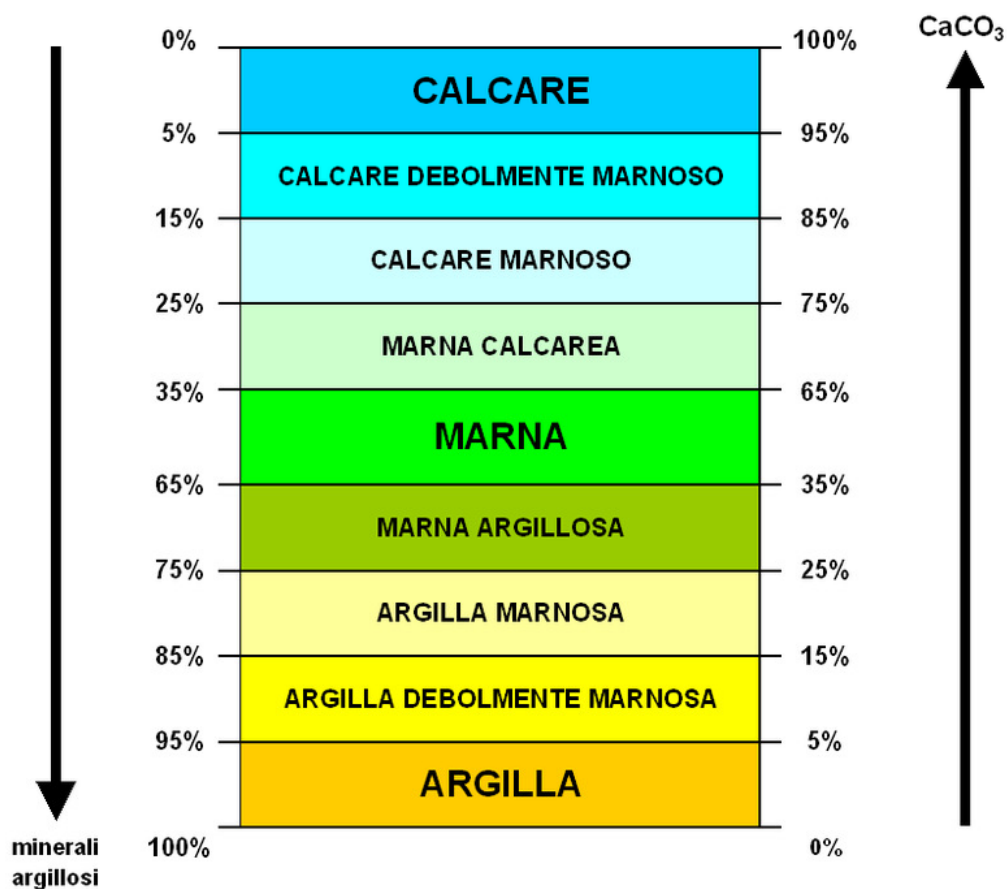


Osservando le analisi per tutti i siti, la tendenza per la sigillata è di avere sempre un contenuto alto di calce.

Lione, Arezzo, Graufesenque, Montans e Banassac hanno un contenuto di CaO di superiore al 7%.

Il contenuto di calce è quindi una sorta di marchio di garanzia per questa produzione.

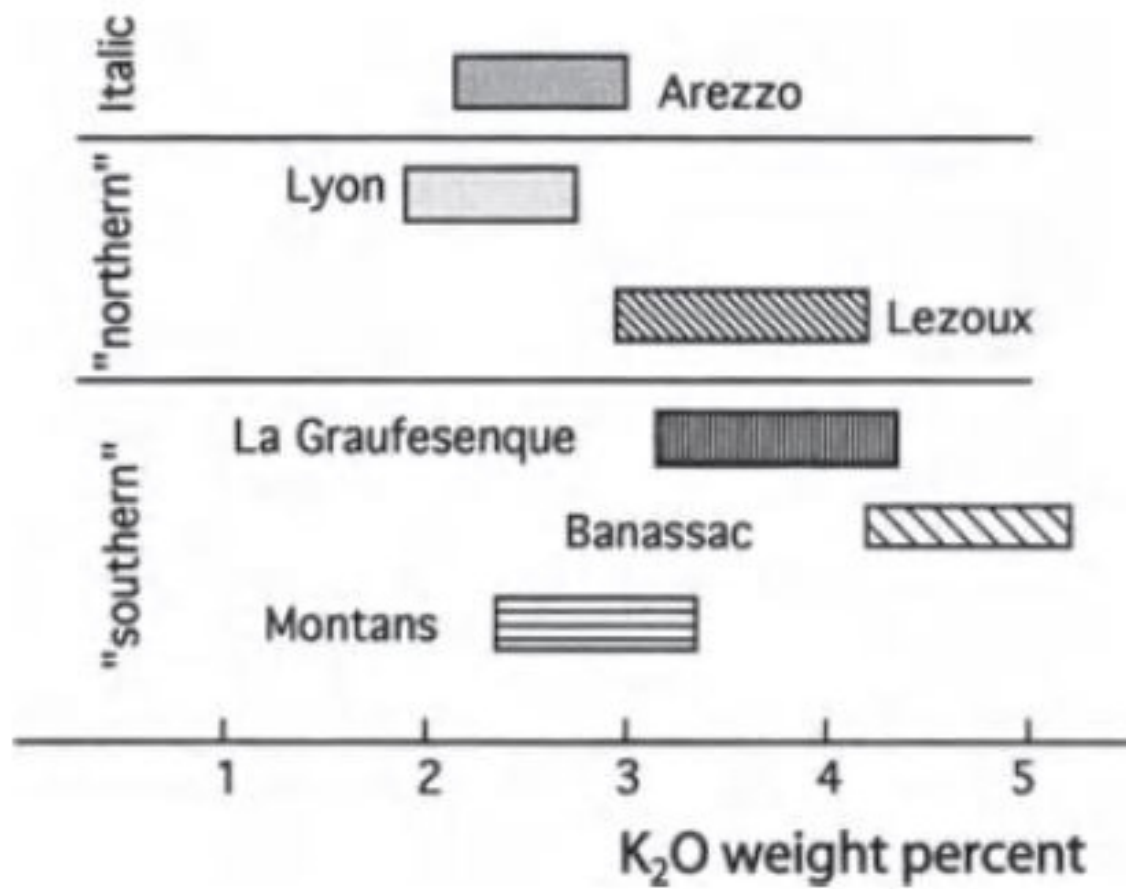
Può essere un componente aggiunto ottenuto dalla cottura del carbonato di calcio (rocce carbonatiche) o dalla cottura di conchiglie di mare o un componente iniziale dell'argilla.

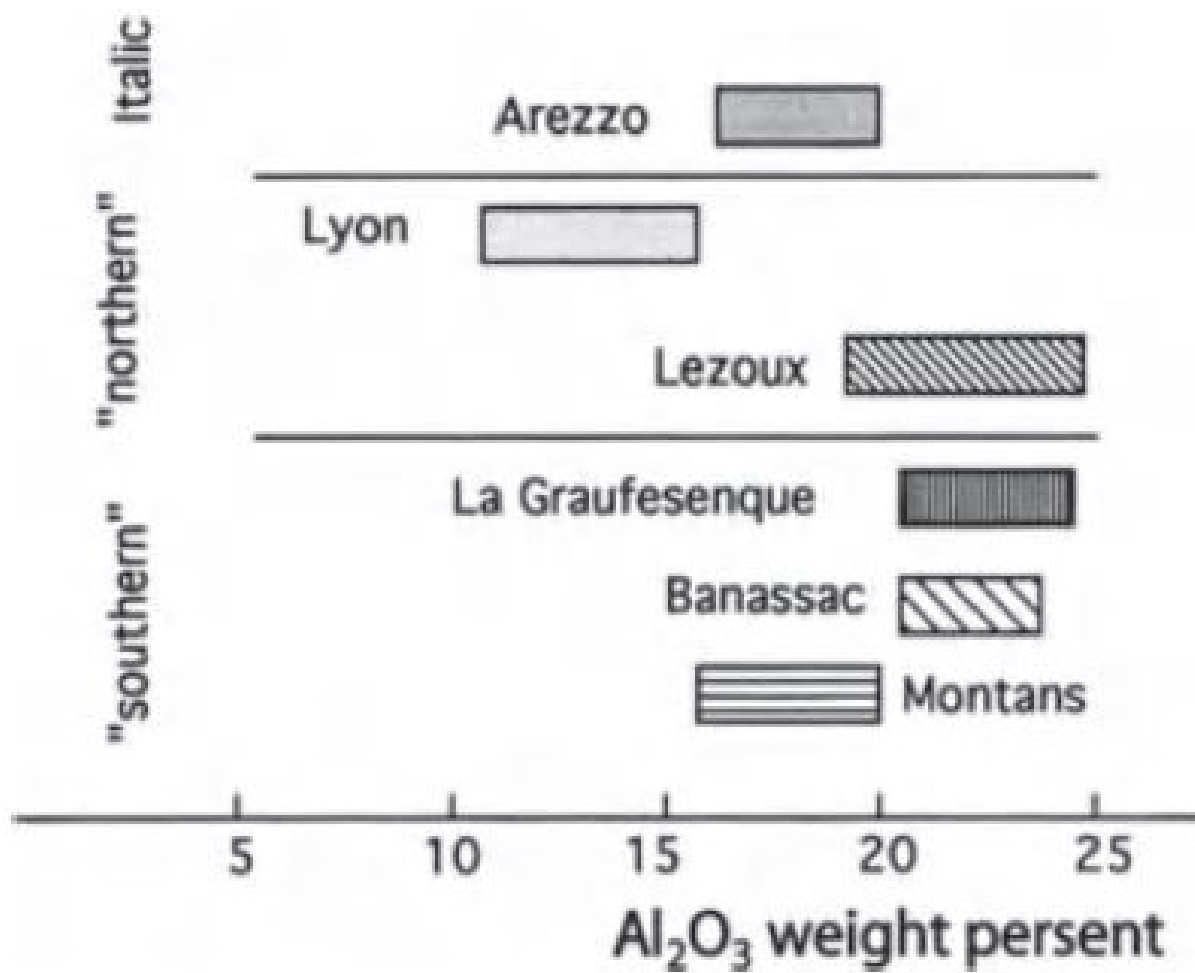


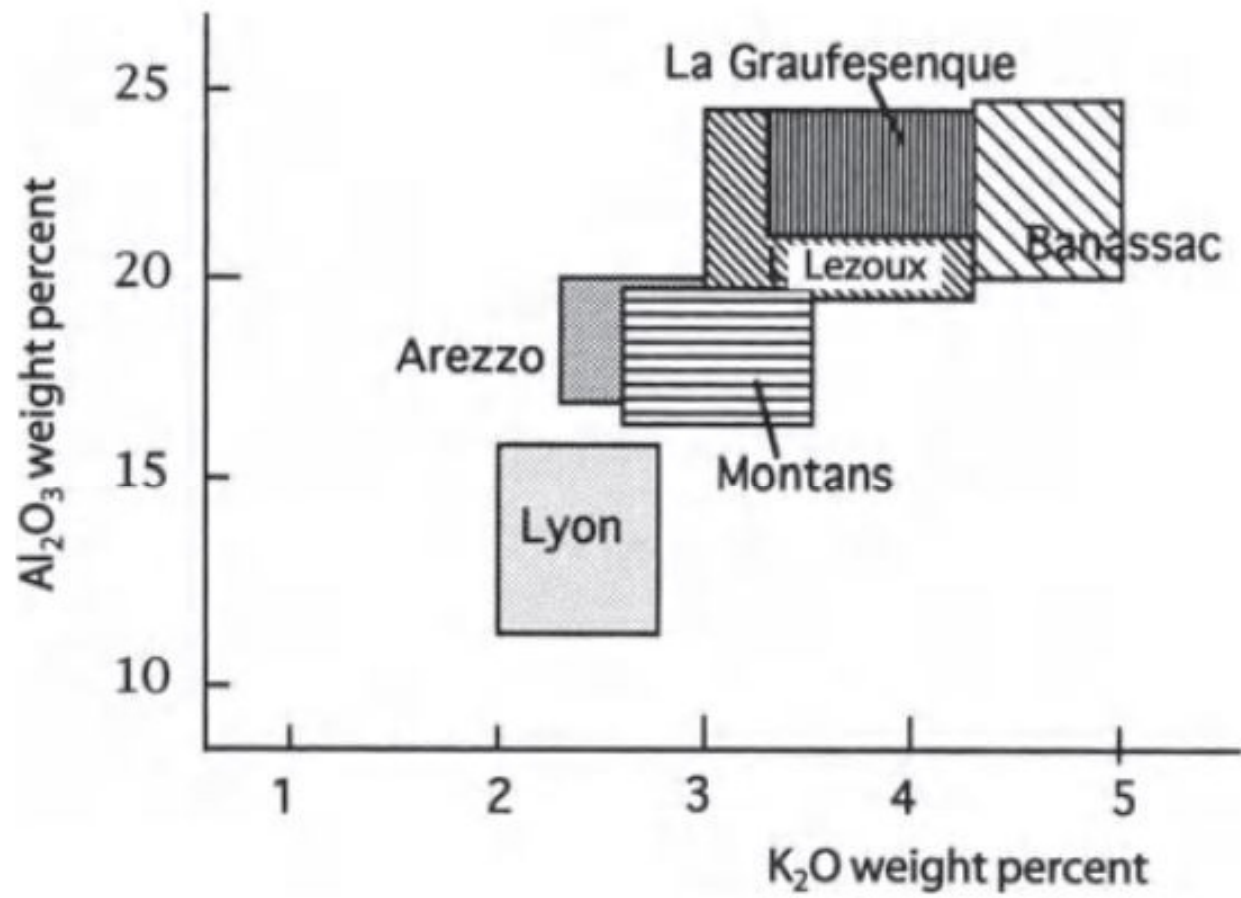
Data la grande quantità di informazioni riguardanti la ceramica sigillata trovata nei siti di produzione, si può tentare di definire le differenze chimiche nelle diverse produzioni.

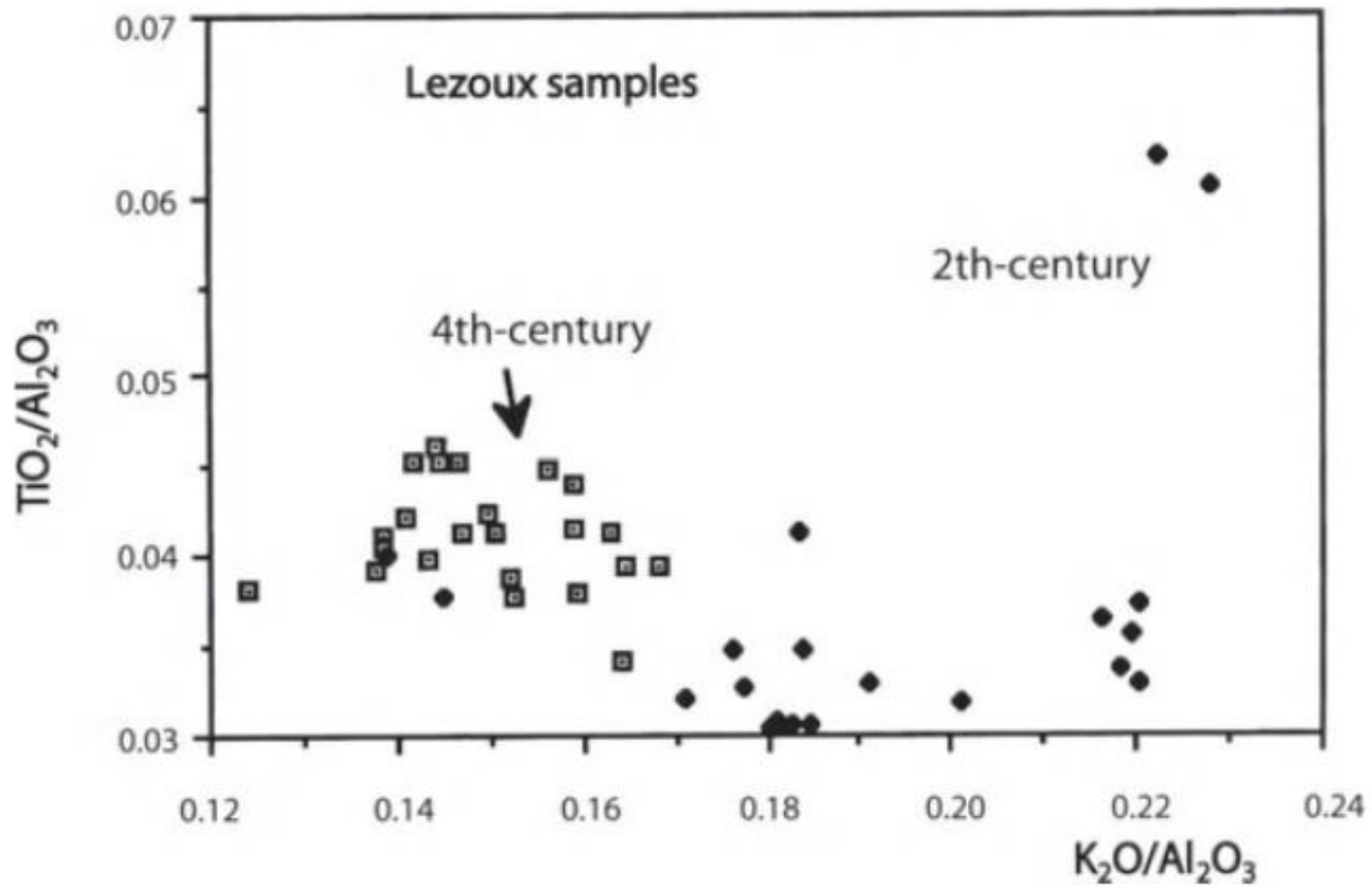
Questo è un esercizio in gran parte non necessario, poiché la decorazione dei manufatti in sigillata è in genere sufficiente per identificare il campione e dare anche un'età di produzione.

Tuttavia, è istruttivo vedere come si possono attribuire i manufatti a produzioni diverse, date le differenze nei componenti chimici fondamentali.









MYCENAEAN POTTERY FROM THE ARGOLID
AND ACHAIA—A MINERALOGICAL APPROACH WHERE
CHEMISTRY LEAVES UNANSWERED QUESTIONS*

A. HEIN,¹ A. TSOLAKIDOU¹ and H. MOMMSEN²

¹Laboratory of Archaeometry, Institute of Materials Science, N.C.S.R. 'Demokritos',
15310 Agia Paraskevi, Greece

²Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn, Nussallee 14–16, 53115 Bonn, Germany

*The chemical classification of Mycenaean pottery from the Northern Peloponnese by neutron activation analysis (NAA) resulted in two groups with **very similar chemical compositions** assigned to production centres in the Argolid and in Achaia, respectively.*

*The statistical separation of these two groups on the basis only of their **chemical composition was difficult**, and not clear-cut for all of the examined samples. A complementary **mineralogical examination by X-ray diffraction (XRD) of some selected samples indicated differences in the mineralogical composition**, which confirmed the determined chemical differences.*

Furthermore, a clay sample was examined, which showed a composition similar to that of the pottery.

ABSTRACT

*The **chemical classification of Mycenaean pottery from the Northern Peloponnese** by neutron activation analysis (NAA) resulted in two groups with very similar chemical compositions assigned to production centres in the Argolid and in Achaia, respectively.*

*The **statistical separation of these two groups on the basis only of their chemical composition was difficult**, and not clear-cut for all of the examined samples.*

*A **complementary mineralogical examination by X-ray diffraction (XRD)** of some selected samples indicated differences in the mineralogical composition, which confirmed the determined chemical differences.*

*Furthermore, a **clay sample was examined, which showed a composition similar to that of the pottery.***

INTRODUCTION

Within a long-term project on Mycenaean pottery (Mommsen *et al.* 1995; Maran *et al.* 1997), a large number of samples from different regions in Greece have been analysed by NAA in Bonn: among these were also samples from the Argolid and Achaia.



The predominant chemical pattern, which was found in the samples from the Argolid, was named Mycenae/Berbati (MB) (Mommsen *et al.* 1988), according to distribution arguments. Presumably this pottery group was produced in the northern Argolid.

However, it has to be mentioned that **chemical compositions similar to that of the MB group have also been found in pottery from other Greek sites**, and even in pottery from the Troas (Knacke-Loy 1994; Mommsen *et al.* 2001).

The archaeological classification contradicted the idea of a common origin for all of these products. Because of the similarity of the MB pattern to the patterns of other groups of pottery, the initial differentiation between them created problems.

Recent measurements of samples from Achaia (Mommsen *et al.* 1997) have revealed a new pattern named ACH-a, which proved to be very similar to the MB pattern.

The two patterns show small but significant differences for only a few elements (Ca, Na, K, Rb and Cs).

It turned out that **the separation of the two patterns was not possible after the application of our usual statistical data evaluation procedure** (Beier and Mommsen 1994).

For the specific case of the MB and the ACH-a groups, however, another aspect had to be borne in mind.

From an archaeological point of view, an extensive unilateral exchange of pottery between the two regions was rather improbable. Furthermore, the bulk of the Achaian material chosen to be analysed dates to the Late Mycenaean period, more specifically to LHIIIC (Mommson *et al.* 1997) whereas the MB pattern covers the whole range of the LH period.

Late Helladic III 1400–1050 BC.

The pottery of this phase shows several stylistic peculiarities, which indicate a local Achaian manufacture (Papadopoulos 1979; Mountjoy 1990). In order to confirm the archaeological assumption, to ensure the purely chemical core-group separation into two regional groups and to exclude the possibility of dealing with a case of **post-burial alteration**, additional mineralogical examinations of some selected samples, as well as of a raw material, are presented below.

METHODS: THE SAMPLE CHOICE AND METHOD FOR XRD MEASUREMENTS

For the mineralogical examination, four samples of pottery from Berbati (Argolid) and seven samples from Voudeni (Achaia) were selected. The samples represented the chemical groups MB and ACH-a, respectively.

They were chosen at random, mainly according to the amount of powder left after the NAA analysis. Additionally, a clay sample from a Pliocene marine deposit close to Katakolo on the west coast of the Peloponnese (Elis) was included.



The mineralogical analysis of the powdered samples by XRD was carried out at the Institute of Materials Science of the N.C.S.R. 'Demokritos'. In the case of the clay samples, besides the bulk material, the clay fraction (particle size $< 6 \mu\text{m}$) was analysed as well, in three different preparations. The powdered samples of the pottery and the clay were measured with a Siemens D 500 spectrometer with a $\text{Cu-K}\alpha$ source in an angular range of $4\text{--}70^\circ 2\theta$ and with a step width of $0.03^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$. The clay fractions from Katakolo were measured in an angular range of $2\text{--}40^\circ 2\theta$ and $2\text{--}20^\circ 2\theta$, respectively. The orientated aggregates of the clay samples were prepared by pipetting a clay-water suspension on to a slightly roughened glass sample-holder and leaving it to dry afterwards.

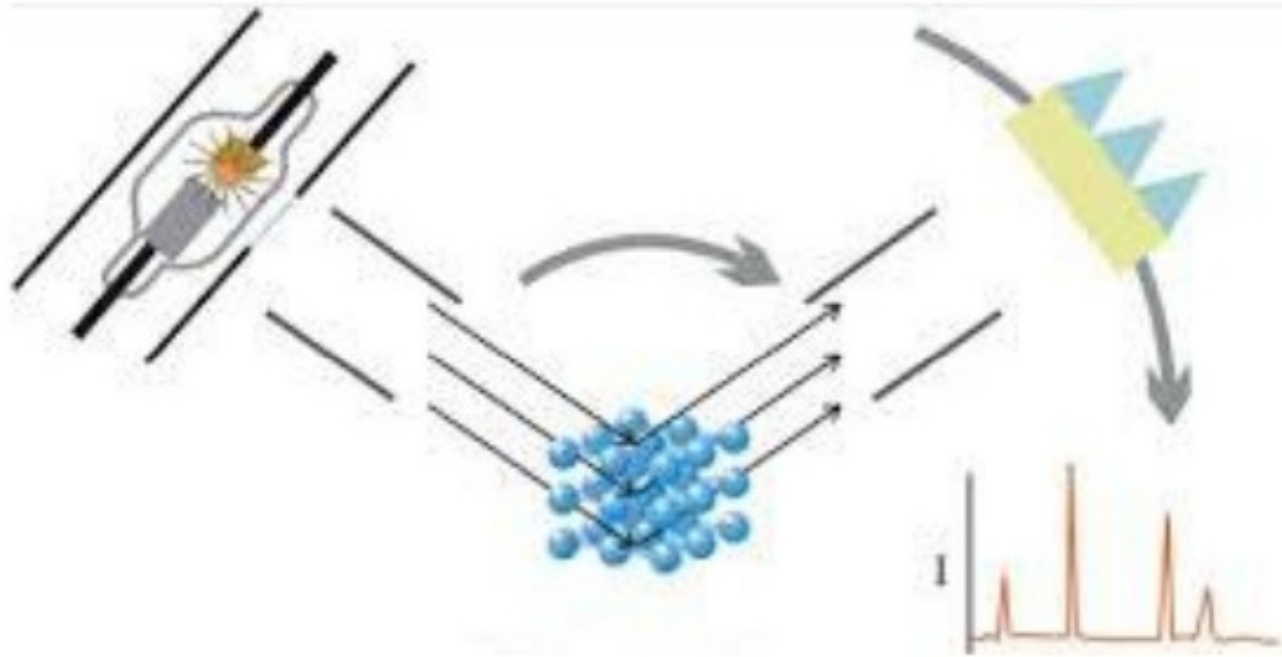
Apart from the simply air-dried sample, one orientated aggregate was heated at a temperature of 550°C for 1 h, and another one was saturated in an ethylene-glycol atmosphere.

The latter two preparations affect specific phyllosilicate minerals in a different way and enable a distinction to be made between them (Brindley and Brown 1980, ch. 5).

XRD - *X-ray diffraction* = Diffrazione dei raggi X



XRD Principle



Different planes in a crystal give different signals = positive interference of waves

THE XRD RESULTS OF THE POTTERY

The XRD spectra of the samples from Berbati are shown in Figure 2.

Peaks of illite/muscovite (I/M), quartz (Q), plagioclase (P), pyroxenes (D), gehlenite (G), hematite (H) and traces of K-feldspar (KF), calcite (C), analcime.....

In view of the presence of pyroxenes and gehlenite, which indicate an equivalent firing temperature (EFT) of over 850°C, calcite is most probably

The main difference between the diffractograms of the two groups is that the **MB group comprises calcareous samples and the ACH-a group consists of samples with a low Ca content.**

The results of the chemical analysis indicated that the ACH-a group is characterized by a low Ca concentration (3.9%) compared to the respective concentration of the MB group (10.0%).

THE XRD RESULTS OF THE CLAY FROM KATAKOLO

The occurrence of the chemical pattern of the MB group—or, at least, of rather similar patterns—in pottery from all over Greece and even from the Troas indicates the use of clays with very similar properties by ancient potters for the production of specific kinds of pottery.

It can be assumed that, with regard to standard ware types and a constant quality of production, a specific type of clay deposit was preferably selected for exploitation (Jones 1984).

Recent investigations of Neogene clay deposits in Crete (Hein *et al.* forthcoming) show that **clay deposits that were formed during the same geological epoch**—and thus, apparently, from the same sediments— **can present similar chemical and mineralogical compositions**, even though they are not connected as far as today's topography is concerned.

The XRD measurements of the pottery samples from Achaia and the Argolid confirmed their separation into two regional groups.

The raw materials used for pottery production probably came from deposits formed from very similar sediments.

The differences in the chemical and mineralogical compositions are small, but they indicate **different settling environments and weathering states** of those deposits that were exploited for the production of pottery in Achaia and the Argolid.

The **examined clay showed similarities in the chemical and, after firing, in the mineralogical composition as well.** Although it is unlikely that the pottery workshops in the Argolid exploited a clay deposit at a distance of 120 km to the west, the **Katakolo deposit might represent the preferred clay type.**

In order to confirm this assumption, a systematic programme of clay prospecting in Achaia and the Argolid is planned, focused on Pliocene clay deposits that are geologically related to the Katakolo deposit.