

ANTONIO DERIU

CARATTERIZZAZIONE DI CERAMICHE GRECHE E CAMPANE
DELL'VIII SEC. A. C. MEDIANTE SPETTROSCOPIA MÖSSBAUER

1. INTRODUZIONE.

L'impiego della spettroscopia Mössbauer per l'analisi dei manufatti archeologici ha fornito agli archeologi una tecnica di indagine spettroscopica avanzata che si aggiunge ad altre già da tempo utilizzate quali ad esempio la fluorescenza di raggi X, la attivazione neutronica, le spettroscopie ottiche di emissione e di assorbimento. Il contributo che queste tecniche possano fornire al lavoro dell'archeologo è stato illustrato in diversi lavori di rassegna; si veda ad es.¹

Tradizionalmente l'archeologo è principalmente interessato agli aspetti morfologici e tipologici dei manufatti alla ricerca di elementi che permettano di definire una loro collocazione temporale ed eventuali interrelazioni tra gruppi distinti. Il fisico è invece maggiormente interessato alla composizione ed alle proprietà chimico-fisiche dei materiali rinvenuti, dato che essi contengono, nella loro struttura, una notevole quantità di informazioni che possono essere ricavate con metodi analitici di laboratorio. Le caratteristiche strutturali dei materiali, la loro composizione e storia termica sono alcuni degli elementi che possono fornire criteri di datazione, identificazione e classificazione dei materiali archeologici. È così possibile ottenere informazioni sulle tecniche di manifattura e determinare, spesso con elevata precisione, l'area geografica di origine.

In questo campo l'utilità della spettroscopia Mössbauer, come pure di altre tecniche fisiche il cui impiego sta diventando sempre più frequente, sta nella possibilità di eliminare, in buona parte, i criteri soggettivi di classificazione dei campioni archeologici. Anche se i criteri macroscopici quali le valutazioni stilistiche e le metodologie sistematiche di scavo continueranno senza dubbio ad avere una importanza preminente per l'archeologo, l'uso di tecniche fisiche di indagine potrà fornire un valido ausilio per rimuovere ambiguità di interpretazione.

¹ Z. GOFFER, *Physical studies of archaeological materials*, in *Rep.Prog.Phys.* 46, 1983, 1193-1234.

Fino ad oggi la quasi totalità delle applicazioni della spettroscopia Mössbauer in archeologia ha riguardato lo studio delle ceramiche; in campo archeologico questa tecnica consente di ricavare informazioni relative alle tecnologie metallurgiche di cottura e fornisce inoltre uno strumento per l'analisi chimica quantitativa, sia pure limitatamente al solo isotopo Mössbauer utilizzato per la misura. La presenza di apprezzabili quantità di ferro nell'argilla consente di utilizzare come isotopo risonante il Fe^{57} che è di gran lunga il nuclide Mössbauer più diffuso e di più agevole impiego. Una quantità di materiale di circa 100 mg. è, di solito, sufficiente per ottenere uno spettro Mössbauer a temperatura ambiente con tempi di accumulo dei dati ragionevoli (uno o due giorni). Questa tecnica quindi, pur non rientrando tra quelle che consentono analisi non distruttive, richiede quantità di materiale molto modeste per l'analisi.

La limitazione, di cui si è già fatto cenno, relativa al fatto che questa tecnica è sensibile a pochi isotopi specifici (ad es. come detto il Fe^{57} nel caso delle argille) è ampiamente compensata dalle informazioni estremamente dettagliate che si possono ottenere relativamente allo stato chimico-fisico dell'elemento analizzato. In linea di principio i parametri Mössbauer deducibili dallo spettro di un campione di ceramica archeologica possono essere correlati con la area geografica di provenienza e rendono quindi possibile una forma di classificazione dei campioni; inoltre è possibile studiare effetti dovuti alle differenti tecniche di cottura impiegate (temperatura dei forni, caratteristiche del loro ambiente chimico)².

2. LA SPETTROSCOPIA MÖSSBAUER.

Effetto Mössbauer è il nome dato ad un aspetto dell'assorbimento risonante di raggi gamma da parte di un nucleo scoperto nel 1958 dal fisico tedesco R. L. Mössbauer³. Questo effetto, per la cui scoperta R. L. Mössbauer ricevette il premio Nobel per la Fisica nel 1961, ha consentito lo sviluppo di una tecnica spettroscopica di grande efficacia in molti campi di applicazione: dalla fisica nucleare, alla fisica e tecnologia dei materiali, alla biologia e medicina, alla mineralogia ed alla archeologia.

Il nome che si dà alternativamente a questo effetto, cioè 'assorbimento in risonanza di raggi gamma', sta ad indicare che esso sfrutta il fenomeno della risonanza, assai comune in molti campi della fisica. Un esempio tipico di un fenomeno di risonanza che tutti utilizziamo comunemente è quello della risonanza delle onde elettromagnetiche che viene impiegato negli apparecchi radio

² A. KOSTIKAS, A. SIMOPOULOS, A. H. GANGAS, *Analysis of archaeological artifacts*, in *Applications of Mössbauer spectroscopy* Vol. I (ed. R. L. COHEN), 1976, 241-261.

per accordare (sintonizzare) un apparecchio sulla frequenza di trasmissione di una data stazione. La risonanza è anche un fenomeno ben noto nella spettroscopia ottica; se si osserva una sorgente di luce bianca, ad esempio quella solare, attraverso una atmosfera di vapori di sodio, si nota che nello spettro della luce che ha attraversato il gas sono presenti delle righe scure (righe di assorbimento). Esse sono dovute al fatto che alcune lunghezze d'onda della radiazione solare sono state assorbite selettivamente (in risonanza) dai vapori di sodio.

Quando si tentò di verificare l'esistenza dei fenomeni di risonanza, già da tempo noti nel caso delle onde radio e della luce, anche nel caso delle radiazioni elettromagnetiche emesse dai nuclei (raggi gamma) ci si rese conto di una difficoltà. Essendo in questo caso le energie in gioco molto più elevate, il rinculo dei nuclei, per effetto della emissione gamma, assorbe una parte non trascurabile dell'energia complessivamente disponibile. Di conseguenza l'energia effettivamente a disposizione della radiazione gamma è insufficiente per dare luogo ad un assorbimento in risonanza. Mössbauer dimostrò che la perdita di energia per effetto del rinculo del nucleo può essere eliminata se i nuclei in questione non sono liberi di muoversi (come nel caso di un gas), ma sono ' ancorati ' ad una massa elevata; ciò si può ottenere incorporandoli nel reticolo di un cristallo³.

La trattazione teorica di questo effetto dimostra i seguenti punti importanti⁴:

i) se il nuclide che emette la radiazione gamma è vincolato in un reticolo cristallino una certa frazione dei raggi gamma emessi possono essere ' assorbiti in risonanza ' da un secondo nuclide della stessa specie in quanto la loro emissione avviene senza perdita di energia per l'assenza del rinculo del nucleo emettente.

ii) le righe spettrali associate alle transizioni senza rinculo non sono perturbate dal moto di agitazione termica dei nuclei e la loro larghezza è esclusivamente determinata dal tempo di vita finito dello stato nucleare eccitato. Le larghezze spettrali risultanti sono molto piccole (si tratta cioè di righe estremamente monocromatiche): nel caso dell'isotopo Fe^{57} , il più impiegato nella spettroscopia Mössbauer, il rapporto tra larghezza di riga (ΔE) ed energia della radiazione emessa (E_γ) è $\Delta E/E_\gamma \cong 10^{-13}$.

La caratteristica peculiare della spettroscopia Mössbauer è quindi la elevatissima risoluzione in energia (pari, per il Fe^{57} , a 10^{-13} , cioè ad una parte su diecimila miliardi!), tale quindi da permettere di rilevare variazioni anche piccolissime nello stato energetico dei nuclei. Poiché tale stato energetico dipende dalle interazioni dei nuclei con gli elettroni che li circondano, è possibile otte-

³ R. L. MÖSSBAUER in *Kernresonanz fluoreszenz von Gammastrahlung in Ir-191*, *Z.Phys.* 151, 1958, 124-143.

⁴ A. ABRAGAM, *L'effet Mössbauer* (1964).

nere informazioni molto dettagliate sui legami chimici, sullo stato di valenza dell'atomo Mössbauer e sulle interazioni magnetiche ed elettriche cui esso è soggetto. I principi fondamentali e la metodologia di questa spettroscopia sono ampiamente discussi ed analizzati in letteratura si veda ad es. ⁵.

3. STUDI DI ARGILLE NATURALI.

La struttura microscopica delle argille che costituiscono il materiale di base per la realizzazione di manufatti ceramici è caratterizzata da microcristalli di dimensioni dell'ordine di alcuni micron. Questi cristalli sono formati da strati sovrapposti di alluminosilicati in cui il silicio si trova al centro di un tetraedro di atomi di ossigeno, mentre l'alluminio ha coordinazione ottaedrica. Il ferro è presente in questa struttura, assieme ad altri ioni metallici, sotto forma di ferro sostituzionale nei siti ottaedrici e tetraedrici ('ferro strutturale'). Inoltre nell'argilla sono anche presenti microparticelle di ossidi di ferro (ematite e, in misura minore, magnetite) e di idrossidi. La spettroscopia Mössbauer, utilizzando come nuclide risonante l'isotopo Fe^{57} che costituisce poco più del 2% del ferro naturale, permette di ricavare informazioni sullo stato di valenza degli ioni ferro, sulla loro distribuzione tra i siti cristallografici disponibili e sul tipo e sulle dimensioni medie delle particelle di ossido inglobate nell'argilla.

I primi studi condotti su argille naturali all'inizio degli anni settanta hanno riguardato alcune argille attiche ⁶. Questi lavori hanno mostrato come i trattamenti termici cui un campione di argilla può essere sottoposto abbiano rilevanti effetti sulla forma dello spettro Mössbauer. In particolare all'aumentare della temperatura alla quale l'argilla viene portata si osserva un incremento della componente magnetica dello spettro, costituita da un insieme di sei righe di assorbimento (un così detto sestetto Zeeman), che è ascrivibile alle particelle di ossido ed idrossido di ferro presenti nel minerale. Contemporaneamente si osserva una riduzione del doppietto di righe paramagnetico che è usualmente la componente predominante nello spettro a temperatura ambiente. Questo comportamento è tipico di particelle superparamagnetiche di piccolo diametro. Infatti è noto che per un insieme di particelle di ossidi di ferro con dimensioni medie di circa 10 nanometri lo spettro Mössbauer è formato da due componenti ⁷: una componente paramagnetica, usualmente formata da uno o più coppie di righe di assorbimento (doppietti quadrupolari) ed una componente

⁵ U. GONSER, *Mössbauer Spectroscopy* (1975).

⁶ N. H. GANGAS, A. SIMOPOULOS, A. KOSTIKAS, N. J. YASSOGLU, S. FILIPPAKIS, *Mössbauer study of small particles of iron oxide in soil*, in *Clays and Clay Minerals* 21, 1973, 151-160.

⁷ W. KÜNDIG, H. BOEMMEL, G. KONSTABARIS, R. H. LINDQUIST, *Some properties of supported small α - Fe_2O_3 particles determined with the Mössbauer effect*, in *Phys. Rev.* 142, 1966, 327-333.

magnetica (uno o più sestetti Zeeman). La prima componente corrisponde alla frazione di particelle di ossido di più piccole dimensioni il cui momento magnetico, per effetto dell'agitazione termica, si media a zero in un intervallo dell'ordine del tempo caratteristico della misura Mössbauer ($\tau \approx 10^{-7}$ sec. nel caso del Fe^{57}). La componente magnetica è dovuta invece alle particelle di diametro maggiore per le quali il valore del momento magnetico mediato su un tempo pari a τ è diverso da zero. Si può quindi concludere che il riscaldamento dell'argilla porta ad una progressiva aggregazione delle particelle di ossido il cui diametro medio cresce con la temperatura di cottura.

Uno studio di particolare interesse per le applicazioni in campo archeologico è stato di recente condotto da Maniatis e coll. ⁸. Questi autori hanno studiato in dettaglio le trasformazioni che gli ossidi di ferro subiscono nell'argilla a seguito di trattamenti termici. Essi hanno così mostrato che il contenuto di CaO nell'argilla gioca un ruolo cruciale nel determinare la frazione della fase magnetica (sestetti Zeeman) presenti nello spettro dopo la cottura. Le analisi condotte su diverse argille greche con contenuti di CaO variabili da 0.1% (Karfi) al 37% (Corinto) hanno mostrato un comportamento molto diverso dell'argilla a seconda del suo contenuto di CaO. La cottura di argille calcaree (contenuto di CaO > 5%) porta alla formazione di particelle di ossido (per lo più ematite) di piccolo diametro; questa fase comincia a comparire a 700°C e rimane stabile sino a circa 1080°C. Viceversa le argille non calcaree, all'aumentare della temperatura di cottura, mostrano un continuo aumento della quantità e delle dimensioni medie delle particelle di ossido. Di conseguenza il rapporto tra la componente magnetica dello spettro e lo spettro complessivo, misurato a temperatura ambiente dopo il trattamento termico e indicato di qui in avanti con R, assume valori tra 0 e 20% per le argille calcaree, mentre per le argille non calcaree varia tra 20% e 70%.

Gli effetti dei trattamenti termici sull'argilla possono essere anche seguiti analizzando le modificazioni della componente paramagnetica dello spettro. In particolare è stato mostrato ⁹ che il valore di alcuni dei parametri ricavabili dall'analisi dello spettro Mössbauer (splitting quadrupolare, shift isomerico, intensità dell'assorbimento risonante) dipendono marcatamente dalla storia termica del campione. Dalla loro misura è quindi possibile determinare, con discreta precisione, la temperatura alla quale il manufatto è stato cotto. La dipendenza della temperatura di cottura dei tre parametri suindicati è mostrata schematicamente in *fig* 1. Come si può notare lo splitting di quadrupolo aumenta bruscamente attorno a 550°C e subisce invece una riduzione attorno a 900°C.

⁸ Y. MANIATIS, A. SIMOPOULOS and A. KOSTIKAS, *Mössbauer study of the effect of calcium content on iron oxide transformations in fired clays* in *J. Am. Cer. Soc.* 64, 1981, 263-269.

⁹ C. JACOB, P. DELCROIX, *Mössbauer study of ancient french ceramics*, in *J. de Physique Coll.* C6-35, 1974, 557-561.

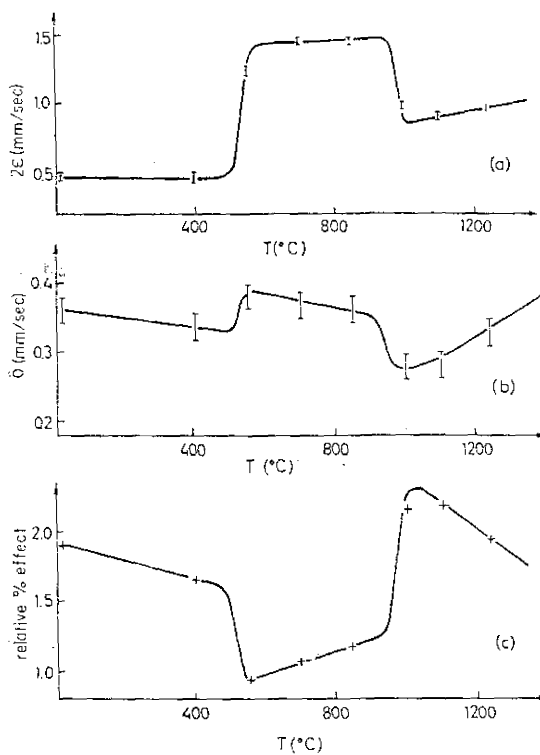


fig. 1.

La prima variazione è accompagnata anche da un calo degli altri due parametri analizzati (shift isomerico ed intensità dell'effetto). Queste variazioni possono essere attribuite al processo di disidratazione subito dall'argilla per effetto del riscaldamento che lascia il minerale in uno stato di disordine su scala microscopica. Le variazioni attorno a 900°C , che sono di segno opposto alle precedenti, indicano invece che a questa temperatura si ha il ricostituirsi di una struttura cristallina ordinata del minerale.

Altri fattori importanti che influenzano la chimica del ferro nello stato finale dell'argilla dopo la cottura e quindi lo spettro Mössbauer osservato, sono la presenza di ferro divalente (Fe^{2+}) nell'argilla di partenza ed il tipo di atmosfera chimica (ossidante o riducente) utilizzata per la cottura. Questi effetti sono stati messi molto chiaramente in evidenza in una analisi dell'argilla naturale di Pitecusa da noi condotta di recente¹⁰, in fig. 2 sono mostrati gli spettri di uno stesso campione di argilla naturale dell'isola d'Ischia, prelevato nei pressi

¹⁰ A. DERIU, G. BUCHNER, G. RIDGWAY, *Provenance and firing techniques of geometric pottery from Pithekoussai: a Mössbauer investigation*, in *AION ArchStAnt* 1986, 99-116.

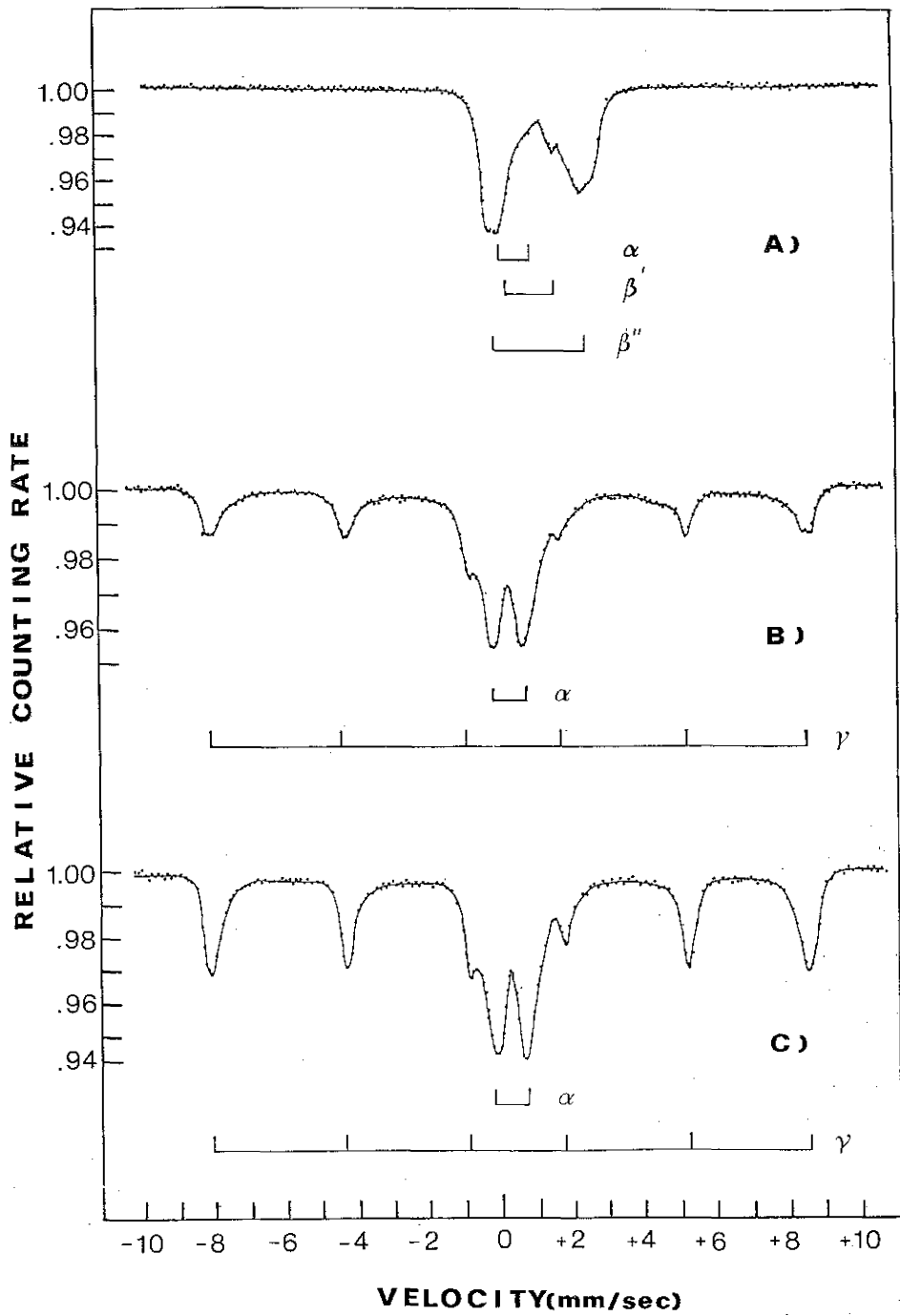


fig. 2.

di Pitecusa, dopo tre differenti trattamenti termici nei quali la temperatura è stata mantenuta costante (950°C) mentre è stata variata l'atmosfera del forno.

Lo spettro di *fig. 2A* (atmosfera riducente) mostra un elevato contenuto di ferro divalente (doppietti β e β') ed una moderata quantità di ferro trivalente (doppietto α); mentre la fase magnetica (ematite) non è visibile. Lo spettro di *fig. 2B* (atmosfera neutra) non mostra più tracce di ferro divalente; si osserva la presenza di ferro trivalente (doppietto α) e di microcristalli di ematite (sestetto γ). Passando ad un trattamento in ambiente ossidante (*fig. 2C*) si osserva una marcata crescita della fase magnetica dovuta ad un aumento delle dimensioni medie dei cristallini di ematite presenti nell'argilla.

4. CERAMICHE ARCHEOLOGICHE: PROVENIENZA E TECNICHE DI COTTURA.

Informazioni relative alla provenienza delle ceramiche possono essere ottenute da un approccio fenomenologico, cioè da una classificazione sistematica di gruppi noti di ceramiche secondo i loro parametri spettrali. I primi studi di questo tipo risalgono alla fine degli anni sessanta ed hanno riguardato ceramiche inglesi di epoca medievale dei siti di Cheam e di Kingstone¹¹. È stato mostrato in questo caso che, sebbene le ceramiche dei due siti fossero morfologicamente simili, gli spettri Mössbauer risultavano differenti e permettevano di distinguere facilmente i due gruppi. Successivamente studi sistematici sono stati condotti da ricercatori greci su ceramiche minoiche e micenee. I risultati ottenuti hanno dimostrato che è possibile differenziare gruppi diversi di ceramiche sulla base di una analisi statistica dei valori dei parametri di interazione iperfina anche quando si ha a che fare con manufatti provenienti da un area geografica relativamente limitata¹².

La spettroscopia Mössbauer è stata da noi applicata estesamente allo studio delle ceramiche rinvenute nelle prime colonie greche dell'Italia Meridionale. In collaborazione con D. Ridgway (Università di Edimburgo) e G. Buchner è stata studiata in dettaglio la produzione di ceramica geometrica di Pitecusa dell'VIII secolo a. C. che è difficilmente distinguibile dalla produzione coeva dei centri della madrepatria (Eubea)¹³. Differenze sistematiche sono state messe in evidenza tra gli spettri di ceramiche EPC rinvenute a Pitecusa e quelli relativi a ceramiche di produzione locale (LGI ed LGII). Si è inoltre potuto confermare che le ceramiche di tipo 'Thapsos', che mostrano parametri iperfini quasi coincidenti con le ceramiche EPC, costituiscono verosimilmente una classe di ceramiche prodotte nell'area di Corinto a scopo prevalentemente di esportazione.

¹¹ D. R. COUSINS, K. G. DHARMAWARDENA, *Use of Mössbauer spectroscopy in the study of ancient pottery*, *Nature* 223, 1969, 732-733.

¹² A. KOSTIKAS, A. SIMOPOULOS, N. H. GANGAS, *Mössbauer study of Mycenaean and Minoan pottery*, in *J. de Physique Coll.* C6-35, 1974, 537-359.

Questa analisi è stata successivamente estesa alla ceramica euboica; l'analisi comparativa di ceramiche Pitecusane e dei principali centri dell'Eubea (Calcide, Eretria e Lefkandi) ha permesso di evidenziare alcune differenze sistematiche tra i due gruppi¹⁰. A titolo di esempio è riportata in *fig. 3* la distribuzione dei valori del parametro R precedentemente definito ($R = \text{Area del sottospettro magnetico} / \text{Area totale dello spettro}$) per i diversi gruppi di ceramiche analizzate. Si vede chiaramente come la ceramica corinzia si può distinguere molto facilmente da quella euboica e pitecusana. Tra questi due ultimi gruppi le differenze sono meno marcate, ma tali comunque da consentire una attribuzione, con ragionevole sicurezza, eccetto per quei casi in cui i valori di R cadono nell'intervallo in cui si ha la maggiore sovrapposizione tra i due gruppi. I dati ottenuti sui campioni euboici sono inoltre risultati in perfetto accordo con quanto trovato da altri autori in uno studio già citato relativo ad argille naturali greche provenienti da diversi siti tra cui l'Eubea⁸.

Uno studio analogo è stato condotto su ceramiche di tipo Euboico (prevalentemente skyphoi a *chevrons*) provenienti da Veio e già classificati, sulla base di considerazioni stilistiche, da J. P. Descoedres e R. Kearsley¹⁴. La nostra analisi¹⁵ ha consentito di suddividere i campioni di Veio in cinque gruppi differenti: per quattro di questi una origine euboica può essere con buona sicurezza esclusa, mentre solo un gruppo (cinque campioni sui diciassette esaminati) presenta caratteristiche degli spettri tali da rendere plausibile una origine Euboica, anche se una provenienza Pitecusana non può essere del tutto esclusa.

Parallelamente agli studi sopra descritti, che si inquadrano nella tematica dei rapporti tra Italia Meridionale ed Egeo nel VIII secolo a. C., altre analisi sono state condotte in connessione con problematiche relative al mondo etrusco. Sono stati studiati, in collaborazione con F. Boitani della Soprintendenza Archeologica per l'Etruria Meridionale, diversi gruppi di anfore da trasporto provenienti da vari siti dell'Italia Centrale e Meridionale (Latium Vetus, Pitecusa, Mozia, . . .)¹⁶. Il confronto con campioni di anfore di sicura origine fenicia ha permesso di trarre interessanti conclusioni relativamente ad alcune classi di anfore quali quelle di tipo 'Gabi' per le quali è stato possibile escludere una origine fenicia; queste anfore sembrano doversi quindi considerare piuttosto una delle prime classi di anfore Etrusche da trasporto.

¹⁰ A. DERIU, *Provenance and firing techniques of geometric pottery from Pithekoussai: a Mössbauer investigation*, in *Proc. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect*, Indian Natl. Sci. Acad. New Delhi (1982) 838-840.

¹⁴ J. P. DESCOEDRES, R. KEARSLEY, *Greek pottery at Veii: another look*, in *ABSA* 78, 1983, 9-53.

¹⁵ A. DERIU, F. BOITANI, D. RIDGWAY, *Provenance and firing techniques of geometric pottery from Veii: a Mössbauer investigation*, in *ABSA* 80, 1985, 139-150.

¹⁶ A. DERIU, E. CALABRESE, P. PELAGATTI, F. BOITANI, *Mössbauer investigation on archaic trade amphoras of Phoenician and Etruscan origin*, in *Hyperfine Int.* 29, 1986, 1109-1111.

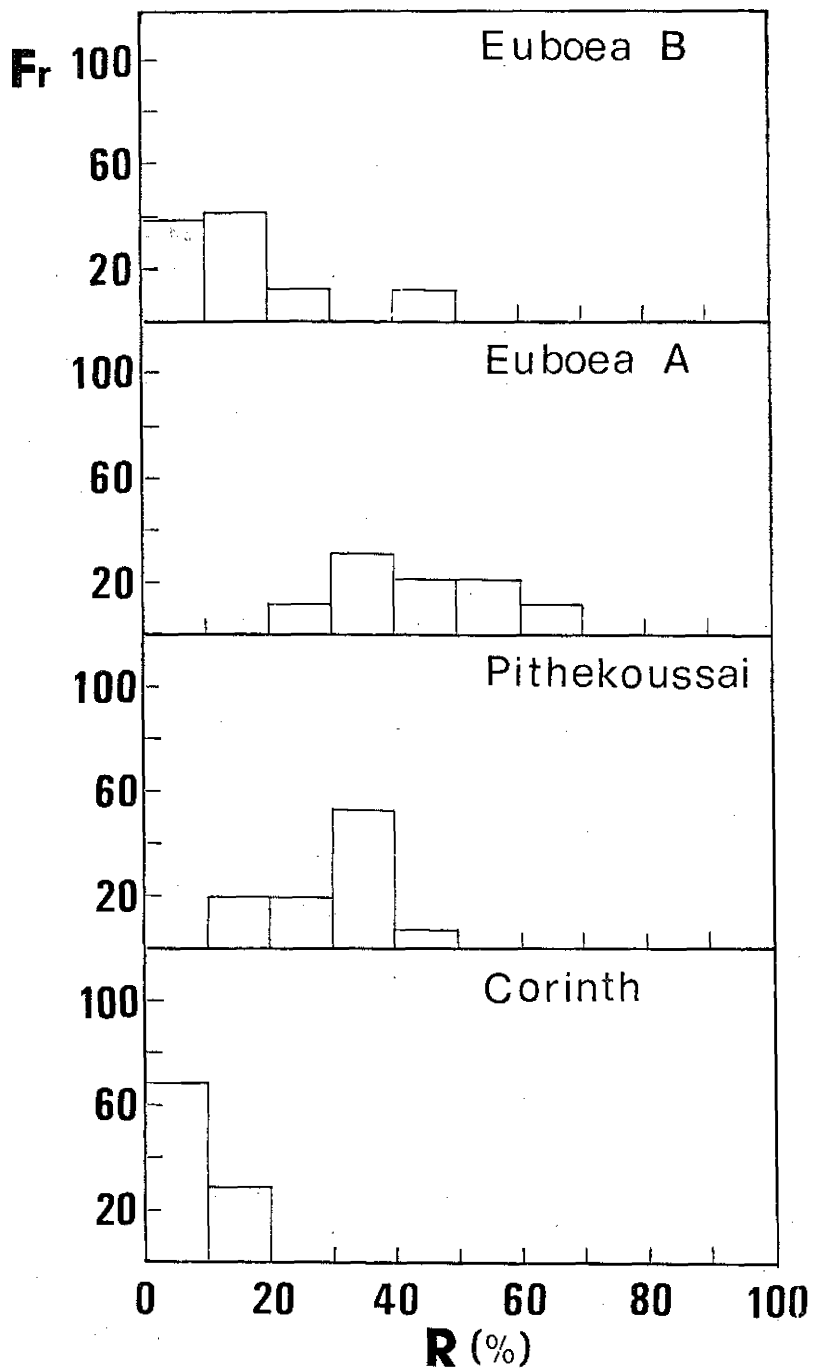


fig. 3.

5. ANALISI DI CERAMICHE DI PONTECAGNANO.

È stato avviato di recente, in collaborazione con il Prof. B. D'Agostino del Dipartimento del Mondo Classico dell'Università Orientale di Napoli, uno studio sistematico, mediante spettroscopia Mössbauer, di ceramiche dell'VIII secolo a. C. provenienti da diversi siti dell'area Campana. Verranno qui descritti i primi risultati di questa ricerca che è tutt'ora in corso e che si riferiscono a campioni provenienti da Pontecagnano (si veda anche il contributo di B. D'Agostino in questi Atti).

Le misure Mössbauer sono state eseguite sull'isotopo Fe^{57} . È stata utilizzata la radiazione gamma di energia pari a 14.41 KeV emessa da questo isotopo ottenuto per decadimento del Co^{57} . È stata impiegata a questo scopo una sorgente radioattiva commerciale (Amersham U.K.) ottenuta elettrodepositando e diffondendo il Co^{57} in una matrice cristallina di Rodio; l'attività della sorgente così ottenuta era di 20 mCi. I campioni da analizzare sono stati ottenuti macinando finemente in un mortaio di agata piccoli frammenti (circa 200 mg.) dei reperti selezionati. Si è utilizzato uno spettrometro Mössbauer convenzionale in cui la energia della radiazione gamma emessa veniva variata per effetto Doppler utilizzando un trasduttore elettromeccanico ad accelerazione costante. Tutte le misure sono state condotte a temperatura ambiente.

Sono stati esaminati trentotto campioni di ceramiche di vario tipo. Dall'analisi dei valori dei parametri iperfini ottenuti è possibile proporre un raggruppamento dei campioni analizzati in gruppi che presentano valori simili dei parametri misurati. In particolare, per questa analisi si è tenuto conto di due parametri significativi:

i) il rapporto percentuale (R) tra componente magnetica dello spettro e area totale dello spettro stesso. Questo parametro, come già accennato, è sensibile alla composizione chimica dell'argilla e può essere utilizzato per distinguere tra loro argille di diversa provenienza.

ii) la frazione percentuale (P) di ferro divalente presente in stato paramagnetico ($P = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$). Questo parametro dipende sensibilmente sia dal tipo di argilla sia soprattutto dalla tecnologia di cottura adottata.

I risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella I. Si possono distinguere due gruppi di campioni (A1 ed A2) per i quali il parametro R è $\geq 20\%$ il che permette di classificare le argille impiegate come argille non calcaree secondo la suddivisione proposta in ⁸. In entrambi i gruppi il ferro divalente è praticamente assente (con una sola eccezione nel gruppo A1 e due casi nel gruppo A2). I due gruppi si distinguono tra loro in quanto al primo competono valori di R decisamente superiori rispetto al secondo. Inoltre per i campioni A1 il sestetto Zeeman dovuto alla fase magnetica è ben definito in tutti i campioni e non presenta alcun comportamento superparamagnetico. I valori dei parametri

iperfini della fase magnetica permettono di identificarla come α -Fe₂O₃ (ematite). Si tratta di spettri tipici di argille a bassissimo contenuto di calcio. È interessante notare che parametri assai simili a quelli osservati per il gruppo A1 sono stati misurati in campioni di ceramiche Euboiche per i quali i valori di R risultano compresi tra 30 % e 52 % (fig. 3)¹⁰.

Anche il gruppo A2 può essere ascritto alla categoria delle argille a basso contenuto di CaO, come il precedente. La fase magnetica è presente con percentuale variabile tra 10 % e 25 %. Il comportamento superparamagnetico è moderato ma non totalmente assente come nel gruppo precedente. I valori di R sono, come si può dedurre dal confronto con la fig. 3, compatibili sia con una parte dei campioni euboici, che con quelli pitecusani. Va inoltre segnalata una certa somiglianza, per quanto riguarda i valori di R, tra questo gruppo ed il gruppo A di Veio¹⁴.

I successivi tre gruppi indicati in Tabella I (B1, B2, B3) sono viceversa tutti ascrivibili ad argille calcaree e presentano un valore di R variabili tra 3 % e 15 %. Le differenze tra questi tre gruppi riguardano la percentuale di ferro divalente presente che è elevata nel gruppo B1 (25 % < P < 38 %), moderata (15 % e 17 %) nel gruppo B2 che è formato da soli due campioni e quasi del tutto assente nel gruppo B3 in cui solo due campioni presentano un valore di P ≠ 0 come si vede dalla Tabella I.

Per quanto riguarda il gruppo B1 i valori di P particolarmente elevati sono da attribuire probabilmente ad un particolare trattamento termico adottato per la cottura di questi campioni.

Il gruppo B2 (due campioni) è caratterizzato da valori del parametro P inferiori al precedente ma comunque rilevanti, mentre la componente magnetica è modesta. Pur senza trarre conclusioni definitive, dato che il basso numero di campioni di questo gruppo impedisce qualunque analisi statistica, si può far rilevare come parametri simili a quelli osservati per questi due campioni si riscontrino nella ceramica EPC precedentemente esaminata^{10, 13}.

Per quanto riguarda il gruppo B3 i bassi valori di R permettono di escludere con ragionevole sicurezza ogni correlazione con campioni sia euboici che pitecusani.

TABELLA I

Suddivisione in gruppi omogenei dei campioni di Pontecagnano in base ai valori dei due parametri $R = \text{Fe}(\text{mag}) / \text{Fe}(\text{tot})$ e $P = \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$.

CAMPIONI			R(%)	P(%)
<i>Gruppo A1</i>				
204-1	231-2	3111-1		
3179-2	3211-17	3214-1	30-52	8 ¹
3264-1	3264-2	4697-34		
<i>Gruppo A2</i>				
231-1	231-3	2337-1		
2385-1	3099-2	3111-2		
3146-1	3211-18	3214-2	19-25	5 ² , 16 ³
3214-3	3284-1	3285-3		
4697-1				
<i>Gruppo B1</i>				
3009-1	3009-2	3009-4	3-9	25-38
3285-1	3285-2			
<i>Gruppo B2</i>				
3179-1			3	15
4871-1			5	17
<i>Gruppo B3</i>				
204-2	229-1	2325-1		
3091-1	3091-2	3099-1	9-15	6 ⁴ , 8 ⁵ , 12 ⁶
3208-1	3286-1	4697-36		

¹ Questo valore si riferisce solo al campione 204-1.

² Questo valore si riferisce solo al campione 2337-1.

³ Questo valore si riferisce solo al campione 3146-1.

⁴ Questo valore si riferisce solo al campione 204-2.

⁵ Questo valore si riferisce solo al campione 229-1.

⁶ Questo valore si riferisce solo al campione 4697-36.