

4 CARACTERITZACIÓ ARQUEOMÈTRICA DE LA TERRA SIGILLATA DE BAETULO, EMPORIAE I TARRACO

4.1 Tècniques analítiques

4.1.1 L'anàlisi química per Fluorescència de Raigs X (FRX)

Per a l'anàlisi química de tots els individus estudiats en aquest treball hem utilitzat la FRX tècnica que ens permet la determinació de les concentracions elementals en pes d'un analit. Els resultats d'aquestes concentracions elementals es poden donar com a tals o com a òxids, a partir de càlculs estequiomètrics, i s'expressen en percentatges o en parts per milió (ppm). L'anàlisi per FRX comporta la preparació prèvia de la mostra per obtenir una pols fina, a partir de la qual s'elaboren perles (per a la quantificació dels elements majors i menors) i pastilles (per a la quantificació dels elements traça). Un cop fetes les preparacions, s'irradien, durant un curt període de temps, amb un feix de raigs X generat en un tub de raigs X d'alta intensitat.

Quan el feix de raigs X primari incideix sobre la mostra tenen lloc dos processos, la dispersió i l'absorció. La dispersió pot ser elàstica (coherent o radiació Rayleigh), en què el raig dispersat té la mateixa longitud d'ona que el feix primari, o inelàstica (incoherent o radiació Compton), amb el que resulten raigs X de longitud d'ona més llarga (d'unes energies més baixes) que el feix primari. La radiació coherent resulta en un espectre primari procedent del tub de raigs X que és reflectit en el detector i provoca l'aparició d'unes línies característiques del tub en l'espectre resultant. La radiació incoherent de vegades dona lloc a un ampli pic inelàstic a la banda d'energia més baixa de les línies característiques del tub dispersades coherentment, contribuint a la formació del fons general.

Durant el procés d'absorció, part de l'energia del feix primari és transferida a l'àtom, provocant el dessalotjament dels electrons de les capes més internes (K, L, M) i creant així vacants en l'estructura electrònica dels àtoms que donaran lloc a una estructura inestable. Per a compensar aquesta disposició inestable, quan un electró és expulsat d'una de les seves capes més internes, es poden donar dos processos, un és l'emissió d'un electró (procés Auger) i l'altre, la substitució de la vacant per un electró de la capa següent anterior amb l'emissió de raigs X característica. La probabilitat que es produeixi un procés o altre dependrà del nivell d'energia de la vacant inicial i del pes

atòmic de l'àtom en qüestió, però a la pràctica el procés Auger només és significatiu pels elements més lleugers de la taula periòdica.

En el procés d'emissió de raigs X, quan un electró és expulsat, la vacant és coberta per un electró procedent de la capa següent més externa. Això provoca una nova vacant que és coberta per un altre electró de la capa següent anterior. Aquests electrons que passen a capes internes es desplacen d'alts a baixos nivells energètics i com a resultat emeten la diferència d'energia en forma de radiació X característica. Els agrupaments de línies espectrals es classifiquen en espectres K, L, M segons les capes de menor nivell energètic que els electrons més externs passen a ocupar. Aquests raigs X característics es denominen raigs X secundaris i el fenomen d'emissió es coneix com a fluorescència de raigs X.

Durant el procés de creació d'una vacant en l'estructura electrònica de l'àtom, la intensitat del feix incident s'ha atenuat produint-se una absorció primària. Aquest fenomen dona lloc a uns raigs X secundaris de longitud d'ona característica que viatgen cap al detector en una direcció caracteritzada per un angle determinat ψ_2 . Aquests raigs secundaris en el seu camí fora del sòlid han hagut de travessar una distància determinada a través d'un medi que ha provocat una segona absorció amb la conseqüent disminució altre cop de la intensitat (absorció secundària). L'atenuació de la intensitat dels raigs X secundaris depèn de l'absorvència de la matriu i de la distància travessada, que depèn de l'angle ψ_2 . Finalment si l'atenuació és més severa que els raigs X generats o major que la profunditat, els raigs X secundaris no poden escapar del sòlid. Aquesta profunditat d'escapament limita la profunditat a la que es poden obtenir resultats analítics per mitjà de la FRX i depèn fortament de la natura de la matriu del sòlid en qüestió. D'acord amb la llei de Beer, la intensitat del feix $[I(\lambda)]$ després de travessar una distància x a través del sòlid ve donada per

$$I(\lambda) = I_0 \exp(-\mu\rho x)$$

on μ és el coeficient d'absorció de massa del material, de densitat ρ , i I_0 la intensitat del feix primari. El coeficient d'absorció de massa per unitat de massa és una funció del nombre atòmic del material i varia amb la longitud d'ona. Aquests coeficients necessiten ser calculats per la mostra en estudi amb la finalitat de produir dades analítiques quantitatives amb completa fiabilitat.

Els raigs X secundaris procedents de la mostra que ha estat irradiada per un feix de raigs X, contenen un nombre de components elementals amb línies espectrals característiques. L'anàlisi dels espectres dels elements continguts a la mostra és la base de la identificació i quantificació dels elements químics de la mostra. Aquestes línies espectrals característiques, amb longituds d'ona específiques, se sobreposen a les línies procedents de la radiació elàstica i inelàstica i a un fons continu provocat per processos no específics que tenen lloc a l'interior de la mostra.

La precisió i l'exactitud de la FRX a Barcelona, en la seva aplicació rutinària, foren estimades en un estudi de calibració per a la comparació de resultats entre diversos laboratoris que treballen de manera freqüent en recerca arqueomètrica aplicada a materials arqueològics (Hein *et al.* 2002). Per a la realització de l'estudi es van considerar diversos patrons estàndards de característiques geoquímiques similars a una ceràmica (Hein *et al.* 2002, Taula 1). Pel que fa a la precisió es va provar que és alta per a la majoria dels elements determinats, mostrant que el coeficient de variació es troba per sota del 10%. Les úniques excepcions que superen aquest valor són l'Sn i el W a causa que les concentracions mesurades per ambdós elements es trobaven molt a prop dels límits inferiors de detecció de la tècnica i per sota dels límits de determinació. Respecte a l'exactitud de la tècnica es va determinar que els valors de la mitjana eren molt propers als de la mediana, amb diferències situades clarament per sota del 5%. La majoria dels valors dels materials de referència utilitzats, ja sigui certificats o recomenats, eren molt propers als valors de la mitjana i la mediana de les mesures efectuades en l'estudi. Així doncs, es va determinar una molt bona exactitud de les diferents tècniques, entre elles la FRX de Barcelona, donada la notable similitud entre les mesures realitzades i els valors de referència, fins i tot en aquells casos en què s'observaren petites discrepàncies. En el nostre cas, a més, per estimar l'exactitud i la precisió, així com per a la determinació de possibles variacions temporals que podrien afectar la precisió per canvis en les condicions analítiques i experimentals, les irradiacions de les nostres mostres es fa conjuntament amb un patró estàndard de característiques químiques i mineralògiques similars a les d'una ceràmica, el SRM 2711 (Montana Soil) (Taula 5, Annex 6) del NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA).

Per a determinar les concentracions dels elements químics continguts en la mostra, vàrem realitzar dues preparacions diferents. Així, la determinació dels elements

majors i menors, excepte el Na_2O , s'ha realitzat a partir de la fosa de la mostra en perles *duplicata*. Un cop retirat mecànicament el vernís i les capes superficials antigues, la mostra és triturada i homogeneïtzada en un molí de boles amb cel·la de carbur de tungsté. Assecada a 105°C durant 12 h, es fan les preparacions de les *duplicata*, més una perla de neteja, cada una amb 0.3 g de mostra barrejada amb 5.7 g de LiBO_4 (dilució 1:20) utilitzant un forn d'inducció d'alta freqüència Perl'X-3 a 1150°C . Per a la determinació dels elements traces i del Na_2O s'han fet preparacions de pastilla a partir de 5 g de pols seca barrejada amb 2 ml d'una solució d'una reïna sintètica dissolta en acetona (Elvacite 2044, al 20% en acetona). S'homogeneïtza la barreja fins a la sequedat en un morter d'àngata i es realitzen les pastilles col·locant la pols ja seca en càpsules d'alumini sobre un llit d'àcid bòric, sota una pressió de 200 kN durant 60 s en una premsa Herzog. La pèrdua al foc (PAF) es determina calcinant 0.3 g de mostra seca durant 3 h a 950°C . Les intensitats de fluorescència es van mesurar amb un Espectrofotòmetre seqüencial de raigs X per dispersió de longituds d'ona (WDXRF) Philips PW2400 controlat per ordinador i equipat amb una font d'excitació de Rh, d'acord amb les condicions analítiques exposades en la Taula 6 (Annex 6).

L'anàlisi quantitativa significa que cada intensitat de raigs X s'ha de comparar quantitativament amb la d'una recta de calibració formada per patrons, estàndards geològics, de composició coneguda. En el cas de Barcelona, la recta de calibració està formada per 56 Estàndards Geològics Internacionals d'acord amb la Taula 7 (Annex 6). A més de les condicions analítiques que apareixen en la taula, cal tenir en compte els límits de detecció de la FRX i els de cada element, que són els dels elements menys pesants, en el nostre cas l'element menys pesant determinat és el Na. Les interferències provocades per la inestabilitat electrònica, han estat contemplades i corregits els possibles efectes matriu emprant, per les pastilles, una correcció de la intensitat de l'element per la intensitat de la radiació Compton del tub, excepte en els casos del Ba i del Ce, en els que es va utilitzar un factor de correcció calculat empíricament. En el cas de les perles, la dilució 1/20 és suficient per tal de minimitzar els efectes matriu.

Finalment, cal destacar que certs elements, tot i ser determinats, no seran tinguts en compte en el treball estadístic posterior. D'una banda, l'Sn i el Mo degut a les seves baixes concentracions elementals per sota del límit de regressió; d'una altra, el W i el Co degut a que l'ús del molí de carbur de tungsté que s'utilitza per a triturar i homogeneïtzar els individus comporta el perill de contaminacions d'aquests elements.

En aquest cas concret tampoc no s'utilitzarà el Th, per les possibles interferències produïdes per les altes concentracions de Sr que no poden ser degudament corregides i que comporten la seva infraestimació.

4.1.2 L'anàlisi química per Activació Neutrònica (AN)

L'anàlisi química per AN es basa en el bombardeig de la mostra amb un feix de neutrons, generalment neutrons d'energia baixa anomenats neutrons tèrmics, amb energies cinètiques per sota de 0.2 eV, causant la transformació d'alguns dels elements continguts en la mostra en elements artificials radioactius. Aquests nuclis artificials es desintegren, d'acord amb les vides mitjanes dels elements a que corresponen, per una de les vies estàndards de desintegració, fenomen que normalment comporta l'emissió de partícules α , β o γ . Quan es detecta la desintegració, es mesura la intensitat d'aquesta emissió a partir de la detecció de les partícules involucrades, generalment les partícules gamma, i es relaciona amb la concentració original de l'element originari en la mostra irradiada.

Els dos requeriments principals perquè una reacció sigui analíticament útil són que l'element d'interès sigui capaç de patir una reacció nuclear d'algun tipus i que el producte d'aquesta reacció sigui radioactivament inestable. Idealment, el nucli *fill* ha de tenir una vida mitjana en el rang d'uns pocs dies o pocs mesos i haurà d'emetre partícules d'energia característica, lliure d'interferències d'altres partícules que podrien ser produïdes per altres elements dins la mostra.

Aquesta tècnica permet l'anàlisi d'un gran nombre d'elements a partir de la preparació de la mostra en una pols fina i se centra principalment en els elements traça. Tot i que els estudis arqueomètrics desenvolupats amb l'aplicació d'aquesta tècnica s'han centrat principalment en les ceràmiques prehistòriques, durant els últims anys la seva aplicació s'ha estès a l'estudi d'altres ceràmiques, entre elles nombroses produccions de *terra sigillata*, per a esdevenir, conjuntament amb la FRX, una de les tècniques que més dades ha generat i per tant de les més adients per a la identificació i adscripció als seus tallers o zones de producció de ceràmica *terra sigillata* des d'un centre receptor.

La decisió d'aplicar aquesta tècnica en el nostre estudi es va prendre, principalment, per la dificultat que vàrem observar per discriminar amb FRX,

produccions dins el grup de la *sigillata* itàlica donat que, com es veurà més endavant, alguns tallers presenten problemes de solapament en les seves dades composicionals. Donat que l'AN determina principalment elements traça, molts dels quals no es determinen per FRX, vàrem pensar que l'anàlisi d'un major nombre d'elements que componen la mostra, en aquest cas d'elements traça, podria permetre la discriminació de possibles produccions diferents dins del grup de la *sigillata* itàlica. Així doncs, vàrem decidir analitzar 60 individus de *sigillata* itàlica i 20 de *sigillata* indeterminada, aquests últims amb la finalitat de comprovar si podrien ser compatibles amb produccions de *sigillata* caracteritzades per aquesta tècnica i de les que no hi ha resultats en FRX.

La preparació i anàlisi de les mostres per AN es va fer al Laboratory of Archaeometry, Institute of Materials Science, National Centre for Scientific Research "Demokritos". Per a la seva anàlisi, uns 130 mg de pols seca d'especimen preparat per FRX es van dipositar en vials de polilité degudament segellats. Els vials foren irradiats durant 45 min en la piscina del reactor nuclear de Demokritos amb un flux de neutrons tèrmics d'aproximadament $3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, en tandes de 10 conjuntament amb el patró estàndard SOIL-7 proveït per l'IAEA (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria) (Hein *et al.* 2002, Taula 1). Aquest estàndard presenta una composició geo-química similar a una ceràmica, tot i que no presenta valors certificats pels elements majors i menors, però sí pels elements traces. Cada mostra fou mesurada dos cops, als 7 i, aproximadament, als 20 dies després de la irradiació. La primera mesura, per a la determinació dels elements amb vides mitjanes curtes (Sm, Lu, U, Yb, As, Sb, Ca, Na i La). I la segona, per a la determinació dels elements amb vides mitjanes llargues (Ce, Th, Cr, Hf, Cs, Tb, Sc, Rb, Fe, Ta, Co i Eu). Per a les mesures, es va utilitzar un detector Ge γ que cobreix una energia en el rang de 80 – 1600 keV. Posteriorment s'integren les àrees dels pics dels espectres i es determinen les concentracions elementals per comparació amb el patró estàndard i amb la correcció pel temps de mesura i les diferències d'activitat de les mostres.

En l'estudi de calibració per a la comparació de resultats entre laboratoris esmentat anteriorment (Hein *et al.* 2002), també participava el laboratori de Demokritos, així doncs, també es va determinar la precisió i l'exactitud de l'AN realitzada en aquell laboratori. Pel que fa a la primera, les concentracions mostren un coeficient de variació clarament per sota del 10% i, per la majoria dels elements, per sota del 5%. Les úniques excepcions es van observar pel Ba, Nd i Zr degut a les baixes intensitats dels pics

avaluats, produïdes per un rendiment concret de l'activació, resultat d'un comptatge estadístic pobre. A més, la medició d'aquests isòtops es veia afectada per les interferències que resulten de la desintegració per la fissió de ^{235}U induïda pels neutrons tèrmics. El comptatge estadístic inexacte en el cas del Ga, K i W es produí per la curta vida dels respectius radioisòtops. Finalment, l'avaluació del ^{47}Ca fou interferida per un important pic de ^{59}Fe . Respecte a l'exactitud, de la mateixa manera que s'observà per la FRX, es va determinar que els valors de la mitjana eren molt propers als de la mediana, amb diferències situades clarament per sota del 5%. La majoria dels valors dels materials de referència utilitzats, ja sigui certificats o recomenats, eren molt propers als valors de la mitjana i la mediana de les mesures efectuades en l'estudi.

4.1.3 L'anàlisi mineralògica per Difracció de Raigs X (DRX)

L'ús d'aquesta tècnica permet la caracterització mineralògica qualitativa i quantitativa de les principals fases cristal·lines presents en la mostra. L'aplicació dels raigs X per a l'estudi dels cristalls a partir de principis del segle XX, va constituir l'impuls més gran donat mai a la cristal·lografia. Gràcies a aquesta tècnica és possible mesurar la distància entre els plànols successius d'un cristall i identificar la posició dels àtoms o ions en el cristall, el que permet, en definitiva, determinar estructures cristal·lines. Els cristalls tenen una estructura ordenada tridimensional amb períodes d'identitat, situats al llarg dels eixos cristal·logràfics. Quan un feix de Raigs X xoca amb aquesta distribució tridimensional fa que els electrons que es troben en la seva trajectòria vibrin amb una freqüència de la radiació X incident. Aquests electrons vibrants absorbeixen una part de l'energia dels raigs X i, actuant com a font de nous fronts d'ona, emeten aquesta energia com a radiació X de la mateixa freqüència i longitud d'ona. En general les ones dispersades interfereixen destructivament, però en algunes direccions específiques es reforcen entre sí per a produir un efecte de dispersió cooperatiu, és a dir que produeixen fronts d'ona que estan en fase; aquest fenomen rep el nom de difracció. Malgrat tot, Bragg va observar que si bé els raigs X eren veritablement difractats pels cristalls, no es reflectien de manera continua per un plànol cristal·lí donat. Utilitzant una longitud d'ona determinada, λ , Bragg va demostrar que es produeix una reflexió en una família de plànols paral·lels només sota determinades condicions. Aquestes condicions han de satisfer l'equació

$$n \lambda = 2d \sin \theta,$$

on n és un nombre enter, λ és la longitud d'ona del raig x primari, d és la distància entre els plànols paral·lels successius del cristall i θ l'angle d'incidència i reflexió dels raigs X sobre el plànol considerat. Aquesta equació és coneguda com la llei de Bragg. Així doncs, per un espaiat interplanari determinat d i una longitud d'ona λ , les reflexions només es produiran per aquells angles θ que satisfacin l'equació. Un cop determinades les condicions idònies perquè es produeixi la difracció, la investigació ha estat centrada en el desenvolupament de la metodologia apropiada que permeti la identificació de minerals. La raresa de cristalls ben formats i la dificultat de comptar amb l'orientació precisa requerida per alguns mètodes, va portar al descobriment del mètode de pols en la investigació per raigs X. Aquesta tècnica comporta la polvorització de la mostra que es col·loca sobre un portamostres de manera que totes les partícules estiguin disposades de manera atzarosa respecte al feix incident. Generalment la mostra gira durant la seva exposició als raigs X. Així, quan el feix monocromàtic de raigs X incideix en la mostra es produeixen simultàniament totes les difraccions possibles. Si l'orientació de les partícules cristal·lines es troba realment a l'atzar, per a cada família de plànols atòmics amb el seu característic espaiat d hi haurà moltes partícules amb una orientació tal que formaran l'angle apropiat θ amb el raig incident de manera que es satisfarà la llei de Bragg. Aquest mètode de pols troba la seva aplicació principal en Mineralogia com a tècnica d'identificació i es pot utilitzar sense coneixement de l'estructura o simetria del cristall. Cada substància cristal·lina dona lloc al seu propi diagrama de pols que, al dependre de la seva estructura interna, és característic de la substància donada. Així el diagrama de pols d'un mineral constitueix la seva una "empremta dactilar" ja que difereix del diagrama de qualsevol altre mineral. El banc de dades del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) consta d'un gran nombre de patrons de minerals i és un eina molt potent per a la identificació a partir del contrast del difractograma d'un mineral a reconèixer i aquests patrons.

L'estudi dels difractogrames ens permet estimar la temperatura de cocció equivalent (TCE) de les ceràmiques arqueològiques en estudi, que Roberts considera

"...it is essentially that constant temperature which, in a time similar to the time the specimen had been exposed to sintering temperatures during the original firing, would have brought the specimen to the same stage of sintering." (Roberts 1963, 21)

i que Picon a partir d'aquest autor redefineix com

"On appellera température de cuisson équivalent la température de cuisson qui, maintenue pendant un palier d'une hore, aurait produit sur cette céramique prise en

cru, des effets équivalents à ceux que l'on observe sur le tesson dont nous occupons.”
(Picon 1973, 58)

Aquesta estimació es fa a partir de l'avaluació dels minerals continguts en la mostra classificats d'acord amb Maggetti (1981) en tres categories: minerals primaris, aquells que formen part de la matèria primera originària i que no han desaparegut durant la cocció; minerals de cocció, formats durant el procés de cocció a partir de la transformació de les fases minerals primàries; i, finalment, minerals secundaris, formats després de la cocció, principalment durant l'enterrament, bé per la cristallització a partir d'aportacions externes a la ceràmica de solucions que es troben en el medi, bé per la transformació d'alguns minerals de cocció. La presència d'algunes o de totes aquestes fases en una ceràmica arqueològica depèn de nombrosos factors, essent els més importants la composició química i mineralògica inicial, les condicions de la cocció (temperatura, durada, atmosfera, etc.), la mida de gra i, finalment, les condicions d'enterrament. La dificultat de controlar tots aquests processos en una ceràmica arqueològica és la raó que la temperatura que proposem sigui sempre la TCE és a dir una aproximació a la temperatura real que mai no podem comprovar.

Així doncs, la composició mineralògica de totes les nostres mostres ha estat determinada mitjançant la difracció de raigs X (DRX) emprant la pols dels espècimens prèviament preparats. S'ha utilitzat un difractòmetre Siemens D-500 treballant amb la radiació $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), amb un monocromador de grafit en el feix difractat i una potència de treball de 1.2 kW (40 kV, 30 mA). Els mesuraments es van realitzar entre 4 i $70^\circ 2\theta$ amb una mida de pas de $0.05^\circ 2\theta$ i un temps de comptatge de 3 s. Les anàlisis s'han realitzat en els Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Les avaluacions de les fases cristal·lines presents s'han realitzat amb el paquet de programes DIFFRAC/AT de Siemens que inclou el banc de dades del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

4.1.3.1 Experiments de recocció

Aquest tipus d'experiment només s'ha utilitzat en una de les produccions identificades en aquest estudi, la Producció A, amb la finalitat d'observar l'evolució de les fases minerals presents en la mostra. En un principi, es va realitzar un experiment termodifratomètric, és a dir, a partir de la pols d'un especimen preparat anteriorment per DRX, es va emprar un difractòmetre Siemens D-500 equipat amb una cambra d'alta temperatura. Treballant amb la radiació $K\alpha$ del Cu ($\lambda= 1.5406 \text{ \AA}$) es van prendre

mesures a temperatura ambient (TA), 800, 850, 900, 950, 1000 i 1050°C, utilitzant una raó d'augment de la temperatura de 100°C h⁻¹ i 1h d'estabilització en cada temperatura preestablerta abans de la mesura. Els mesuraments es van fer de 2 a 78°2θ amb una mida de pas de 0.05°2θ i un temps de comptatge de 20 s. Lamentablement, no vàrem obtenir uns resultats satisfactoris per la qual cosa vàrem decidir realitzar experiments de recocció. Així doncs, vàrem tallar la mostra en 6 fragments que vam coure respectivament a 800, 850, 900, 950, 1000 i 1050°C en un forn elèctric d'atmosfera oxidant amb un augment de la temperatura de 100°C h⁻¹ i 1h d'estabilització en la temperatura desitjada. Posteriorment les mostres foren preparades per a la seva anàlisi per DRX, seguint la rutina descrita anteriorment, però en aquest cas els mesuraments es van realitzar entre 2 i 90°2θ amb una mida de pas de 0.02°2θ i un temps de comptatge de 10 s. Donat que les condicions anàlitiques eren diferents, també es va analitzar de nou la pols prèviament preparada per DRX del mateix individu amb la finalitat d'obtenir un difractograma comparable amb aquells realitzats pels experiments de recocció.

4.1.4 Estudi per Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER)

El microscopi electrònic de rastreig (MER) permet obtenir imatges de gran resolució per a l'estudi de superfícies a partir de la interacció d'un feix primari d'electrons amb la mostra que es vol estudiar. D'aquesta manera es poden obtenir dades morfològiques i també realitzar anàlisis químiques qualitatives i quantitatives de la mostra.

La tècnica consisteix a enviar un feix d'electrons sobre la mostra i mitjançant un detector apropiat enregistrar el resultat d'aquesta interacció. El feix explora la mostra fent un rastreig en les direccions X i Y de manera que la posició en la que es troba el feix en cada moment coincideix amb l'aparició de brillantor, proporcionalment al senyal emès, en un determinat punt de la pantalla. Les imatges que s'obtenen corresponen a electrons secundaris (ES) o electrons retrodispersats (ER) emesos després de la interacció amb la mostra d'un feix incident d'electrons monocinètics (totes les partícules es mouen a la mateixa velocitat).

Els ES són electrons de molt baixa energia cinètica (menys de 50 eV) i típicament arrencats dels orbitals electrònics de la superfície dels àtoms. A causa de la seva baixa energia, només poden escapar dels àtoms unes poques capes atòmiques per

sobre d'aquests essent, per tant, molt sensibles a la superfície topogràfica de la peça. Al ser expulsats, però, poden ser desviats fàcilment de la seva trajectòria emergent inicial, a partir d'un detector que disposa d'un elèctrode amb càrrega positiva que modifica les trajectòries dels ES dirigint-los cap al detector. La intensitat del ES a través de la superfície de la mostra reflecteix de manera acurada la topografia i és la base del procés de formació de la imatge en la microscopia electrònica.

Per la seva banda, els ER tenen una elevada energia cinètica i resulten de les interaccions del feix incident amb el nucli dels àtoms. La seva elevada energia significa que poden escapar des de molt més endins de la mostra que els ES i no reflecteixen la superfície topogràfica. La seva intensitat és proporcional al pes atòmic i per tant, al nombre atòmic del nucli amb el que interactuen. Així, la variació d'intensitat a través d'una superfície és proporcional al nombre atòmic mitjà de la superfície. Això dona el que es coneix com a imatge d'electrons retrodispersada que conté, especialment en superfícies planes, una informació química molt útil.

De manera similar a la FRX, els raigs X que es generen en una mostra sotmesa a bombardeig electrònic en el microscopi permeten identificar els elements químics presents i establir-ne la seva concentració. El procés a partir del qual s'identifiquen els elements és el mateix que vèiem en parlar de la FRX, és a dir, els electrons es desallotgen de les capes més internes, ara per l'acció dels electrons del feix primari incident, i les vacants són cobertes per electrons procedents de les capes següents més externes. Aquests electrons, que passen a capes internes, es desplacen d'alts a baixos nivells energètics i, com a resultat, emeten la diferència d'energia en forma de radiació X característica. Així, el microscopi electrònic permet realitzar microanàlisis per dispersió d'energies de raigs X (EDX), per a conèixer els elements químics presents en les diferents parts d'una mostra, en un volum tan petit com $1\mu\text{m}^3$. També permet veure la distribució d'aquests elements en la mostra i, en molts casos, quantificar-los.

L'aplicació de la MER per l'estudi de ceràmiques arqueològiques fou implantada per Maniatis i Tite a finals dels anys 70 del segle passat (Maniatis i Tite 1978/79). Aquests autors varen realitzar experiments de recocció amb 200 ceràmiques arqueològiques, a temperatures conegudes, en atmosfera oxidant, en un forn de laboratori. L'estudi dels individus per MER fet després de les recocccions, els va permetre seguir el procés i desenvolupament de la vitrificació de la matriu. En base a

aquest desenvolupament i, conjuntament amb les dades procedents de l'anàlisi química per FRX, van poder definir tres tipus d'argila utilitzades en la producció de ceràmiques antigues i establir, per a cadascuna d'elles, tres estadis de vitrificació relacionats amb la temperatura de cocció:

- Argiles no calcàries altament refractàries: són aquelles que contenen menys d'un 10% dels fluxes K_2O , Fe_2O_3 , CaO , MgO i TiO_2 . La matriu de les ceràmiques fabricades amb aquestes argiles presenten un estadi de vitrificació inicial (Vi) després de coure's a 950/1000°C en atmosfera oxidant. Amb l'increment de la temperatura, augmenta progressivament la fase vítrea produint-se un estadi de vitrificació continuada (Vc) i uns 150°C després d'haver-se iniciat l'estadi de vitrificació inicial es produeix la fase de vitrificació total (Vt).
- Argiles no calcàries poc refractàries: són aquelles que contenen entre un 10 i un 20% dels fluxes anomenats i el CaO present és, normalment, inferior al 5%. La fase de vitrificació inicial en aquest cas es produeix a partir dels 800/850°C en atmosfera oxidant i la fase vítrea s'incrementa progressivament amb l'increment de la temperatura (Vc), separant la fase de vitrificació inicial de la fase de vitrificació total (Vt) uns 150°C.
- Argiles calcàries poc refractàries: el contingut total dels fluxes anomenats és major al 15% i el CaO és, normalment, superior al 5% i pot arribar a més del 30%. La fase de vitrificació inicial s'inicia a partir dels 800/850°C però en aquest cas, la fase de vitrificació continuada intermitja (Vc) forma una estructura que es manté sense canvis significatius durant 200°C fins arribar als 1050°C, probablement com a resultat de la formació de silicats càlcics cristal·lins. Per sobre dels 1050°C la vitrificació s'incrementa ràpidament i la fase de vitrificació total (Vt) s'aconsegueix aproximadament als 1150°C.

Els resultats d'aquest treball, en el qual s'inclouïa un gran nombre de *sigillates*, mostraven que la majoria d'aquestes foren fabricades amb argiles calcàries. Els autors destaquen els avantatges d'utilitzar argiles calcàries, ja que a partir dels 800°C es produeix, com a mínim, un estadi de vitrificació inicial. A més, la producció ceràmica a partir d'argiles calcàries és més resistent i duradera. Aquestes propietats estarien associades a una estructura de vitrificació continuada, per a la qual el control de la temperatura de cocció necessari per aconseguir una qualitat consistent no és particularment crític, ja que l'estructura es manté sense canvis durant 200°C, en el rang

850-1050°C. Tot i així, els autors remarquen que el fet de haver trobat moltes *sigillates* cuites just per sota o just per sobre d'aquest rang de temperatura, sembla indicar que els ceramistes no van utilitzar aquesta propietat de les argiles calcàries.

En el nostre cas, la MER ha estat utilitzada per a l'anàlisi d'un nombre reduït de mostres corresponents a cadascuna de les produccions identificades en aquest estudi amb la finalitat de determinar la microestructura i l'estadi de sinterització de la matriu i el vernís. És a dir, un cop conegudes les diferents produccions i establertes les seves característiques químiques i mineralògiques, si aquestes són homogènies, les mostres que componen els diversos grups presentaran unes característiques físiques similars, per tant, la microestructura i el seu estadi de sinterització seran semblants i no es considera necessari analitzar-les totes. En el cas que dins les diferents produccions identificades s'hagin pogut identificar diferents fàbriques, s'analitza una mostra de cadascuna d'aquestes fàbriques per observar les diferències que presenten en la seva microestructura i estadi de sinterització.

Totes les preparacions i observacions per MER han estat realitzades a les instal·lacions dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

Per l'estudi de les microestructures i de l'estadi de sinterització de la matriu i el vernís s'han preparat fractures fresques de les mostres que s'han adherit a un portamostres amb silicona recoberta amb plata col·loïdal i s'han fet conductores amb una capa de carbó en una atmosfera d'alt buit. La finalitat d'aquesta preparació és fer que les mostres siguin bones conductores ja que, en cas contrari, es produeix durant la irradiació una acumulació de càrrega que desvia el feix electrònic i apareixen distorsions en la imatge. Així doncs la plata farà la silicona bona conductora. El baix nombre atòmic del carboni ho fa pràcticament transparent als raigs X emesos per la mostra i no influirà per tant en la microanàlisi d'aquesta. Les observacions han estat realitzades emprant un aparell Jeol JSM-840 equipat amb un detector d'electrons secundaris (MER-ES) i preparat per a l'adquisició digital d'imatges, treballant, típicament, a 2000 X, amb un relloige d'acceleració de 20 kV.

4.1.5 Propietats mecàniques

Si la ceràmica s'ha convertit en un dels principals elements a estudiar en tots aquells jaciments on aquesta és present, és, en gran part, perquè la seva durabilitat ha fet

d'aquest material un dels elements més abundants en la majoria de jaciments arqueològics. Aquesta durabilitat està relacionada amb la capacitat de resistència a la deformació mecànica durant l'ús i durant el procés d'enterrament i respon a unes propietats que estan estretament lligades als materials ceràmics. Tot i així, els materials ceràmics cuits estan considerats, des del punt de vista d'ús quotidià, és a dir, un cop acabats i destinats a un ús concret, com a materials rígids i fràgils. Les propietats més directament relacionades amb les ceràmiques són la duresa (*hardness*) i la resistència mecànica (*strength*) (Davidge 1979). Si bé totes dues fan referència a la capacitat de resistència d'un material a la deformació mecànica, la duresa denota deformacions que afecten la superfície mentre que la resistència mecànica respon a les tensions que afecten tot el cos de la peça en qüestió. Aquestes propietats depenen d'una combinació de variables, essent les més importants, en el cas de la duresa, la cocció, les impureses presents en la matèria primera utilitzada, la microestructura de la peça i el tractament de la superfície. Pel que fa a la resistència mecànica d'una ceràmica cuita, per contra, aquesta està en funció de la seva composició, les seves propietats físiques, el modelat, les condicions d'assecat, la cocció i les condicions tèrmiques d'ús. Així doncs, el comportament de les ceràmiques un cop cuites, és a dir el seu rendiment i eficàcia durant l'ús al qual estan destinades dependrà de les característiques d'aquestes propietats assolides durant el procés de fabricació.

Avui dia i degut a l'ús de materials ceràmics en diversos camps com la medicina o la indústria, l'enginyeria ha desenvolupat diverses tècniques per avaluar els materials ceràmics sotmetent-los a diversos tests a partir de l'aplicació de diferents forces sota les que un material ceràmic pot estar sotmès durant el seu ús. El problema que presenta l'aplicació d'aquestes tècniques per avaluar els materials ceràmics arqueològics és que, d'una banda, precisen de diversos espècimens del mateix individu perquè l'experiment tingui validesa estadística; i d'una altra, que cadascun dels espècimens ha de comptar amb unes mides mínimes determinades per a poder realitzar l'experiment.

Així doncs, alhora de plantejar-nos l'estudi de les propietats mecàniques de la *terra sigillata*, i degut a les limitacions esmentades, vàrem decidir avaluar la resistència del material a la fractura, el que ens permetia establir la qualitat del material amb què aquesta vaixel·la va ser fabricada. Donat que la *terra sigillata* és una ceràmica de taula, la fractura és el risc més elevat al que es veuria sotmesa durant el seu ús quotidià i per

tant aquest és un factor que podria estar en relació amb l'èxit d'una o altra vaixella en els mercats.

La resistència a la fractura d'un material fràgil com la ceràmica és la força màxima aplicada en el punt de fractura quan s'aplica una càrrega. Es mesura generalment aplicant una càrrega de flexió i calculant la ruptura transversal (TRS) també anomenada mòdul de ruptura (MOR). La resistència a la fractura depèn en gran part de l'existència d'esquerdes, inclusions i d'altres forces que es concentren en l'espècimen, així com de la temperatura de cocció a la que s'han cuit les ceràmiques. Generalment, aquest test s'utilitza per a avaluar en termes de qualitat materials fràgils com les ceràmiques i en el cas de la *terra sigillata* el vàrem utilitzar per determinar si, malgrat una aparença similar a ull nu, es podien establir diferents nivells de qualitat per a les produccions del període que abraça aproximadament el govern d'August. Ens vam centrar en aquesta etapa perquè és el moment en què, com a mínim a *Baetulo*, arriba una major quantitat de produccions similars que competirien en els mercats i que probablement tindrien un grau d'acceptació que estaria en funció de la seva qualitat. Així doncs, les mostres utilitzades per a aquest estudi comprenen les produccions identificades com a *sigillates* itàliques així com les produccions que es troben dins el que hem definit com *a priori* indeterminades.

La realització dels tests es va portar a terme al Laboratory of Archaeometry, Institute of Materials Science, National Centre for Scientific Research "Demokritos", a Atenes. Cal destacar els diversos treballs que investigadors d'aquest centre han dut a terme sobre la variació de les propietats elàstiques i mecàniques dels materials ceràmics d'acord amb la proporció de desgreixador (especialment quars) afegit en la matèria primera i les implicacions que aquest procés comportaria pels ceramistes de l'Antiguitat, tot comparant les propietats mecàniques de maons experimentals fets en laboratori amb les de materials arqueològics de característiques similars (Kilikoglou *et al.* 1995, 1998, Vekinis i Kilikoglou 1998).

En el nostre cas, per a la realització dels tests és van tallar mostres en forma de petits maons de 40x10x5 mm (2 ó 3 de cada mostra depenent de la disponibilitat de material) i es van polir totes les seves superfícies fins a obtenir maons completament plans i amb superfícies absolutament paral·leles. La realització dels tests es va efectuar en un aparell INSTRON 1195, 100 kN a un ritme de càrrega constant de 50 µm/min. Els

espècimens es fixen a una plantilla amb 4 suports metàl·lics que els alineen i subjecten automàticament (*testing method in 4-point bending*). S'aplica una força descendent sobre la superfície superior de la mostra. Les capes inferiors es van corbant entre els suports metàl·lics, estant, per tant, en tensió i la fractura comença per trencament de tensió a la superfície inferior i es mou cap a l'interior del cos. El càlcul del mòdul de ruptura té en compte la longitud (l), l'amplada (b) i el gruix (t) de la peça a partir d'una força (W) d'acord amb la fórmula:

$$T = \frac{3Wl}{2bt^2}$$

Posteriorment, els resultats s'han de posar en relació amb la temperatura de cocció amb la finalitat d'observar si realment aquesta afecta la resistència de la peça. Els resultats finals permetran la determinació de qualitat de les diferents produccions testades i la comparació entre elles.

4.1.6 Estudi macroscòpic per lupa binocular

D'acord amb les produccions definides a partir de la caracterització arqueomètrica, s'han portat a terme observacions amb una lupa binocular sobre un individu de cada producció o de diversos individus, en aquells casos que s'hagin identificat diferents fàbriques dins de cada producció. La finalitat d'aquest estudi és fixar les característiques macroscòpiques de cada producció per a poder realitzar, a partir d'aquestes, una associació de peces de provinença desconeguda amb els seus possibles centres o àrees de provinença. Obviament, aquest sistema no pot substituir la caracterització arqueomètrica a l'hora d'establir la provinença d'un individu determinat amb un alt grau de probabilitat, però sí hauria de ser el mètode substitutori a la clàssica classificació a ull nu per a realitzar una primera aproximació a la producció a què pot pertànyer la peça.

Amb aquest objectiu, l'estudi dels individus es va realitzar a partir de l'observació de fractures fresques emprant una lupa binocular Olympus SZH, amb una font d'il·luminació de llum freda Olympus Europe Highlight 3000 equipada amb filtre de llum de dia. La lupa binocular està equipada amb objectius de 1X i 2X i oculars de

10X, amb un zoom continuat que permet fer observacions de 7.5X a 64X, amb l'objectiu de 1X, i de 15X a 128X, amb l'objectiu de 2X. Les observacions s'han estandarditzat a 25X i 50X per la matriu, i 100X pel vernís.

4.2 Tecnologia de la terra sigillata. Estat de la qüestió

La producció de *sigillata* suposa un procés complex adoptat, amb més o menys èxit, a totes les àrees on es va produir aquesta vaixel·la. En general, requereix la selecció d'argiles adequades, l'elaboració d'una pasta i un vernís característics i l'ús d'una tecnologia, emprant forns de radiació, que garanteixi el control del procés de cocció.

4.2.1 L'argila

En general s'ha vingut assumint que els ceramistes utilitzaven argiles calcàries per elaborar la pasta de la *sigillata*, entenent com a *calcària* l'argila amb un contingut de CaO entre un 6-7% i un 15-16%. La selecció d'argiles calcàries, típica no només de la *sigillata* sinó també d'altres tipus de ceràmica romana, s'ha discutit en diversos treballs basats en les dades procedents de la Fluorescència de Raigs X (FRX) (Picon i Vertet 1970, Picon, Vichy i Mellie 1971, Picon 1973, 1990, Maggetti 1981). A partir d'aquests estudis sembla haver-se acceptat que els ceramistes seleccionaven aquest tipus d'argiles de manera deliberada pels colors clars que confereixen a la matriu, per la millor adherència del vernís a la matriu quan els continguts de CaO són alts, perquè la ceràmica esdevé més resistent que quan es fabrica amb argiles poc calcàries, i, finalment, perquè tot i que la ceràmica feta amb argiles amb un alt contingut en CaO inicia el procés de sinterització a les mateixes temperatures que les fetes amb argiles poc calcàries, les propietats físiques i mecàniques de les argiles calcàries no varien gaire entre 850 i 1050°C, no essent, per tant, necessari un control estricte durant el procés de cocció.

Malgrat aquesta preferència per l'ús d'argiles calcàries per la majoria dels tallers que van fabricar *sigillata*, les anàlisis per FRX realitzades a més de vuitanta centres productors mostren l'ús d'argiles poc calcàries (contingut de CaO per sota de 6-7%), argiles calcàries (contingut de CaO entre 6-7% a 15-16%) i argiles altament calcàries (contingut de CaO entre 16-17% a 24-25%). Aquestes variacions es poden trobar fins i tot dins d'un mateix taller (Picon 1990).

D'acord amb els estudis de Picon (1973, 1990) totes les produccions de *sigillata* itàlica són calcàries, tant aquelles de la Península Itàlica com les del taller de La Mulette a Lió i de La Graufesenque a la Gàl·lia. La Mulette presenta, però, una primera etapa durant la qual es varen utilitzar argiles altament calcàries.

En el cas de la *sigillata* gàl·lica, la situació és molt més complexa degut, probablement, a l'alt nombre de productes implicats. La *sigillata* sud-gàl·lica està feta en general amb argiles calcàries amb l'única excepció de dos petits centres (Rodez i Cajarc) (Picon 1990). Els tallers del centre de la Gàl·lia produeixen, pel contrari, *sigillata* utilitzant argiles poc calcàries. Malgrat tot, el taller més important descobert fins el moment, Lezoux, canvia a l'ús d'argiles calcàries durant el seu període de màxima activitat (Picon 1973, 1989a). La resta de centres d'aquesta àrea, que van continuar utilitzant sempre argiles poc calcàries, estan considerats com a tallers secundaris amb una àrea de difusió restringida (Picon 1990). Pel que fa als centres de l'est de la Gàl·lia, aquests van utilitzar, en general, argiles poc calcàries per a la producció de *sigillata*. Aquest grup inclou la major part dels tallers de la Germània, com Rheinzabern i Blickweiler, així com l'únic centre conegut de la Britània, Colchester (Picon 1990). Les principals excepcions són els centres productors de La Péniche (Maggetti 1981) i Baden (Jornet 1982) on els ceramistes varen utilitzar argiles calcàries.

La *sigillata* hispànica (Picon 1984, 1990, Buxeda 1995, Buxeda i Madrid 2000) presenta una situació similar a la de la Gàl·lia. La majoria dels tallers utilitzen argiles calcàries, com Abella, Lleida, Tricio i Andújar, mentre que uns pocs centres varen utilitzar argiles poc calcàries, com Bronchales. L'únic taller que va utilitzar argiles altament calcàries fou Andújar durant el seu primer període de producció, canviant a argiles calcàries durant el període de màxima activitat del taller. Malgrat això, la recerca arqueomètrica ha demostrat que la major part dels centres, encara desconeguts, que varen produir TSHA ho van fer utilitzant argiles poc calcàries (Buxeda inèdit, 1995, Buxeda i Campillo 2000/01).

Aquests estudis suggereixen que l'ús d'argiles calcàries estaria relacionat amb l'adopció de la tecnologia itàlica. En aquesta mateixa línia, els ceramistes que varen continuar utilitzant argiles poc calcàries es considerarien continuadors d'una tradició indígena local (Picon i Vertet 1970, Picon 1973, 1990, Freestone i Rigby 1988).

4.2.2 Forns i procés de cocció

La principal innovació que comportà la implantació de la tecnologia per a la fabricació de *sigillates* fou la creació d'un nou tipus de forn, anomenat forn de radiació. En aquest tipus de forn, el fum circula a través dels tubs que connecten directament la cambra de combustió amb l'exterior. D'aquesta manera, es produeix l'escalfament de la cambra de cocció i la cocció pròpiament dita de la ceràmica en una atmosfera completament oxidant. Un cop finalitzada la cocció, s'inicia el refredament, procés durant el qual la ceràmica assolirà el seu color final. En aquest cas l'atmosfera no canvia i continuarà essent oxidant fins el refredament total de la cambra. Aquest procés és conegut com a cocció tipus C (oxidant-oxidant) i comporta, per tant, una cocció i un refredament o procés de post-cocció sempre en atmosfera oxidant (Picon 1973).

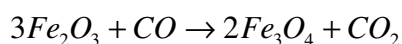
Malgrat tot, la implantació d'aquesta nova tecnologia i l'ús d'aquests tipus de forns comporta un cost més elevat que els forns tradicionals de convecció, no només per tractar-se d'un tipus de forn més complex sinó també perquè el rendiment tèrmic d'un forn de radiació és, en principi, inferior als de convecció, cosa que comporta que durant l'ús d'aquests forns es gastaran dos o tres vegades més combustible que durant l'utilització d'un forn de convecció. Per aquest motiu i no per manca de coneixement o habilitat, segons Picon (2002), molts tallers varen fabricar *sigillates* sense la implantació dels nous forns. I d'altres, van canviar d'un sistema a l'altre de manera relativament ràpida i sense etapes d'assaig, d'acord amb les expectatives de mercat, és a dir si el mercat era restringit utilitzaven forns de convecció que suposava un cost més baix i produïen *sigillates* cuites a baixes temperatures amb vernissos no vitrificats, permeables. En canvi, si les expectatives de mercat eren àmplies assumien un cost més elevat utilitzant forns de radiació i fabricaven *sigillates* cuites a més altes temperatures i amb vernissos ben vitrificats i impermeables. En cas que el mercat es restringís, alguns tallers tornaven a l'ús una tecnologia menys costosa utilitzant altre cop forns de convecció (Picon 2002).

En els forns de convecció, durant el procés de cocció, el fum entra en la cambra de cocció assolint-se una atmosfera reductora. Quan la cocció pròpiament dita finalitza, el fum desapareix deixant pas a l'oxigen que circularà per la cambra de cocció fins el refredament total, obtenint-se una atmosfera oxidant. Aquest procés és conegut com a tipus A (reductor-oxidant) i comporta una cocció en atmosfera reductora i un refredament en atmosfera oxidant (Picon 1973). Aquests tipus de forns també haurien

estat utilitzats per a la fabricació de *sigillates* amb pasta gris i vernís gris o negre. En aquests casos, hi hauria suficient amb taponar qualsevol obertura existent en la volta del forn durant el procés de refredament de la cambra per a evitar l'entrada d'oxigen i mantenir una atmosfera reductora. Així, s'evitaria la reoxidació i la ceràmica conservaria el color gris assolit durant el procés de cocció. Aquest procés és conegut com a tipus B (reductor-reductor).

Una tercera via que es podria haver utilitzat per coure *sigillates* és l'anomenada cocció semi-oxidant (Montagu 1989). El forn estaria constituït per la cambra de combustió en comunicació amb la cambra de cocció a través de diverses obertures, però amb la finalitat d'evitar l'enfumament de la ceràmica o bé no tindria volta, o bé la volta disposaria de diverses obertures. D'aquesta manera tot i que no s'obtidria una atmosfera completament oxidant, tampoc es produïria una carburació extrema de la ceràmica. Durant el refredament, la ceràmica es reoxidaria obtenint un resultat similar a l'oxidació completa però amb tonalitats diferents.

El color de la ceràmica vindrà determinat per l'atmosfera de cocció del forn, la temperatura i la quantitat i distribució de les partícules d'òxid de ferro presents en la ceràmica (Rice 1987, Maggetti *et al.* 1981, 1983). El ferro es pot trobar en l'argila bé lliure o combinat en les partícules de l'argila, bé conjuntament amb altres ions metàl·lics com a ions substitutoris en les estructures octaèdriques i tetraèdriques dels minerals de l'argila. Així, els òxids de ferro es formaran bé per la deshidroxilació dels hidròxids de ferro per a esdevenir $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematites) per sobre dels 400°C, bé per l'alliberament de ferro estructural per sobre dels 800°C amb la conseqüent formació d'òxids de ferro. Quan la temperatura augmenta, en el procés de cocció tipus C, en condicions oxidants, el nombre i la mida de les partícules d'òxid de ferro augmenten davant la presència d'oxigen, afavorint el creixement de cristalls d'hematites. Durant el referedament, l'atmosfera no canvia, amb el que la ceràmica haurà assolit i mantindrà el color vermell característic de les produccions clàssiques de *sigillata*. En condicions reductores, durant la cocció, el fum penetra en la ceràmica en tant aquesta es manté porosa. Això provocarà la reducció de l'òxid fèrric facilitant el creixement de la magnetita



i proporcionant un color gris a la ceràmica. Durant el refredament i mentre la temperatura és encara alta i la ceràmica es manté porosa, l'oxigen penetra en la

ceràmica decarburant-la. Això significa que el CO_2 que l'impregnava es consumeix a causa de l'oxigen, provocant la reoxidació de la ceràmica gràcies a la restitució de l'òxid fèrric vermell $\alpha-Fe_2O_3$. La ceràmica perd el color gris esdevenint vermell pàlid, taronja o groguenca d'acord amb la seva composició química però ja no assolirà el color característic de la *sigillata* clàssica (Picon 1973).

Com es pot veure en la literatura existent, l'estudi de les fases de vitrificació i de la microestructura per Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER) ha permès estimar temperatures de cocció, de vegades conjuntament amb escales mineralògiques de Difracció de Raigs X (DRX). També s'han realitzat anàlisis de Diferenciació Tèrmica (ADT), Termogravimètrics (ATG) i d'Expansió Tèrmica (AET). Tots aquests estudis han permès establir temperatures de cocció per la *sigillata* situades al voltant dels 950°C, tot i que s'han observat variacions fins i tot dintre d'un mateix taller. En els casos ben estudiats com el complex de Lezoux, es van observar diferències entre els diversos períodes productius del taller. Durant el primer període (segle I d.e.), la temperatura de cocció equivalent (TCE) es troba, en general, entre 900 i 950°C; durant el període de màxima activitat i difusió del taller (segle II d.e.) la temperatura augmenta a l'entorn dels 1000-1050°C; finalment, la temperatura decau altre cop durant l'últim període productiu d'aquest centre (segle IV d.e.) (Picon 1973, 1989a). Aquestes diferències estan relacionades amb l'ús d'argiles poc calcàries durant el primer període productiu conjuntament amb l'ús d'un procés de cocció tipus A (reductor-oxidant) i forns de convecció (Picon 1973). Durant el segon període, els ceramistes utilitzen argiles calcàries i canvien a forns de radiació (Picon 1973), d'acord amb l'adopció de la tecnologia itàlica, amb la finalitat d'obtenir una atmosfera de cocció completament oxidant. Malgrat tot, els ceramistes canvien altre cop a l'ús d'una tecnologia més simple en el segle IV (Picon 1973, 1989a). En el cas de la *sigillata* sud-gal·lica del taller de La Graufesenque, les mostres corresponents al període de màxima activitat i difusió del taller mostren una TCE als voltants dels 1050°C (Sciau *et al.* 1992, Sciau i Vezian 2002a). Els estudis de la *sigillata* de La Péniche mostren una TCE entre 950 i 1050°C (Heimann i Maggetti 1981, Maggetti 1981), mentre que Baden i Berna mostren una TCE als voltants de 850-950°C (Jornet 1982). D'altra banda, estudis de *sigillata* gal·lica de diferents àrees mostren una clara diferència entre la *sigillata* de l'est de la Gàl·lia (poc calcària) i la *sigillata* del sud i centre de la Gàl·lia (en general, calcària): el primer grup mostra una TCE per sota dels 850°C, mentre que el segon se situaria per sobre d'aquests 850°C (Maniatis i Tite 1978/79). Finalment, un estudi recent sobre mostres de

sigillata itàlica i gàl·lica trobades a Aosta (Itàlia) revela que totes les mostres de la Gàl·lia i del centre d'Itàlia semblen haver estat cuites per sobre dels 900°C, mentre que la majoria de *sigillata* del nord d'Itàlia estudiades podria no haver superat aquesta temperatura (Mirti, Appolonia i Casoli 1999).

L'únic taller de *sigillata* hispànica ben conegut fins aquests moments que presenta diferents fases és Andújar. Mostra un procés similar al cas de Lezoux, amb un primer període en què s'utilitza el tipus de cocció A, i un segon moment que coincideix amb l'etapa de màxima activitat del taller en què canvien a cocció tipus C (oxidant-oxidant) (Picon 1984). Abella i Lleida (Buxeda 1995, Buxeda i Madrid 2000) ofereixen un ampli rang de TCE, des de 750-800°C (fins i tot per sota) fins algunes mostres que se situen per sobre de 1000°C, d'acord amb els estudis realitzats per DRX i MER. Aquests resultats, procedents d'un centre productor en el qual s'han trobat tot tipus de rebuigs no són sorprenents. Queda clar, que fou utilitzat el tipus de cocció C i que a temperatures al voltant de 950°C la *sigillata* va adquirir les seves propietats físiques característiques. Una petita proporció de *sigillata* produïda en modus B (reductor-reductor) es va trobar a Abella. Aquests productes presenten una pasta grisa i un vernís negre de bona qualitat. La TCE per aquests productes es pot establir a l'entorn dels 900-950°C (Buxeda i Gurt 1991, Buxeda 1995). La TSHA trobada a la ciutat de Clúnia i produïda a Tricio i a la vall del Duero mostra, per DRX i MER, un típic ampli rang de temperatures, en general de 850 a 1000°C, que no dóna suport a l'ús de temperatures de cocció baixes en aquesta producció. Malgrat tot, es va coure amb el tipus A (Buxeda 1995).

4.2.3 El vernís

En general, s'assumeix que el vernís de la *sigillata* es produeix amb la fracció fina de les mateixes argiles il·lítiques utilitzades per la preparació de la pasta, enriquida de manera natural amb òxids de ferro. A causa d'aquesta assumpció, la major part d'estudis sobre vernissos ha posat l'èmfasi en establir la seva composició química i el seu estat de vitrificació. Aquests estudis realitzats per MER-EDX, mostren, en general, uns continguts més alts de K₂O i Fe₂O₃ que en la pasta, així com un contingut més baix de MgO i CaO (Tite, Bimson i Freestone 1982, Jornet 1982, Michel *et al.* 1987, Sciau *et al.* 1992, 2002b, Bocquet i Picon 1994, Buxeda 1995, Picon 1997, Mirti, Appolonia i Casoli 1999). Malgrat tot, en els cas de la TSHA hi ha una diferència significativa de contingut de potassi entre els productes de Tricio i Abella (fets amb argiles calcàries), que exhibeixen un alt contingut de K₂O (al voltant del 8%) i aquells de la vall del Duero

(fets amb argiles poc calcàries) amb baixos continguts de K_2O (al voltant del 3%) (Buxeda 1995). Pel que fa a l'estadi de vitrificació, aquests estudis revelen que durant el primer període productiu de molts tallers els vernissos són generalment porosos, no vitrificats i, per tant, permeables. La TCE a la qual es troben cuits es pot establir per sota dels $900^{\circ}C$. Aquest és el cas de les produccions precoces itàliques i gàl·liques (Picon 1994) així com les corresponents al segle I d.e. de Lezoux (Picon i Vertet 1970, Picon 1973, 1989a). Malgrat això, durant el període de màxima activitat d'aquests tallers els vernissos són, en general, vitrificats i impermeables. La seva TCE es pot establir per sobre dels $900^{\circ}C$ (Mirti *et al.* 1999). Aquest és el cas de La Graufesenque (Picon 1997, Sciau *et al.* 1992, Sciau i Vezian 2002b) i de la *sigillata* del segle II de Lezoux (Picon i Vertet 1970, Picon 1973, 1989a). D'altres estudis sobre mostres isolades han estat portats a terme fent experiments de recoccions o per Espectroscòpia Mössbauer amb resultats similars (Bimson 1956, Longworth i Tite 1979, Tite, Bimson i Freestone 1982, Ganzedo *et al.* 1988). Els vernissos tenen, en general, un gruix entre 10 i $20\ \mu m$. Malgrat tot, també han estat documentats gruixos de $5\ \mu m$ (Buxeda 1995) als $30-40\ \mu m$ (Ganzedo *et al.* 1988). L'índex de reflexió sembla òptim pels vernissos il·lítics cuits entre $950-1100^{\circ}C$ (Michel *et al.* 1987).

Hi ha dos casos especials, els de *sigillata* amb vernís negre i amb vernís tipus marbre. El primer s'obté a través d'una coccio tipus B. A Abella, on s'han localitzat peces amb vernís negre no s'han observat diferències composicionals respecte a les peces que presenten el vernís vermell característic d'aquesta producció (Buxeda 1995). El tipus marbre presenta vetes vermelles i grogues sobre un fons groc o groc-vermellós, tot a causa d'una barreja incompleta de dues argiles imitant així el marbre, és per això que la *sigillata* recoberta amb aquest tipus de vernís es coneix tradicionalment com a *marmorata*. Aquest vernís és característic de la vaixel·la sud-gàl·lica del taller de La Graufesenque i es fabrica durant un curt període de temps que va de l'any 50 al 70. El color vermell no presenta diferències respecte al que es fabrica per la vaixel·la clàssica, mentre que el groc mostra uns alts continguts de potassi, magnesi i, especialment, titani (Picon 1997).

Finalment, la selecció de les argiles i els processos de preparació dels vernissos no tenen, actualment, una explicació satisfactòria (Montagu 1989). L'únic experiment portat a terme fins ara amb la fracció fina d'argiles utilitzades pels ceramistes antics s'ha fet a La Graufesenque, a partir de la localització dels dipòsits del propi taller i no

ha estat possible obtenir un vernís amb la mateixa composició química que els vernissos de les peces antigues. L'estudi mostra que el jaciment d'argiles que amb més probabilitat fou utilitzat per la fabricació del clàssic color vermell de la *sigillata* està situat a 16 km de La Graufesenque, mentre que el groc estaria realitzat amb argiles que es troben a uns 30 km del taller (Picon 1997).

4.2.4 Motlles

Els estudis sobre motlles revelen que la seva TCE és generalment més baixa que la de les peces. Aquest fet probablement és degut a la necessitat d'aconseguir una major porositat en els motlles que no pas en la pròpia *sigillata* d'acord amb els resultats fets pel mètode d'immersió en aigua (Heimann 1982) i per Porosimetria per pressió de Hg (Maggetti 1982, Jornet 1982). Aquesta major porositat possibilitaria l'absorció d'aigua pel motlle i facilitaria la separació de la peça del motlle. S'ha observat l'ús d'una TCE baixa en motlles de Rheinzabern (Heimann 1982), Berna (Jornet 1982), Andújar (Vendrell-Saz *et al.* 1994), Abella (Buxeda 1995) i Lleida (Buxeda i Madrid 2000). En tots aquests casos, les anàlisis químiques revelen que els motlles es varen fabricar amb les mateixes argiles que els vasos de *sigillata*. Conclusions similars han estat apuntades a partir dels estudis sobre els motlles de Lió (Picon i Lasfargues 1974) i La Graufesenque (Picon 1989b). Malgrat tot, a Lezoux es van utilitzar argiles diferents a les dels vasos de *sigillata* per la manufactura dels motlles (Picon 1989b). Aquest últim treball també revela que diversos motlles de Lezoux es van intercanviar o comercialitzar en tallers propers. Aquest comerç de motlles també ha estat detectat a d'altres centres productors, com és el cas dels motlles d'Arezzo presents a Lió (Picon 1994) o Torrita di Siena (Mascione, Pucci i Schneider 1994).

4.3 *Estudis de provenença. Propòsits i limitacions. Grups de referència i URCP*

Actualment, els estudis de provenença des d'un centre receptor, utilitzant com a base del treball la composició química dels individus, es basen en la comparació dels resultats obtinguts a partir de la caracterització arqueomètrica de les mostres de provenença desconeguda, procedents d'aquest centre receptor, amb els resultats d'un grup significatiu de mostres de provenença garantida de centres productors que van fabricar els mateixos tipus ceràmics. Aquests grups de mostres de provenença garantida o grups de referència (GR) permeten obtenir "l'empremta digital" de la producció del

taller en qüestió i constitueixen la base amb què es realitzarà la comparació o associació de patrons per establir si un individu forma o no part d'una determinada producció.

L'establiment d'aquests GR i de la metodologia adequada per a realitzar els estudis d'associació de patrons que permetin atribuir la provenença dels individus és una qüestió fonamental per al bon desenvolupament d'aquest tipus de treball. Pel que fa als GR, les dificultats observades per relacionar directament l'argila d'una zona determinada, susceptible de ser la font de la matèria primera d'un taller concret, i els individus de provenença incerta va fer desestimar la creació d'aquests GR a partir d'argiles. Com ja es destaca en el treball de Widemann i altres (Widemann *et al.* 1975) per a la majoria de tallers localitzats no es pot establir on es troben els dipòsits utilitzats pels ceramistes, ni tan sols saber si encara existeixen. A més, la manipulació d'aquesta matèria primera fins a esdevenir un producte ceràmic cuit, pot haver canviat de manera substancial la composició química originària de l'argila amb la qual cosa la dificultat d'establir una relació directa entre l'individu i l'argila s'agreuja o és directament impossible de realitzar. Així doncs, en aquest treball es posà de manifest que la creació dels GR s'ha de fer a partir d'individus ja cuits que han de complir dues condicions, que la seva provenença quedi garantida per evidència arqueològica en els propis tallers i que mostrin una composició uniforme. D'aquesta manera el GR tindrà un perfil químic determinat en el qual cada element presentarà una mitjana i una desviació estandard que permetrà la comparació de la composició química d'individus de provenença desconeguda per establir si formen o no part d'aquest grup. Aquesta comparació o associació de patrons precisa d'una metodologia estadística potent que permeti observar si els diversos elements químics determinats concorden amb les mitjanes del GR dins de certs límits.

Continuant amb aquesta idea, Picon (1976) destaca que, de manera ideal, un GR hauria de ser representatiu de totes les varietats d'argila que varen ser utilitzades en el taller, tot i que el més freqüent és admetre que només una part de les varietats d'argila utilitzades és present en el GR, constituït a partir dels individus procedents les excavacions del taller en qüestió. Així, el GR està constituït per un nucli molt important d'exemplars propers a la composició mitjana i una zona perifèrica on els exemplars són molt més rars, trobant-se més allunyats de la mitjana. Les composicions d'aquesta zona són considerades composicions marginals i com a tals es consideren poc determinants respecte a la informació que ens aporta el propi GR, el qual és, per principi, incomplet.

Tot i que les composicions marginals poden portar a confusió alhora d'atribuir una ceràmica a un taller o un altre, són les característiques geològiques i geoquímiques dels tallers les realment determinants alhora de fixar les distàncies a les quals els riscos de confusió entre tallers seran negligibles. En aquest sentit, cal estudiar cada cas de manera particular i aplicar una metodologia estadística d'atribució potent i suficientment testada que validi la seva eficàcia. En els casos en què les composicions d'una ceràmica són molt diferents respecte al GR és més fàcil rebutjar la pertinença d'una peça a un o altre grup. Malgrat tot, cal tenir present que un mateix taller pot estar utilitzant diverses argiles d'acord amb el tipus de producció que es vol aconseguir i, d'altra banda, que es pot donar el cas de l'ús per accident o de manera deliberada d'una argila no habitual. Picon també destaca els problemes que comporta que dos o més tallers es trobin en la mateixa àrea geològica, cosa que dificulta l'adscripció d'una peça a un taller conegut o no. Per aquests casos, com per exemple La Graufesenque i tallers propers, es proposa una atribució més àmplia "grup de La Graufesenque" més que no pas al propi taller.

Més recentment, el mateix Picon (1994) en un treball per establir la provenença de diversos motlles de *terra sigillata* proposa quatre nivells d'argumentació amb la finalitat de confirmar una determinada hipòtesi basada en un treball d'associació de patrons. En primer lloc, *les semblances de composició*, és a dir les similituds trobades entre les dades composicionals dels individus de provenença incerta i un GR determinat. En segon lloc, *les dissemblances de composició*, és a dir les diferències observades entre les dades composicionals dels individus de provenença incerta i els diversos GR amb què es comparen. Un tercer argument són *les probabilitats a priori*, és a dir els arguments de tipus històric, arqueològic i geogràfic, entre d'altres, que permeten suggerir que un taller o tallers són més versemblants que altres per a ser els productors dels individus de provenença incerta. Per últim, *els criteris de validació*, que l'autor entén com totes aquelles característiques, diferents de les composicionals, que tenen en comú els individus de referència i els individus de provenença incerta. Els criteris de validació seran doncs, tant les característiques intrínseques de les ceràmiques (colors de les pastes i vernissos, característiques petrogràfiques i mineralògiques de les argiles i desgreixadors), com les extrínseques derivades de l'estudi arqueològic dels materials i del jaciment on es van recuperar.

D'acord amb aquest autor, aquestes exigències o arguments requerits per a la determinació de provenença feta a partir de l'anàlisi química en laboratori són més que

suficients per garantir un resultat fiable. Tot i així, destaca que la més important, excepte casos particulars, serà sempre la de *les semblances de composició*. Malgrat que *les dissemblances de composició* són també necessàries, especialment en un cas com la *sigillata* on hi va haver involucrats un gran nombre de tallers, la utilització d'aquest argument representa tenir a l'abast un banc de dades importants que suposa una inversió considerable de recursos.

Reprement alguns dels conceptes ja exposats, Buxeda i altres (Buxeda *et al.* 1995) plantegen un model pels estudis de provenença basats en la caracterització arqueomètrica dels materials seguint un diagrama de fluxe (Buxeda *et al.* 1995, Figura 4). Aquest s'inicia en l'individu ceràmic en l'estat com es rep en el laboratori ($I_c = I_{ECER}$) i recorre de manera inversa el procés que hauria seguit des de la seva fabricació fins a la seva recuperació en l'excavació. Durant tot el procés, es té en compte els ja anomenats *critèris de validació*, que hauran permès establir les *probabilitats a priori*, i que interactuaran de manera continuada amb els *critèris d'avaluació*, aquells que només es poden obtenir per via indirecta, és a dir, els que precisen d'una preparació de l'individu i de l'aplicació d'una tècnica analítica per a ser obtinguts.

Així doncs, un cop definit el problema arqueològic i establertes les probabilitats *a priori* d'acord amb els criteris de validació, el pas previ a la caracterització arqueomètrica és el mostreig. Els autors assenyalen que per al bon desenvolupament del treball cal que el mostreig sigui aleatori, ja que d'aquesta manera no s'introdueix cap element subjectiu alhora de triar el material a analitzar i, d'altra banda, ha de partir de la quantificació basada en el nombre màxim d'individus (NMxI), és a dir, per molt que dos o més fragments siguin similars i es pugui pensar que formen part de la mateixa peça, mentre no enganxin es considerarà que són diferents individus. D'aquesta manera ens assegurem de no mostrejar com si fos un sol individu, fragments que poden formar part de diferents individus, cosa que crearia un greu problema ja que tindríem una composició que no ha existit mai.

Seguint el diagrama de fluxe, el treball arqueomètric permetrà la identificació, a partir de les diferents composicions químiques, de diferents fàbriques (F) presents en la nostra mostra. Cal diferenciar F, producte acabat, cuit, de pasta (P) que seria la materia crua preparada pel ceramista a partir de la matèria primera. A partir d'aquí, quan es treballa sobre un centre receptor com és el nostre cas, per a la determinació de

provinença caldrà un estudi d'associació de patrons de les diferents fàbriques establertes arqueomètricament amb els GR del centres que hem determinat d'acord amb les probabilitats *a priori*. L'èxit o no d'aquest procés dependrà de diversos factors i cal recordar que el primer i més important és la determinació de l'existència dels tallers o centres productors i l'establiment dels seus GR. Donat que aquesta determinació depèn exclusivament de l'arqueologia, sabem, d'entrada, que el nostre coneixement respecte al que realment va existir en l'antiguitat és parcial, per tant caldrà tenir presents altres factors considerats en aquest treball respecte als tallers o centres receptors quan realitzem les nostres atribucions.

En primer lloc, cal tenir en compte que un centre de producció o taller (T) es troba emplaçat en una zona determinada en la qual podrien haver existit altres tallers que poden o no ser coneguts per l'arqueologia. Aquesta zona es defineix com a zona d'incertitud (Z_i), és a dir l'àrea en la qual no es possible distingir analíticament entre les matèries primeres dels diversos tallers degut a característiques comunes per trobar-se en una mateixa zona geològica. A partir de la matèria primera d'aquesta Z_i el ceramista d'un determinat T pot preparar diverses P que patiran un determinat procés tecnològic que inclou el modelat i la cocció per obtenir un producte final, és a dir la F. Aquest procés tecnològic pot ser diferent depenent del producte final que el ceramista vulgui obtenir, per tant, una pasta inicial pot donar com a resultat diverses fàbriques i fins diverses pastes. El mateix fenomen pot haver-se repetit en altres tallers assentats en la mateixa Z_i i que estiguin fabricant el mateix o mateixos tipus ceràmics, amb la qual cosa hi hauria diverses P i, conseqüentment, diverses F de característiques geoquímiques similars. Aquest fet podria dificultar i fins i tot impossibilitar, des dels centres receptors, la discriminació analítica dels possibles diversos tallers representats en els Ic analitzats, tot i que sí permet establir la Z_i com a zona de provenença.

Seguint el diagrama de fluxe, un cop identificades químicament les diferents fàbriques caldrà estudiar les seves característiques que, com assenyalen els autors, seran en part les de P i el procés tecnològic que aquesta hagi sofert fins a esdevenir en F. Caldrà, a més, tenir en compte les possibles alteracions i contaminacions que de manera involuntària es poden haver produït durant el procés d'elaboració de la ceràmica, com aquelles que es poden haver produït degut a l'ús i durant el període d'enterrament.

Si bé els processos que acabem de veure obstaculitzen la identificació de Z_i , el que els autors anomenen zones de conjunció (Z_c) compliquen encara més el treball. Les Z_c són diferents Z_i que presenten característiques geoquímiques similars i que, per tant, no permeten la seva diferenciació analíticament. Així doncs, es pot donar el cas de diversos tallers que produeixen el mateix o mateixos tipus ceràmics i que tot i trobar-se emplaçats en diferents Z_i presentin GR similars. Si es treballa directament sobre T obviament no hi ha problema i ens trobaríem en un nivell d'incertitud (N_i). Però si, com és el nostre cas, es treballa des d'un centre receptor només podrem definir unitats de referència composicional de pasta (URCP), és a dir agrupacions d'Ic formades per les similituds composicionals dels Ic que les componen, entre els quals podrien existir Ic procedents de dos o més Z_i que constitueixin una Z_c . Ens trobarem, doncs, en un nivell de conjunció (N_c) i només quan es pugui realitzar una associació de patrons entre una URCP i un GR ens trobarem en un N_i .

El diagrama de fluxe finalitza en Z_i on cal estudiar paral·lelament els processos tecnològics i d'alteració i contaminació degut a la dificultat de relacionar directament Ic amb Z_i . Així, al final del procés tindrem informació sobre provenença, tecnologia, i sobre possibles alteracions i contaminacions que es poden haver produït en la ceràmica des de la seva fabricació fins a la seva arribada a les nostres mans pel seu estudi.

El resultat d'aquest procés durant el qual el treball arqueomètric i els criteris de validació han interactuat en tot moment, permetrà retroalimentar el jaciment en estudi, ja sigui un centre productor o receptor, incorporant la nova informació per concloure amb una síntesi històrica final que contribuirà a un major coneixement del mateix i dels materials en estudi.

Malgrat les dificultats exposades, el treball arqueomètric amb l'aplicació de diverses tècniques és l'únic camí per a entendre la ceràmica de manera objectiva ja que com assenyalen els autors

“No basta aplicar una u otra tècnica de manera aislada pues obtendríamos una información que no nos permitiría entender los criterios de evaluación, ya que en realidad cada individuo cerámico (Ic) sobre el que se va a aplicar una vía indirecta es, y conviene no olvidarlo, fruto de una multiplicidad de factores y no únicamente de la materia prima utilizada” (Buxeda *et al.* 1995, 46)

Finalment, cal fer referència al treball estadístic que comporta l'avaluació de les dades químiques procedents de la caracterització arqueomètrica. Un concepte bàsic que

afecta tant els GR com les diferents URCP amb què treballarem, independentment de si ens trobem en un centre productor o receptor, és la variabilitat que presenten les dades. Així, ja a meitat dels anys 70 (Bieber *et al.* 1976) es va definir la variabilitat total S^2_T com la suma de tres factors, que es mesuren amb la variància, S^2 . La primera és la variància natural, S^2_N , que presenta una població determinada, condicionada, per tant, per la variabilitat natural dels components de la població. La segona és la variància mostral, S^2_S , és a dir la que pot presentar l'individu a analitzar per ser més o menys homogeni i que s'evita agafant una quantitat suficientment gran de mostra de la qual, un cop homogeneitzada, s'agafarà una quantitat petita per preparar les mostres que serà representativa de la composició global de l'individu. L'última és la variància analítica, S^2_A , que dependrà de la precisió de la tècnica emprada i que també es pot evitar controlant la precisió de la tècnica utilitzada. Així, tenint en compte que el que interessa conèixer és la variabilitat natural, ja que les altres dues es produeixen de manera artificial, cal minimitzar els efectes de les altres, mostral i analítica, al màxim per a que la variància total sigui el més proper possible a la variància natural

També relacionat amb el concepte de variabilitat i la seva importància en els estudis de provenença, s'establia a meitat dels anys 70 el Postulat de provenença d'acord amb el qual “...namely that there exist differences in chemical composition between different natural sources that exceed, in some recognisable way, the differences observed within a given source.” (Weigand *et al.* 1977, 24), que estableix que les diferències entre diverses fonts de matèria primera haurien de ser identificables i majors que les observades en una matèria primera procedent d'una única font. Així doncs, l'objectiu de les tècniques estadístiques és identificar si la composició química d'una mostra determinada correspon a una o diverses fonts, identificar les diferències que hi ha entre elles en cas que es determini que hi ha diverses fonts i, obviament, identificar les característiques pròpies de cada font.

Cal, però, recordar que els processos tecnològics que pateix la matèria primera fins a esdevenir en producte final, és a dir el procés que se segueix des de Zi, a través de P per a convertir-se finalment en F, també afectarà la variabilitat natural. A més, una altra font que pot afectar la variabilitat natural, són els processos d'alteració i/o contaminació que poden haver tingut lloc de manera no intencionada durant el procés de fabricació de la ceràmica, així com durant l'ús, el període d'enterrament, o aquells

derivats de la conservació, restauració i anàlisi durant el procés post-excavació (Buxeda 1995, 1999, 2001).

Així doncs, i seguint amb aquesta idea, Bishop i Neff (1989) defineixen l'anàlisi multivariant com l'aplicació d'una metodologia que consisteix en explorar les dades, generar una hipòtesi, testar aquesta hipòtesi i reduir les dades per a revelar l'estructura. Això implica l'assumpció que existeix una estructura en les nostres dades. Estructura entesa en el conjunt de les dades composicionals com “...*the differential occurrence of data points in the n-space defined by elemental concentrations.*” (Bishop i Neff, 1989, 57). Per a revelar l'estructura es poden utilitzar diferents nivells operacionals o models que són al mateix temps reveladors d'estructures però també estructuradors. Per aquest motiu cal anar amb compte, ja que algunes tècniques no només revelen estructures sinó que les imposen. Per això cal entendre l'anàlisi multivariant com a metodologia específica per a cada cas concret. Cal plantejar el problema, el seu estat de la qüestió i decidir les tècniques a utilitzar essent conscients dels requeriments i de les assumpcions. És a dir s'ha de crear un *modeling* que integri les interaccions entre l'investigador, el seu objectiu, les dades analítiques i la presentació de les dades multivariant. Aquesta aproximació requereix tenir clars i no oblidar els objectius de la investigació i la complexitat de les dades composicionals. L'elecció dels elements que participaran en l'anàlisi dependrà també de cada cas concret i per això cal tenir present que el nombre d'elements adequat per un cas no té perquè ser-ho per un altre.

Resumint, “*Statistical modeling of compositional data, using both parametric and non-parametric aspects, must be consider along with problem definition, research design, sampling, etc., as these factors are part of the investigative program.*” (Bishop i Neff 1989, 84).

El tractament estadístic de les dades composicionals no és uniforme i els diferents investigadors que treballen en el camp de l'arqueometria apliquen models diferents amb la finalitat de revelar l'estructura que existiria en un conjunt de dades donat. Així, Baxter (2001) destaca varies propostes que tot i semblar, en principi, diferents ofereixen resultats similars. L'aproximació que realitzen els laboratoris de Brookhaven i Missouri (Bieber *et al.* 1976, Slane *et al.* 1994, Lizee, Neff i Glascock 1995, Steponaitis, Blackman i Neff 1996, Hegmon *et al.* 1997, Triadan Neff i Glascock 1997, Herrera *et al.* 1999) té com a punt de partida la transformació de les dades en

logaritmes en base 10 ja que s'assumeix que els elements traça (mesurats en ppm) és més probable que es trobin en una distribució normal multivariant dins dels grups de l'escala logarítmica i l'assumpció d'una distribució normal multivariant és necessària per als procediments utilitzats. Es considera que l'error analític no és important en relació a la variació natural i, per tant, aquest és ignorat. Una de les principals preocupacions és el problema que presenten les correlacions fortes entre les variables dins una població. Si aquestes hi són presents, donaran lloc a poblacions les mostres de les quals tindran una forma el·líptica en l'espai p-dimensional (corresponent als vectors de les composicions observades). Per aquest motiu no es considera adient l'anàlisi d'agrupament ja que tendeix a produir agrupaments esfèrics de mida similar que poden desorientar si l'estructura real de la mostra és el·lipsoidal. Utilitzant l'assumpció que els grups que es busquen són mostres que corresponen a distribucions normals multivariants, els càlculs de probabilitat de pertinença o no a un grup es realitza a partir de la distància de Mahalanobis, el que permet que es formin agrupacions el·lipsoidals. Cal subratllar que l'assumpció que les dades formen part de distribucions normals multivariants porta a rebutjar tots aquells casos en què aquest supòsit no es compleix, amb la qual cosa tendeix a imposar-se una estructura d'aquest tipus en els resultats obtinguts. El grup de Bonn (Mommsen, Kreuser i Weber 1988, Bieber i Mommsen 1994), per la seva banda, posa en dubte la necessitat de transformar les dades logarítmicament, la manca d'importància de l'error analític i la importància que els investigadors anteriors li donen a les fortes correlacions entre variables. El seu procés comença amb la transformació de les dades a partir del mètode del "*best relative fit*" i a partir d'aquí l'agrupament comença per un cas, o mostra, o bé un petit grup de casos o mostres similars, al qual es van afegint els casos similars de manera que el grup va creixent. Quan ja no hi ha més mostres que s'ajuntin al grup, un segon grup creixerà des d'un altre punt fins que totes les mostres similars s'ajuntin. El procés continuarà fins que totes les mostres s'hagin ajuntat amb un grup o altre o bé no s'agrupin, amb la qual cosa aquests es consideren com a *outliers*. La pertinença a un grup es decideix sobre la base dels càlculs de distància i probabilitat, a partir de l'assumpció, també, que les dades formen part de distribucions normals multivariants, i utilitzant bé la distància Euclidiana, bé la distància de Mahalanobis. Aquests autors esgrimeixen que no és necessari transformar les dades logarítmicament i que els resultats del treball estadístic amb les dades no transformades són similars. Un motiu és que la dispersió de les variables dintre d'un grup és relativament petita, però com molt bé apunta Baxter, això

es pot donar de manera particular en el cas de ceràmiques molt fines i estandarditzades, però no es pot generalitzar. És improbable que una alta precisió dels resultats permeti la formació de grups amb una dispersió molt petita donat que la precisió analítica i la dispersió natural d'una variable en un grup no estan relacionades. Però és possible que la metodologia utilitzada doni lloc a aquest tipus de resultats. Cal recordar, com hem vist anteriorment, que l'ús d'una metodologia determinada i les assumpcions que fem quan tractem les dades poden portar per elles mateixes no només a revelar sinó també a imposar estructures. Malgrat tot, l'aproximació de Bonn comporta l'estandardització de les dades, tot i que aquesta té lloc dintre de cada grup i no la mostra en general. L'últim cas analitzat per aquest autor és el tractament de les dades per part de Buxeda (Buxeda 1999), el qual, seguint els treballs d'Aitchison, proposa treballar a partir de les dades transformades en logaritmes de raons a partir d'una transformació asimètrica on una de les variables serà escollida com a divisor de totes les altres abans d'iniciar l'anàlisi estadística. L'elecció del divisor es realitzarà a partir de l'observació del comportament de cadascun dels elements químics analitzats, quan són utilitzats com a divisors en la matriu de variació composicional. D'aquesta manera, aquell component que imposa menys variabilitat a la variació total de la matriu serà escollit com a divisor. Un cop transformades les dades s'aplicaran tècniques univariants, bivariants i multivariants que permetin revelar l'estructura existent en el conjunt de dades a tractar.

Baxter remarca finalment que tots ells basen el tractament de les dades composicionals en un model que pretèn aproximar-se a l'estructura, que s'assumeix existeix en un conjunt de dades. Malgrat les seves aparents diferències, els mètodes presenten grans similituds amb la transformació o estandardització de les dades prèviament al seu tractament estadístic i l'ús de càlculs de distància i probabilitats similars per a agrupar els individus d'una mostra determinada. Produirien, a la pràctica, resultats similars.

Una qüestió important a tenir en compte és que les dades composicionals no són com qualsevol altres dades numèriques contínues ja que han de sumar 100. Aquesta dependència o restricció de sumar sempre 1 o 100% rep el nom de "restricció de suma a la unitat" i fa que les variables no siguin lliures de prendre qualsevol valor, és a dir que sempre hi haurà una variable que vindrà donada per la diferència entre 100 i la suma de totes les altres variables (Aitchison 1986). A més, aquesta restricció també significa que si el valor d'una de les variables puja necessàriament baixarà el valor de totes les altres

ja que totes han d'acabar sumant el 100%. En aquest sentit, cal tenir en compte que la composició química d'una mateixa matèria primera pot canviar, bé per la manipulació d'aquesta per part del ceramista afegint el que coneixem com a desgreixador, bé perquè d'una mateixa pasta preparada s'han realitzat diferents coccions amb la finalitat d'obtenir diferents productes, o bé perquè durant el procés d'enterrament de la ceràmica es poden haver produït alteracions i/o contaminacions.

En el cas del procés de coccio d'una ceràmica i a mida que augmenta la temperatura, s'eliminen de manera gradual l'aigua de composició de les argiles i altres components formats bàsicament per hidrogen, oxigen i carboni. És el que es coneix com a pèrdua al foc (PAF). Així, en principi i per una mateixa pasta, com més alta sigui la temperatura de coccio més baixa serà la PAF, essent compensada per un augment en les concentracions dels elements determinats.

Per superar el constrenyiment de les dades composicionals, Aitchison (1986) va elaborar un cos teòric que es fonamentava en l'observació que les dades composicionals són totes aquelles que expressen parts d'un total, independentment de com es donen els resultats, i va demostrar matemàticament que els valors del que realment informen no són dels valors absoluts, ni de les freqüències relatives o dels tants per cent de la composició, sinó dels valors relatius entre elles. Per això, la seva proposta va ser treballar amb raons ja que qualsevol composició \mathbf{x} ($\mathbf{x} = x_1, \dots, x_D$) està completament determinada per les d raons dels seus components, x_i/x_D ($i=1, \dots, d; d=D-1$). Un cop obtingudes les raons, la proposta es concretà en treballar estadísticament amb els logaritmes de les d raons.

Així, Aitchison (1986) va establir que l'estructura de covariància d'una composició \mathbf{x} de D -parts en dades composicionals és el grup de totes les covariàncies

$$\sigma_{ij.kl} = \text{cov} \{ \log(x_i/x_k), \log(x_j/x_l) \} \quad (i,j,k,l=1, \dots, D)$$

D'acord amb aquesta definició per a la covariància, les variàncies, que representen les variacions relatives entre dos components, es defineixen com a

$$\tau_{ij} = \sigma_{ii \cdot jj} = \text{var} \{ \log(x_i/x_j) \}$$

les propietats de les quals

$$\tau_{ii} = 0 \quad (i = 1, \dots, D),$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} \quad (i = 1, \dots, d; j = i+1, \dots, D),$$

essent així determinades totes les variàncies pels $\frac{1}{2}dD$ valors τ_{ij} ($i = 1, \dots, d; j = i+1, \dots, D$)

destacant també que per a qualsevol i, j, k, l des d' $1, \dots, D$

$$\tau_{ij,kl} = \frac{1}{2}(\tau_{il} + \tau_{jk} - \tau_{ij} - \tau_{kl})$$

A més, l'estructura de covariància d'una composició \mathbf{x} de D -parts està completament determinada per les $\frac{1}{2}dD$ variàncies anteriorment definides. Així, per una composició \mathbf{x} , la matriu $D \times D$

$$\mathbf{T} = [\tau_{ij}] = [\text{var}\{\log(x_i/x_j)\}: i, j=1, \dots, D]$$

rep el nom de matriu de variació composicional i determina completament l'estructura de covariància (Aitchison 1986, 1990).

Buxeda (1995, 1999) desenvolupant els conceptes d'Aitchison per una subcomposició de S -parts i aplicant la transformació en logaritmes de raons, observa clarament que donada una relació $\tau_{is} = \sigma_{ii,ss}$, els valors de la columna S -èsima d'una matriu de variació són els mateixos que els de la diagonal de la matriu de covariàncies calculada utilitzant el component x_s com a divisor

$$\Sigma_s = [\sigma_{ij,ss}] = [\text{cov}\{\log(x_i/x_s), \log(x_j/x_s)\} (i, j=1, \dots, S-1)]$$

la qual no conté la variància τ_{ss} ja que conté una dimensió menys. Però fins i tot d'aquesta manera donat que $\tau_{ss}=0$ es pot calcular un nou valor com a

$$\tau_{,s} = \sum_{i=1}^s \tau_{is}$$

que correspon al valor de la traça $\text{tr}(\Sigma_s)$, és a dir, a la variabilitat total de la matriu de covariàncies de logaritmes de raons.

Finalment, un concepte important sorgit de la matriu de variació d'Aitchison (1990) és el de variació total

$$vt = (2S)^{-1} \mathbf{j}' \mathbf{T} \mathbf{j}$$

on \mathbf{j} és la columna $S \times 1$ del vector d'unitats. La importància de la variabilitat total ve donada per la relació entre aquesta i la traça de la matriu de covariància de logaritmes de raons

$$vt = \text{tr}(\Sigma_s) - S^{-1} \mathbf{j}' \Sigma_s \mathbf{j}$$

on \mathbf{j} és la columna $(S-1) \times 1$ del vector d'unitats i per tant la variabilitat total sempre tindrà un valor menor que la $\text{tr}(\Sigma_s)$. Així, la matriu de variació ens permetrà mesurar la variabilitat relacionada amb el component utilitzat prèviament com a divisor en la transformació asimètrica en logaritmes de raons de les dades a partir de l'equació (Aitchison 1986, Buxeda 1995, 1999)

$$\mathbf{x} \in S^d \rightarrow \mathbf{y} = \log\left(\frac{\mathbf{x}_{-D}}{x_D}\right) \in R^d$$

on \mathbf{x} és el vector composiciona de D -parts i el seu espai mostral és el simplex d -dimensional S^d amb $d=D-1$ i \mathbf{y} és el vector aleatori d -dimensional definit per

$$y_i = \ln(x_i/x_D) \quad (i = 1, \dots, d)$$

Tenim doncs que el valor

$$vt / \tau_s \quad (\tau_s = \text{tr}(\Sigma_s))$$

pot ser considerat com la part de $\text{tr}(\Sigma_s)$ explicat per la variabilitat total en la estructura de covariància, la substracció $1 - (vt / \tau_s)$ essent la variabilitat imposada a Σ_s pel component x_s degut al seu rol especial en la transformació asimètrica en logaritmes de raons. Així doncs, la matriu de variació composicional mostrarà en les seves columnes i ($i = 1, \dots, S$) les diagonals de les possibles matrius de logaritmes de raons que resultaran d'utilitzar com a divisor el component de la columna ièssima.

Aitchison per la seva banda, proposa utilitzar la matriu de covariàncies de logaritmes de raons centrats que, per una composició \mathbf{x} de D -parts, és la matriu $D \times D$

$$\Gamma = [\gamma_{ij}] = [\text{cov}[\log\{x_i/g(\mathbf{x})\}, \log\{x_j/g(\mathbf{x})\}]: i, j = 1, \dots, D]$$

on

$$g(\mathbf{x}) = (x_1 \dots x_D)^{1/D}$$

és la mitjana geomètrica de tots els D components, que determina l'estructura de covariància per les relacions

$$\sigma_{ij,kl} = \gamma_{ij} + \gamma_{kl} - \gamma_{il} - \gamma_{jk}.$$

Així doncs, això suposa una transformació simètrica del tipus

$$\mathbf{x} \in S^d \rightarrow z = \log\{x/g(x)\},$$

que també remou la restricció de suma a la unitat.

La transformació en logaritme de raons ens permetrà obtenir unes noves dades numèriques amb les quals es pot aplicar qualsevol tècnica estàndard. A més, Buxeda (1995, 1999) va demostrar que treballant a partir de les transformacions en logaritmes de raons permet evitar els efectes de les contaminacions. En aquest cas, i com hem vist anteriorment, si un element augmenta la seva concentració per una alteració o contaminació, i degut a la restricció de la suma a 100%, provocarà automàticament una disminució en les concentracions de la resta d'elements. Malgrat això, les raons entre els elements agafats dos a dos són les mateixes abans i després de la contaminació d'un tercer element, és a dir que es mantenen constans malgrat el canvi en les seves concentracions. A més, dividint les dades per un component que no es troba directament alterat s'evita l'alteració indirecta de la resta dels components al realitzar la transformació. Si es considera de la mateixa manera l'addició de desgreixadors com si fos una alteració o contaminació, ja que tindrà el mateix efecte en les nostres dades, o fins i tot la PAF, s'observa que el treball a partir de la transformació de logaritmes de raons és el mètode més adequat per evitar aquests problemes, alhora que permet superar els problemes de la restricció de la suma a la unitat.

A partir de les noves dades i per a l'avaluació dels resultats s'utilitzaran tècniques univariants, bivariants i multivariants, la introducció de les quals es basa en que, en principi, les concentracions elementals es poden entendre com a coordenades en l'espai (Buxeda 2001). Aquest rep el nom d'hiperespai o espai n -dimensional quan se superen les tres dimensions i on n es correspon amb el nombre de dimensions o

variables que s'utilitzin en cada cas. Partint d'aquesta idea, la distància a la que un individu es troba d'un altre d'acord amb els valors de les variables considerades ens indicarà quan similar o diferent són químicament entre ells, depenent de quan a prop o lluny es troba un de l'altre.

Per a calcular aquestes distàncies cal tenir en compte que la composició d'una ceràmica està formada per diversos elements que presenten unes concentracions molt diferents. És a dir, la matèria primera prové de l'escorça terrestre i aquesta té una composició en la qual uns elements estan representats de manera majoritària o minoritària (elements majors i menors) i d'altres es troben només a nivell de traces (elements traça). Així doncs, en general, aquestes proporcions es trobaran també en la matèria primera utilitzada per a la fabricació d'una ceràmica. Això significa que, a l'hora de calcular les distàncies entre els individus, si no es posa remei, el resultat dependrà de les concentracions majoritàries, mentre que el pes dels elements amb menor representació serà nul. És important tenir això en compte ja que, perquè el treball sigui correcte, tots els elements han de tenir la mateixa capacitat de participar en el càlcul de la distància, tots han de poder contribuir de la mateixa manera a l'hora de formar els diferents grups, és a dir a revelar l'estructura que pugui haver en les nostres dades. Així doncs, per tal d'evitar aquest problema, és necessari compensar el pes de les variables abans de passar a les operacions estadístiques. Un dels sistemes més emprats consisteix en treballar amb els logaritmes de les concentracions enlloc de treballar amb les pròpies concentracions. D'aquesta manera, tots els elements participaran en el càlcul de les distàncies amb un pes similar.

La distància utilitzada rep el nom d'euclidiana i el seu potencial augmenta quan treballem en l'hiperespai (Buxeda 2001). D'aquesta manera, d'una matriu de dades inicial resultat de la determinació dels components químics determinats a partir de l'anàlisi química, passarem a tenir una matriu de distàncies on a cada columna hi haurà la distància que l'individu d'aquella columna té respecte a tots els altres donat que s'hauran calculat els valors dels elements químics prenent els individus dos a dos. A partir d'aquesta matriu de distàncies es podrà realitzar una anàlisi d'agrupament i crear un gràfic on els individus quedaran agrupats d'acord amb les seves similituds químiques.

Les tècniques bivariants i multivariants que busquen descriure les variables, és a dir els elements químics, observar quines relacions hi ha entre elles i establir quina estructura es troba en la nostra matriu de dades, són totes elles deductives. D'altra banda, també s'utilitzaran tècniques multivariants considerades inductives per, d'una banda, un cop formats els diversos grups, comparar nous individus amb aquests i establir a quin d'ells hi ha més probabilitat que pertanyin. I, d'una altra, l'anàlisi discriminant, orientada a identificar la millor manera de diferenciar, a partir de la seva composició química, els grups ja definits.

4.4 L'anàlisi química per FRX. Tractament estadístic i resultats de les produccions documentades en aquest estudi

El problema arqueològic definit a *Baetulo* parteix de la consideració d'aquesta ciutat com a centre receptor on circulen, des d'inicis d'August fins a finals del segle I d.e., diverses produccions de *terra sigillata*. Així doncs, es va plantejar el treball arqueomètric amb la finalitat d'identificar el nombre de produccions i la seva provenença, assumint que s'estudia una mostra poligenètica, és a dir treballant en un nivell de conjunció (N_c) tal i com ha quedat definit en el capítol 3.3 i que, per tant, definirem, d'entrada, Unitats de Referència Composicional de Pasta (URCP), que podran o no associar-se amb els GR ja existents.

El mostratge es realitzà, a partir del treball arqueològic basat en la quantificació en NMxI de manera aleatòria, tal i com a quedat especificat en la introducció. Els únics criteris restrictius van ser que els individus comptessin amb un pes mínim de 10 g, necessaris per a la seva anàlisi, i que la seva anàlisi no significués la desaparició total de l'individu. Les úniques excepcions van venir donades en aquells casos en què els individus presentaven marques de ceramista o decoracions excepcionals que la presa de mostra per a la seva anàlisi podia malmetre.

Així doncs, el nombre d'Ic inclosos en la mostra fou finalment de 402 (Taula 2, Annex 6) (BDT001 a BDT225, excepte BDT012 per Badalona; EMP001 a EMP063 per *Emporiae*; TAR001 a TAR075 per *Tarraco*; CDT001 a CDT016 per la Bòbila d'Ermedàs; MON001 a MON023 per Montroig del Camp).

En la Taula 8 (Annex 6) es donen els valors determinats per FRX per a les concentracions elementals dels 402 Ic, expressades en tant per cent (%) en els elements

majors i menors (expressats en òxids) i en parts per milió (ppm) en els elements traces. El valor de la PAF també està expressat en tant per cent.

En la Taula 9 (Annex 6) es pot veure la matriu de variació composicional (MVC) dels 402 Ic que formen la nostra mostra amb una variació total (vt) de 2.158796, valor alt i esperat donat que treballem amb una mostra poligenètica (Buxeda i Kilikoglou 2003). A partir dels valors τ_i ($i=1,\dots,D$) les matrius de covariàncies de logaritmes de raons que presenten uns valors més alts en les diagonals, i per tant uns valors més alts en les seves traces són les que utilitzen com a divisor els components x_{Ni} ($\tau_{Ni}=7.447555$), x_{Na_2O} ($\tau_{Na_2O}=6.904769$), x_{Pb} ($\tau_{Pb}=6.760298$), x_{MnO} ($\tau_{MnO}=6.671055$), x_{Cu} ($\tau_{Cu}=6.479470$), x_{CaO} ($\tau_{CaO}=5.846707$), $x_{P_2O_5}$ ($\tau_{P_2O_5}=5.694676$) i x_{Ba} ($\tau_{Ba}=5.502963$). En tots ells, la variació total de l'estructura de covariància representa menys del 50% del seu valor τ_i ($vt/\tau_i < 0.5$). D'altra banda, les traces amb valors més baixos són les que utilitzen com a divisors els components x_{SiO_2} ($\tau_{SiO_2}=2.414462$), $x_{Fe_2O_3}$ ($\tau_{Fe_2O_3}=2.616829$), x_V ($\tau_V=2.679460$), x_{Zn} ($\tau_{Zn}=2.763806$), x_{TiO_2} ($\tau_{TiO_2}=2.803106$), $x_{Al_2O_3}$ ($\tau_{Al_2O_3}=2.840939$), x_Y ($\tau_Y=2.859105$), x_{Ga} ($\tau_{Ga}=2.940502$) i x_{Nb} ($\tau_{Nb}=3.003662$). Per a tots aquests valors τ_i la variació total de l'estructura de covariància representa més del 70% del seu valor ($vt/\tau_i > 0.7$) i arriba al seu límit per a la traça de la matriu amb x_{SiO_2} com a divisor, en què la variació total representa el 89.41% del seu valor ($vt/\tau_i=0.894111$).

La MVC també ens permet observar les variàncies relatives entre els diversos components que ens indicarien certes relacions entre ells així com entendre l'estructura que es troba en les nostres dades. Així, variàncies relatives molt baixes com les observades en els valors de $\tau_{TiO_2 Al_2O_3}$ que és 0.009675 ens indicaria una relació entre ambdós components. També s'observen valors baixos en $\tau_{Ga Al_2O_3}$ 0.012329, $\tau_V Al_2O_3$ 0.032183, $\tau_{TiO_2 Fe_2O_3}$ que és de 0.031609, $\tau_{Rb K_2O}$ de 0.023532, $\tau_{Ni Cr}$ de 0.075313, $\tau_{Sr CaO}$ de 0.135613. D'altra banda, el valor més alt de la taula és l'observat per $\tau_{Ni Ba}$ 0.645201. També s'observen valors alts en $\tau_{PbO MnO}$ 0.422608, $\tau_{PbO CaO}$ 0.413943, $\tau_{PbO Ni}$ 0.547386, $\tau_{MnO CaO}$ 0.385581, $\tau_{NaO CaO}$ 0.428040, $\tau_{Ni CaO}$ 0.388716, $\tau_{Ni NaO}$ 0.430148. Tots aquests valors alts es produeixen justament entre aquells components que presentaven uns valors més alts en les seves traces quan són utilitzats com a divisors.

Si observem ara els valors del vector columna τ_{SiO_2} , podem veure com els valors més alts es donen també amb les variàncies relatives amb aquells components que mostren un valor més elevat quan són utilitzats com a divisors: Ni, Cu, MnO, Na₂O, Pb,

P₂O₅ i CaO. Aquests representen el 63% de la variabilitat inclosa en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons, emprant el SiO₂ com a divisor. Si afegim els valors relatius amb el MgO i el Ba que juntament amb els anteriors presenten valors per sobre de 0.10, tenim que el 73% de la variabilitat es deu a les variacions relatives del SiO₂ amb aquests components. D'altra banda, els valors més baixos es donen amb les variàncies relatives amb aquells components que mostraven un valor més baix quan són utilitzats com a divisors: Y, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, V, Zn, Ga i Nb.

Així doncs, es pot considerar el SiO₂ com l'element més estable i el més adequat per a utilitzar-lo com a divisor en la transformació a logaritmes de raons per a les nostres dades ja que és el que incorporarà menys variabilitat diferent d'aquella que correspon únicament a la variació de l'estructura de covariància, d'acord amb la transformació

$$\mathbf{x} \in S^d \rightarrow \mathbf{y} = \log\left(\frac{\mathbf{x}_{-D}}{x_D}\right) \in R^d$$

Un cop les dades transformades, iniciem el treball estadístic amb l'observació dels histogrames d'aquells components que presentaven uns valors més alts en les seves traces quan eren utilitzats com a divisors, és a dir els responsables de la major part de la variabilitat inclosa en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons: Ni, Cu, MnO, Na₂O, Pb, P₂O₅, CaO, Ba i MgO. L'observació d'aquests histogrames (Figura 38) ens permetrà comprendre quin és l'origen de la variabilitat observada.

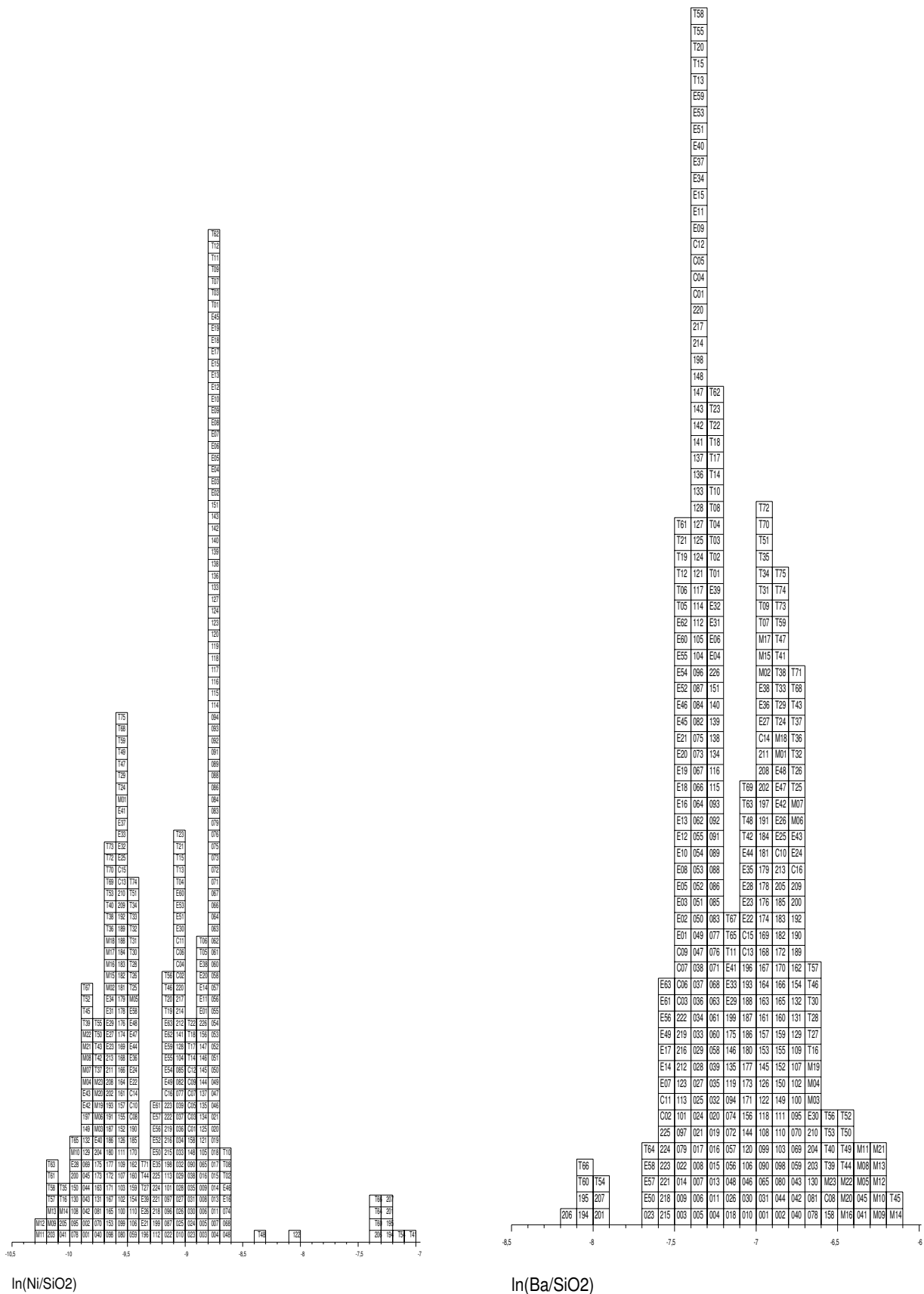


Figura 38. Histogrames dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ i dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$. Amb la sigla C, Ic de la Bòbila d'Ermedàs. Amb la sigla E, Ic d'Emporiae. Amb la sigla M, Ic de Montroig del Camp. Amb la sigla T, Ic de Tarraco. Sense sigla, Ic de Baetulo

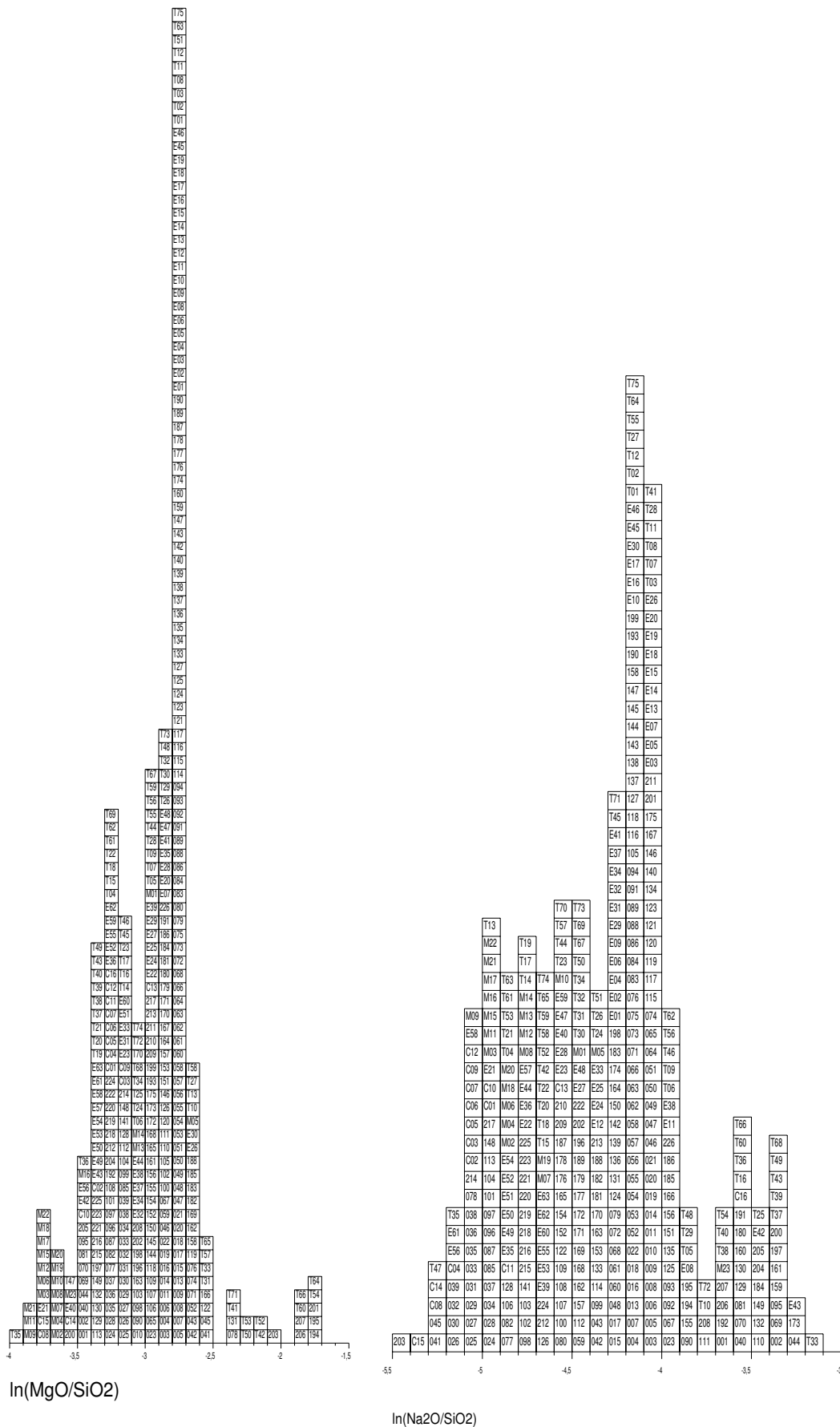


Figura 38. (Continuació). Histogrames dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ i dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. Amb la sigla C, Ic de la Bòbila d'Ermedàs. Amb la sigla E, Ic d'Emporiae. Amb la sigla M, Ic de Montroig del Camp. Amb la sigla T, Ic de Tarraco. Sense sigla, Ic de Baetulo

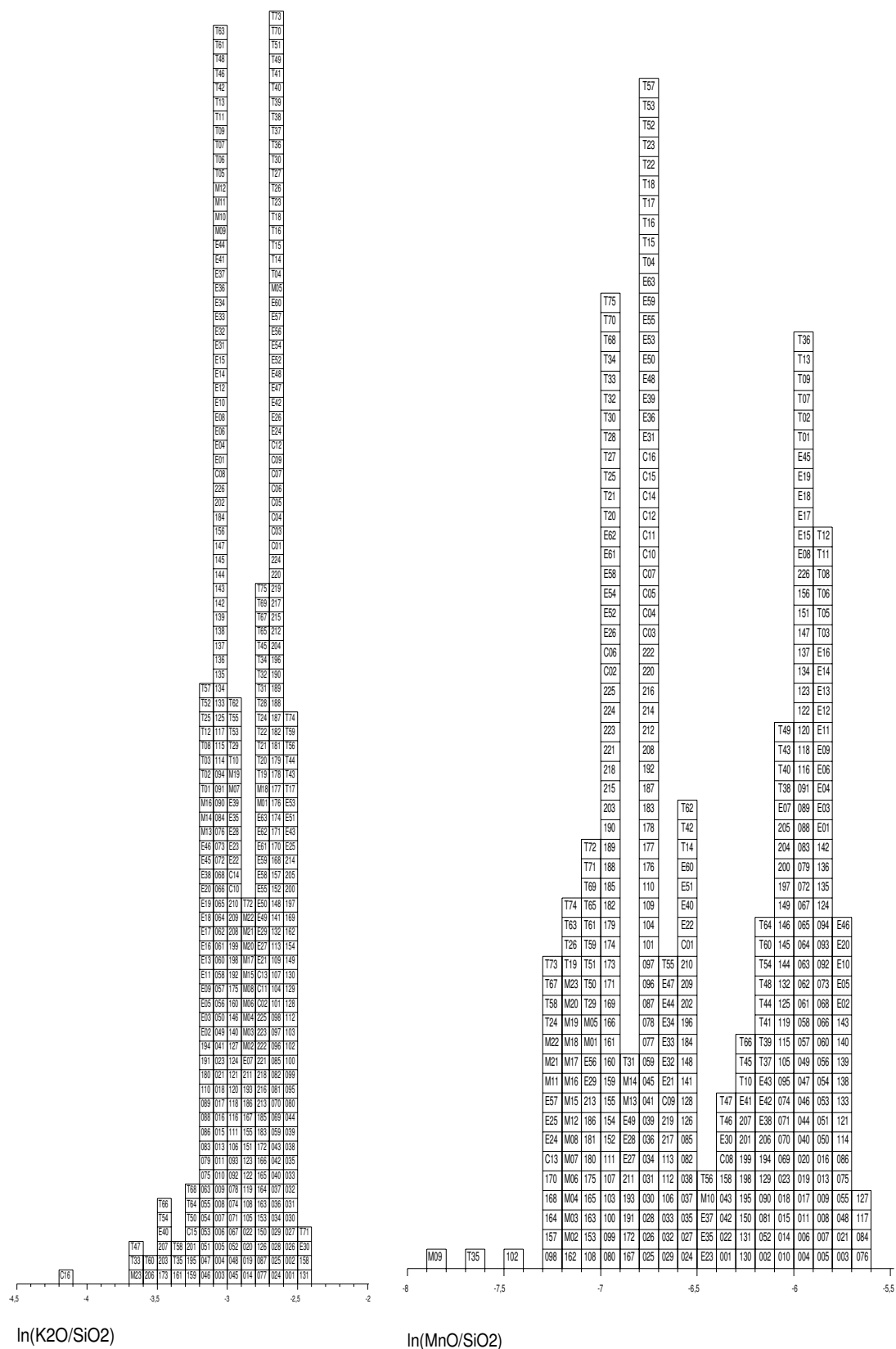
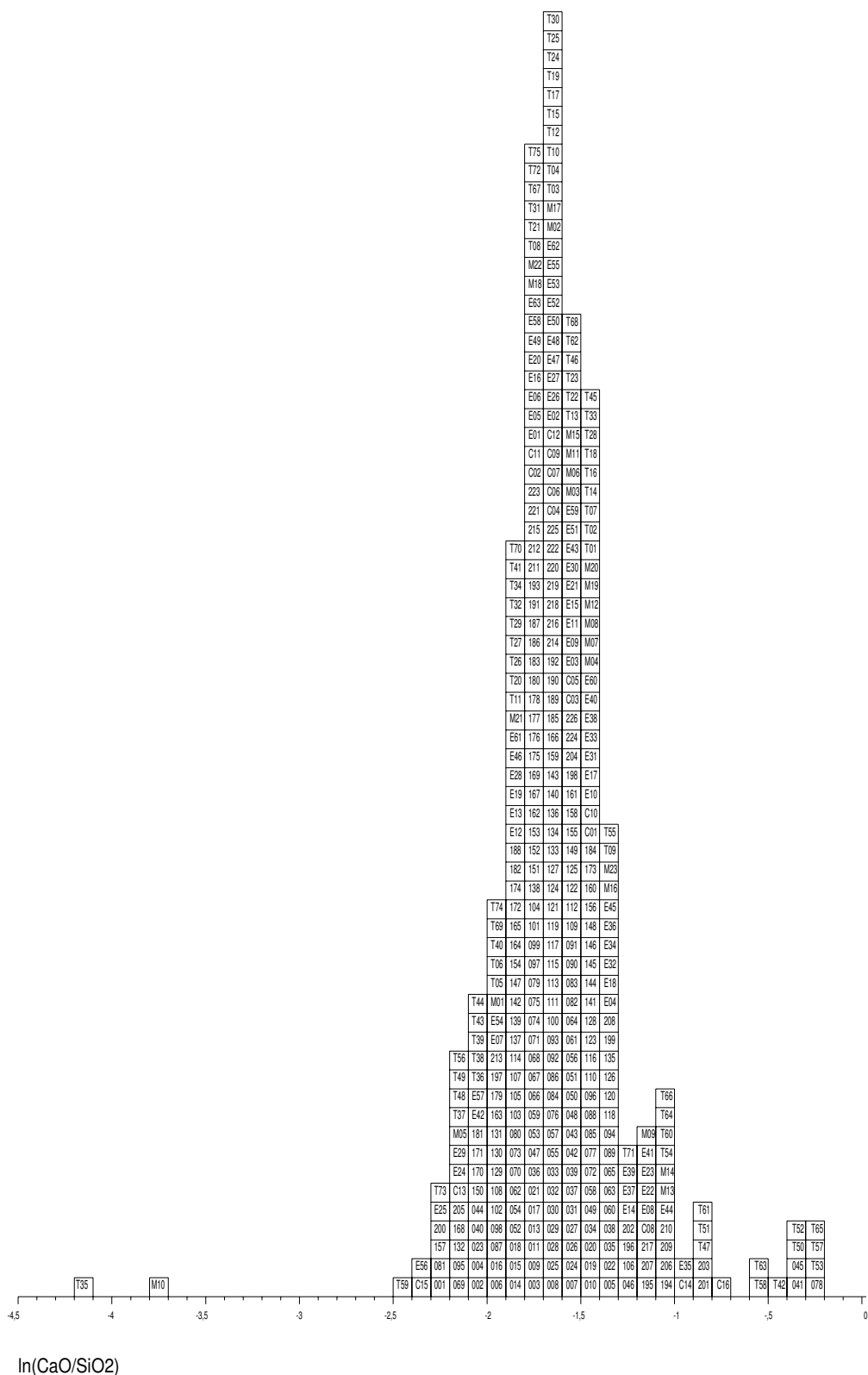
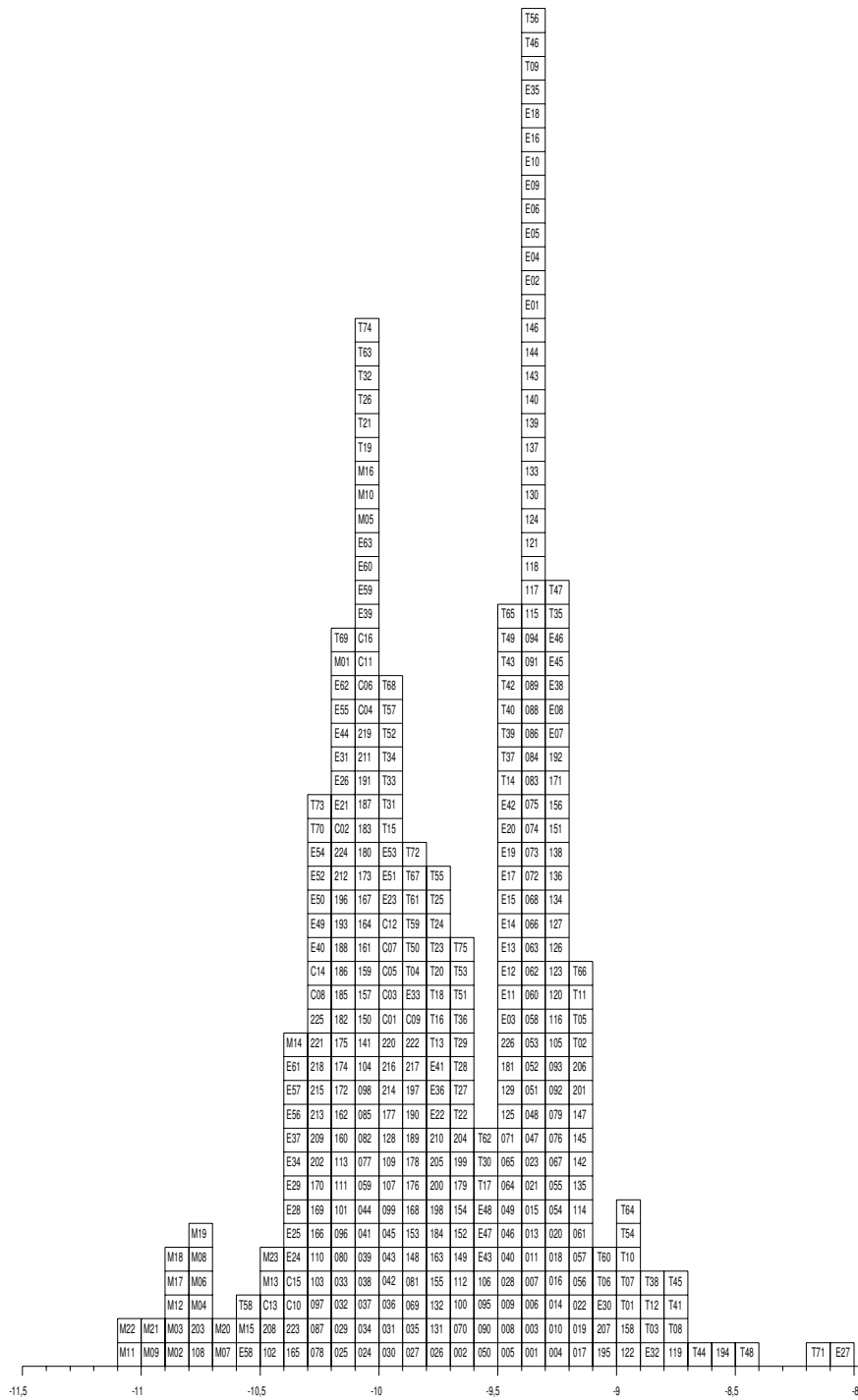


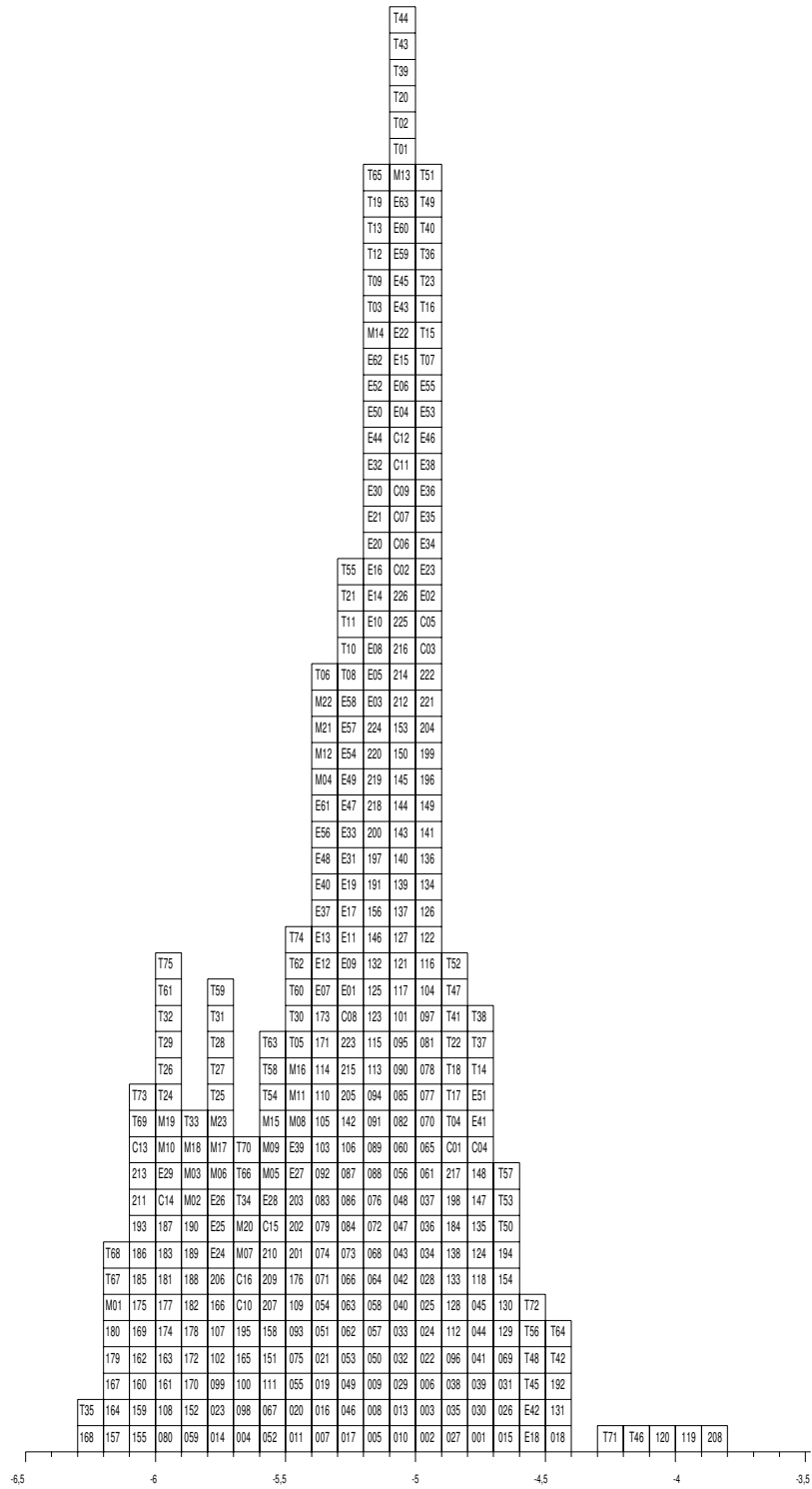
Figura 38. (Continuació). Histogrames dels $\ln(K_2O/SiO_2)$ i del $\ln(MnO/SiO_2)$. Amb la sigla C, Ic de la Bòbila d'Ermedàs. Amb la sigla E, Ic d'Emporiae. Amb la sigla M, Ic de Montroig del Camp. Amb la sigla T, Ic de Tarraco. Sense sigla, Ic de Baetulo





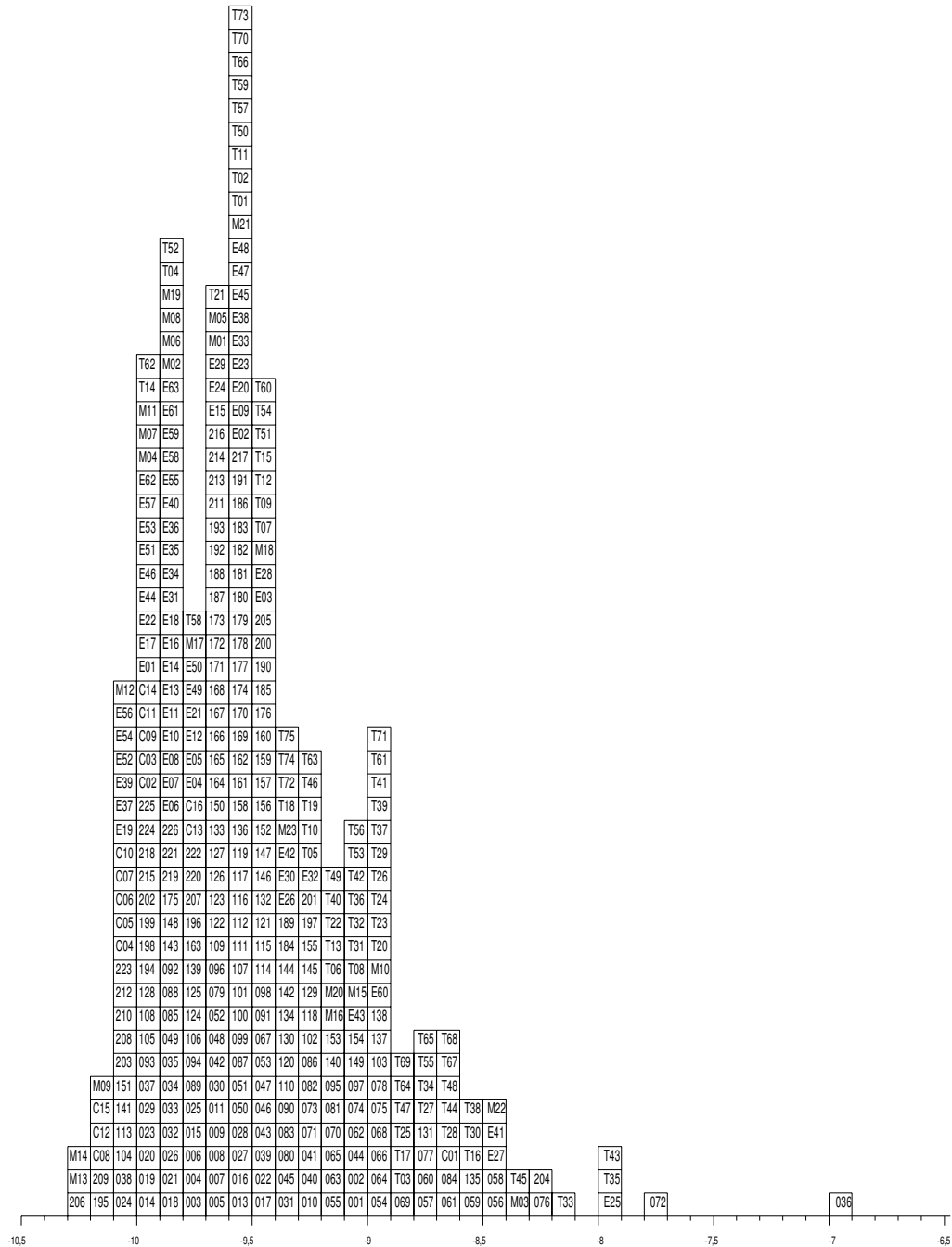
$\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$

Figura 38 (Continuació). Histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$. Amb la sigla C, Ic de la Bòbila d'Ermedàs. Amb la sigla E, Ic d'Emporiae. Amb la sigla M, Ic de Montroig del Camp. Amb la sigla T, Ic de Tarraco. Sense sigla, Ic de Baetulo



ln(P₂O₅/SiO₂)

Figura 38 (Continuació). Histograma dels ln(P₂O₅/SiO₂). Amb la sigla C, Ic de la Bòbila d'Ermedàs. Amb la sigla E, Ic d'Emporiae. Amb la sigla M, Ic de Montroig del Camp. Amb la sigla T, Ic de Tarraco. Sense sigla, Ic de Baetulo



$\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$

Figura 38 (Continuació). Histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$. Amb la sigla C, Ic de la Bòbila d'Ermedàs. Amb la sigla E, Ic d'Emporiae. Amb la sigla M, Ic de Montroig del Camp. Amb la sigla T, Ic de Tarraco. Sense sigla, Ic de Baetulo

En el cas de l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ observem una distribució bimodal i pocs Ic amb valors molt més alts que la resta que queden clarament separats de la distribució a la dreta de l'histograma. És interessant contrastar aquest histograma amb el dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ que presenta un aspecte bimodal similar tot i que en aquest cas la distribució que acumula més individus se situa al contrari de l'histograma anterior, a

l'esquerra de l'histograma. També s'observen aquí uns quants Ic que mostren valors clarament baixos i que coincideixen amb els que presentaven els valors més alts en l'histograma $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ i al contrari, aquells que mostraven uns valors baixos en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ són ara els que presenten els valors més alts en l'histograma $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$, tot i que en aquest cas no se separen de la distribució sinó que es troben en l'extrem de l'assimetria dreta de la distribució que acumula els valors més alts de la mostra. Si observem ara el gràfic bivariant $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ (Figura 39, dalt) podem veure l'existència d'una certa línia de regressió entre ambdós vectors columnes que reflecteix una correlació negativa. Cal recordar que la variància relativa $\tau_{\text{Ni Ba}}$ és la més alta de la matriu de variació composicional. L'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ presenta una distribució similar a la que hem vist en l'histograma $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ amb un aspecte unimodal però amb uns Ic que formen clarament un grup a l'esquerra amb valors més baixos que la majoria i uns Ic a la dreta amb valors clarament més alts que la resta. En general, la distribució dels Ic segueix la mateixa tendència que en l'histograma $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ coincidint majoritàriament els mateixos Ic amb valors més baixos a situar-se a l'esquerra i els mateixos Ic amb valors més alts a la dreta de l'histograma. Si observem ara el gràfic bivariant $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ (Figura 39, mig) s'observa una certa correlació positiva entre ambdós vectors. D'altra banda, si observem el gràfic bivariant $\ln(\text{Cr}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ (Figura 39, baix) s'observa una correlació positiva molt clara que s'hauria de posar en relació amb el baix valor de la variància relativa del component x_{Cr} quan el component x_{Ni} era utilitzat com a divisor, essent el valor més baix del vector columna τ_{Ni} . L'histograma $\ln(\text{Na}_2\text{O})$ presenta una distribució unimodal amb una clara assimetria a l'esquerra que acumula un nombre important d'individus amb valors més baixos que la resta. També destaca una assimetria a la dreta que engloba una cinquentena d'individus amb valors clarament més alts que la resta. És interessant observar ara l'histograma $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ que presenta una distribució bimodal clara amb una assimetria a l'esquerra de la distribució que presenta valors més baixos. Aquí se situen una vintena d'Ic amb els valors més baixos del gràfic i que coincideixen amb la meitat dels individus que en l'histograma $\ln(\text{Na}_2\text{O})$ se situaven a la dreta amb els valors més alts. En el cas de l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$ s'observa una tendència a una distribució bimodal amb simetries a dreta i esquerra i amb un petit grup de tres Ic l'esquerra de l'histograma a que presenten valors molt baixos.

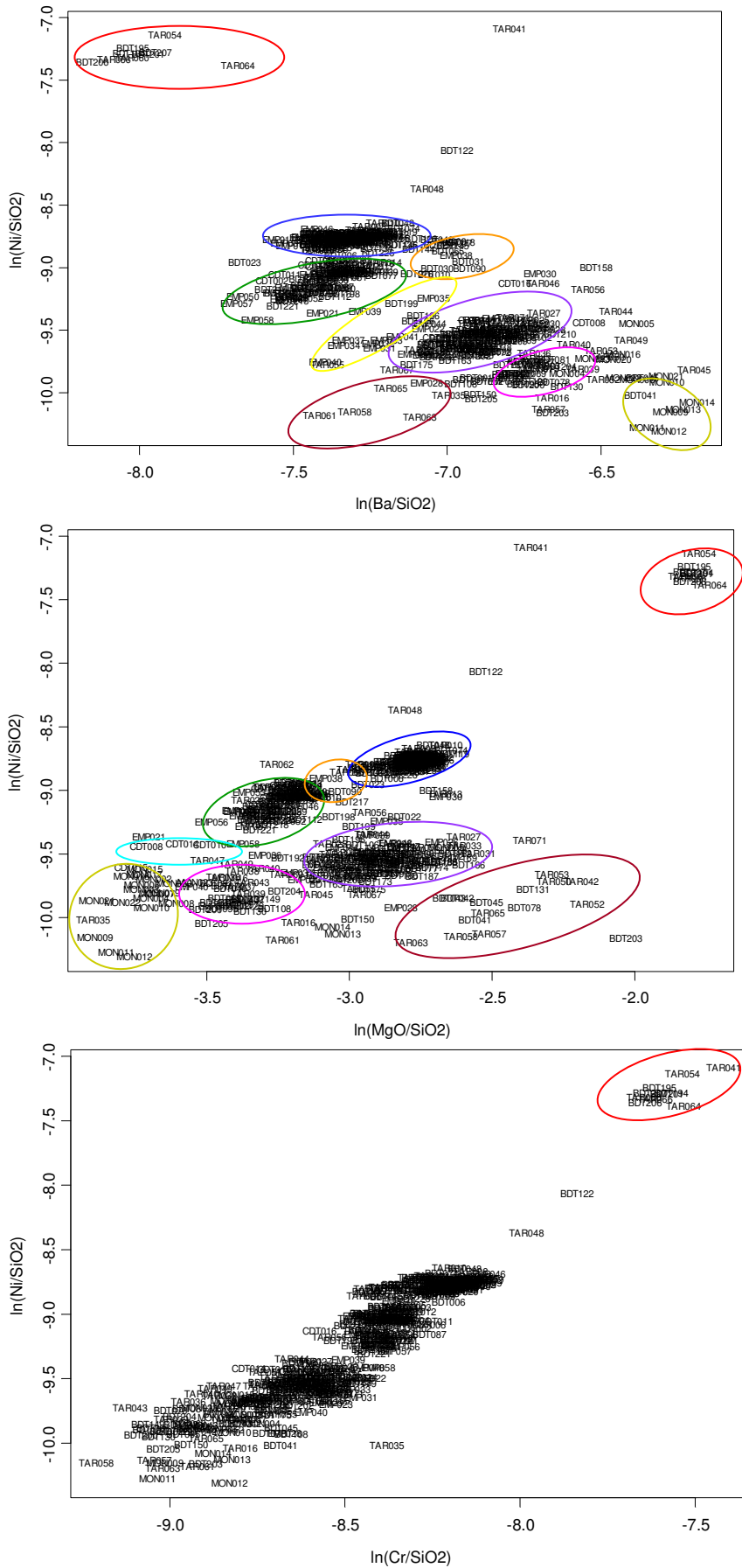


Figura 39. Diagrames bivariants. Dalt: $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. Mig: $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. Baix: $\ln(\text{Cr}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. URCPs: vermell: OR, blau fosc: AP, blau clar: CDT, taronja: LC, verd fosc: LG, verd clar: MON, rosa: PA, lila: TR, groc: NB i marró: PRI

Respecte a histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ la seva distribució és clarament unimodal amb assimetries a esquerra i, de manera més marcada, a la dreta. A l'extrem esquerre de l'histograma se situen dos individus amb valors clarament molt baixos que alteren la distribució, i a l'extrem dret se situen 11 individus amb valors molt més alts que la majoria. Pel que fa a l'histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$ s'observa una tendència bimodal amb assimetries ambdues modes a esquerra i dreta observant-se en els dos extrems uns pocs I_c amb valors molt més baixos i molt més alts que la majoria. Finalment, els histogrames dels $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$ i $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$ presenten distribucions unimodals, amb assimetries, destacada a l'esquerra en el primer i clarament a la dreta en el segon, que es veuen alterades uns pocs individus que en tots els casos presenten valors molt més alts que la majoria.

Si centrem ara la nostra atenció en els diagrames bivariants de la figura 39, en el gràfic dels vectors $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, a més de la correlació negativa abans esmentada, s'observa una tendència de les mostres a agrupar-se d'acord amb les seves semblances en els valors d'aquests dos components, suggerint certa estructura en les nostres dades. Aquesta tendència es manté en el gràfic següent, $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, que presenta una certa correlació positiva, observant-se com els grups es mantenen formats, majoritàriament, per les mateixes mostres que en el diagrama anterior. L'alta variabilitat que presenten aquests components, posada de manifest en l'anàlisi de la matriu de variació composicional, i el fet que hi hagi un alt nombre d' I_c involucrats produint aquesta variabilitat, és el que ens permet aproximar-nos als diferents grups que puguin haver en les nostres dades, és a dir, a l'estructura. Altres diagrames que posen de manifest una estructura similar i que no inclourem ja que no aporten res de nou, són els formats pels vectors columnes $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ i $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$, els quals presentaven una variància relativa alta d'un component respecte a l'altre quan un d'ells és utilitzat com a divisor en la matriu de variació composicional, tenint doncs que $\tau_{\text{NaO Ni}} 0.430148$, $\tau_{\text{CaO MnO}} 0.385581$, $\tau_{\text{NaO K}_2\text{O}} 0.347881$ i $\tau_{\text{CaO MgO}} 0.251560$.

Si observem ara el tercer gràfic, $\ln(\text{Cr}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, s'observa d'una banda una correlació positiva gairebé perfecta i, d'una altra, la combinació d'aquests dos valors en les dades no presenta canvis importants, és a dir que els valors augmenten de manera progressiva per la qual cosa la major part dels individus de la mostra formen un

núbol que només de manera limitada permet entreveure aquesta estructura. L'única excepció la forma el grup d'individus que es troba en la cantonada superior dreta, que presenta uns valors molt més elevats que la resta tant de Cr com de Ni per la qual cosa sí que se separa clarament de la resta d'individus. Cal destacar que aquest grup, marcat amb un cercle vermell, està format per les mateixes mostres en tots tres gràfics bivariant. Altres diagrames que posen de manifest una estructura similar i que no inclourem, ja que no aporten res de nou, són els formats pels vectors columnes $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Rb}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ga}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ - (Sr/SiO_2) , presentant tots tres una correlació positiva. Aquestes correlacions s'haurien de posar en relació amb el baix valor de la variància relativa d'un component respecte a l'altre quan un d'ells és utilitzat com a divisor. Així tenim que $\tau_{\text{Rb K}_2\text{O}}$ de 0.023532, $\tau_{\text{Ga Al}_2\text{O}_3}$ 0.012329 i $\tau_{\text{Sr CaO}}$ de 0.135613.

Els histogrames ens han permès observar quin és l'origen de la variabilitat que es trobava en les nostres dades i quin són els individus que contribueixen en major mesura a aquesta variabilitat. Els diagrames bivariants ens han permès realitzar una primera aproximació a l'estructura que es troba en les nostres dades quan els components es prenen dos a dos. L'ús ara de tècniques multivariants ens permetrà el tractament estadístic amb més components cosa que ens portarà a perfilar els grups definits, identificar més grups, en cas que n'hi hagi, i observar si les mostres que ara no s'ajunten amb cap grup mantenen la seva posició o queden integrades en alguna agrupació.

Així, en la Figura 40 es presenta el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament (AA) realitzat, amb el programa S-Plus (MathSoft 1999), utilitzant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició Fe_2O_3 (com a Fe total), Al_2O_3 , MnO, TiO_2 , MgO, CaO, Na_2O , K_2O , Ba, Rb, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Ni i Cr transformats en logaritmes de raons emprant el SiO_2 com a divisor. En aquest gràfic, a partir de tots els individus inicials que es troben a la seva base, s'estableix, en un procés jeràrquic d'aglomeració, la unió, en cada etapa, d'un individu amb un altre o amb un altre grup, o bé d'un grup amb un altre, fins a l'obtenció, en l'estat final, d'un grup únic format per tots els individus analitzats. Contra més allunyada de la base es produeix l'aglomeració o unió, més dissimilars en composició química són els individus que s'uneixen.

El dendrograma mostra 15 URCP que inclouen més d'un individu i 21 individus que no es fusionen de manera clara amb cap agrupació. Per a establir la seva provenença s'ha realitzat un treball d'associació de patrons a partir del contrast dels nostres resultats amb GR de *terra sigillata* utilitzant, principalment, dues bases de dades; d'una banda, la base de dades existent al Laboratoire de Céramologie de Lió i, d'una altra, la base de dades de l'ERAUB. En aquells casos en què el treball d'associació de patrons a partir d'aquestes bases de dades no ha permès la identificació d'alguna URCP, els seus resultats s'han contrastat directament amb els GR d'altres produccions de *terra sigillata* publicats en la bibliografia arqueomètrica.

Si ens centrem en el dendrograma d'esquerra a dreta, el primer Ic (TAR041) correspon a una *sigillata* classificada com a indeterminada que no s'ajunta de manera clara amb cap altra URCP. Aquest Ic es caracteritza per presentar els valors més alts de Ni i Cr de tota la mostra i és, per tant, l'Ic que se situava a l'extrem dret de l'histograma $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. També cal destacar els seus valors alts en MnO, quedant així englobat en la distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, en MgO, formant un part d'un petit grup de 9 Ic a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ entre el grup de valors més alts de la mostra i la distribució que acumula la resta d'Ic de la mostra, i en Cu, situat en l'extrem de l'assimetria de la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$. A la seva dreta, la URCP **OR** està integrada per la resta d'Ic que presentaven valors més alts en l'histograma $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ i que se situaven també a l'extrem dret i que en els diagrames bivariants apareix encerclada en color vermell. També cal destacar, d'una banda els alts valors en MgO que presenta aquesta URCP, els més alts de tota la mostra, a causa dels quals formen un petit grup situat a l'extrem dret de l'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$. I, d'una altra els seus valors alts en Na₂O, raó per la qual els Ic d'aquesta URCP se situen també integrats en el grup que es forma a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, i els seus valors baixos en K₂O que situa els Ic d'aquesta URCP formant un petit grup a l'extrem de l'assimetria esquerra de la distribució que integra els valors més baixos de la mostra en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. Finalment, els seus valors alts en MnO situen aquests Ic integrats en la distribució de la dreta amb valors generals més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. Aquesta URCP és compatible amb la producció de *terra sigillata* oriental A (TSOA) i inclou 9 individus que, en el cas de *Baetulo*, classificàvem tradicionalment com a *Presigillates* i que en aquest treball hem englobat dins les produccions *a priori*

indeterminades. Pel que fa als individus procedents de *Tarraco* que formen part d'aquesta URCP no coneixem la classificació arqueològica prèvia, i per tant, nosaltres els varem classificar com a produccions *a priori* indeterminades. El següent Ic (MON010) correspondria al taller de Montroig del Camp però el seu valor molt baix en CaO el diferencia clarament de les mostres d'aquest taller i provoca la seva fusió a una distància ultramètrica molt elevada amb un altre Ic (TAR035) classificat com a *sigillata* hispànica que també presenta uns valors molt baixos en CaO i amb el que probablement no té cap relació. Aquests dos individus se situaven a l'extrem esquerra de l'histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ ja que són els que presenten els valors de CaO més baixos de tota la mostra. Respecte a aquest segon Ic cal remarcar que el seu valor en Pb és un dels més alts de la mostra situant-se així entre els Ic que se situen més a la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$. El següent individu (TAR016) classificat com a *sigillata* sud-gàl·lica es fusiona molt lluny de la resta d'Ic de *sigillata* sud-gàl·lica presents en la mostra amb els quals presenta importants dissemblances composicionals. Presenta, a més, un dels valors de Pb més elevats de la mostra situant-se així entre els Ic que se situen més a la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$. El següent Ic (CDT016) correspondria al taller de la Bòbila d'Ermedàs però les diferències que presenta en els seus continguts en Na_2O i K_2O provoca la seva fusió molt allunyat dels Ic de les mostres d'aquest taller, per la qual cosa el considerem un *outlier* d'aquest taller. Aquest és un dels individus que apareixien en l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ a la dreta amb valors més alts que la majoria i a l'esquerra en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ amb valors més baixos que la majoria. També apareixia en l'histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ a la dreta conjuntament amb d'altres Ic amb valors més elevats que la majoria. El següent Ic (TAR047) és una *sigillata* indeterminada que presenta uns valors elevats en CaO, raó per la qual se fusiona amb els grups que té a la dreta tot i que probablement no té res a veure ja que difereix en la resta de components. Es trobava com en el cas anterior a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ pels valors en CaO més alts que la majoria. A la seva dreta hi trobem la URCP **MON1** integrada per 5 Ic procedents del taller de Montroig del Camp que corresponen als elements de forn d'aquest taller que s'han analitzat conjuntament amb *sigillates* hispàniques pròpies d'aquest centre. Els seus valors en Ba, extremadament alts, es corresponen amb la seva situació en l'histograma dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ a la dreta del gràfic i alhora presenta valors molt baixos en Ni per la qual cosa es troben situats a l'extrem de l'assimetria esquerra corresponent a la distribució que engloba els Ic amb valors més baixos en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. En els

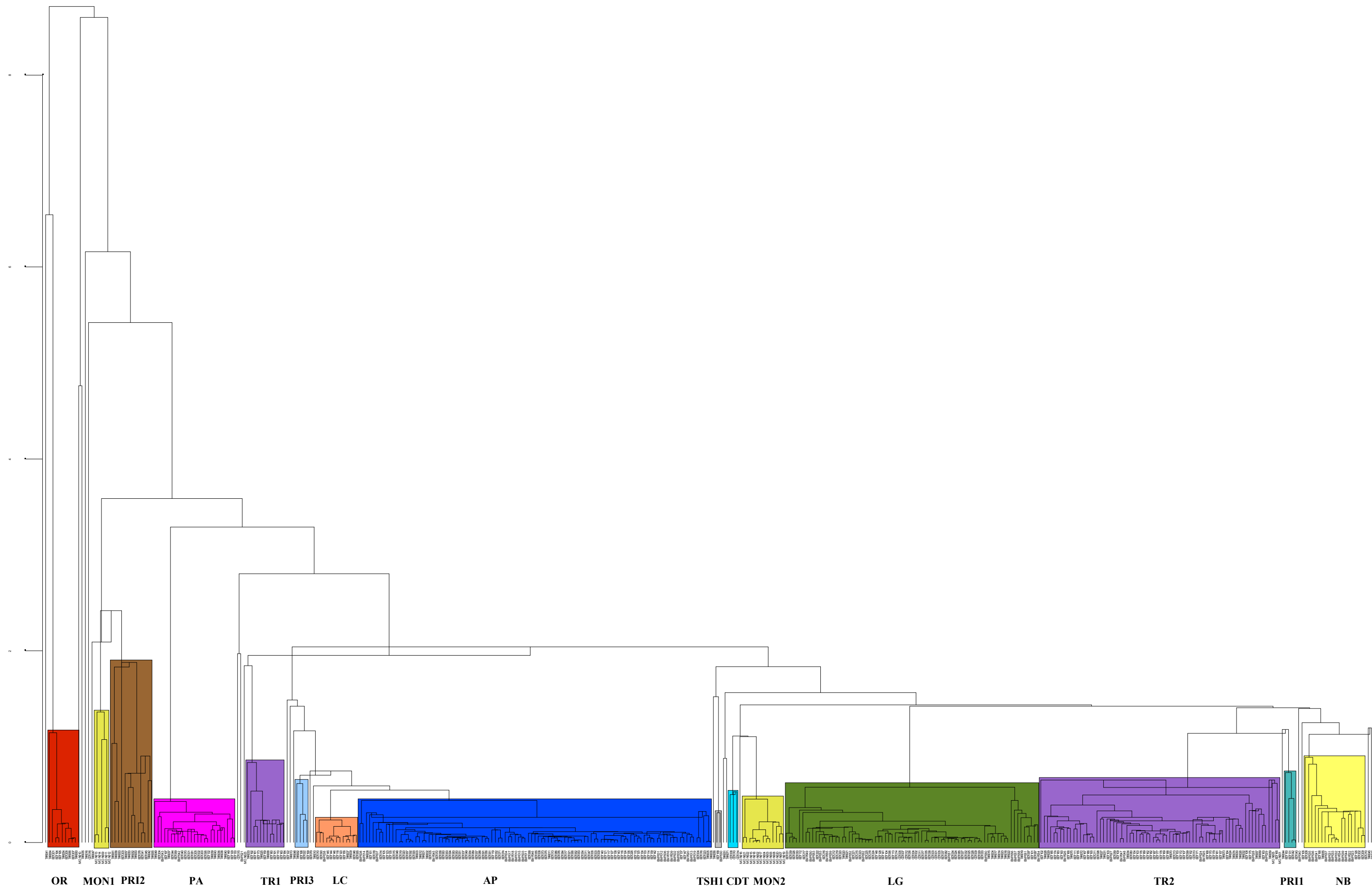


Figura 40. Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament utilitzant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide per la subcomposició Fe_2O_3 (com a Fe total), Al_2O_3 , MnO , TiO_2 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Ba, Rb, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Ni i Cr transformats en logaritmes de raons emprant el SiO_2 com a divisor.

diagrames bivariants apareix encerclada en color verd clar conjuntament amb d'altres mostres de *sigillata* del mateix taller i amb mostres amb les que no té relació. La següent agrupació que es forma, URCP **PRI2**, està formada per 12 individus i no ha pogut ser relacionada amb cap GR. Inclou Ic procedents de *Baetulo* i *Tarraco*. En el cas de *Baetulo*, els classificàvem tradicionalment com a Prearetines i en aquest treball els hem englobat dins les produccions *a priori* indeterminades. Pel que fa als individus procedents de *Tarraco* no coneixem la classificació arqueològica prèvia, i per tant, nosaltres els vàrem classificar com a produccions *a priori* indeterminades. La principal característica d'aquesta agrupació que no es mostra molt homogènia i que es fusiona a una distància ultramètrica alta, són els seus alts valors en CaO, els més alts de tota la mostra per la qual cosa s'agrupaven en l'extrem dret en l'histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ i els seus valors baixos en Ni, trobant-se, així, en l'extrem de l'assimetria esquerra de la distribució que integra els Ic amb valors més baixos en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. En els diagrames bivariants, les mostres d'aquest grup, encerclades en color marró, ja observen una tendència a agrupar-se tot i que apareixen força disperses a la part inferior del gràfic $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ per presentar un aspecte més de conjunt en la part inferior dreta del gràfic $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. Aquesta agrupació integra un Ic de *Baetulo* (BDT203) que, en principi, no pertanyeria a aquest grup ja que es fusiona a una distància ultramètrica elevada amb les mostres que es troben a l'esquerra de la URCP **MON1**, amb les quals tampoc no ofereix semblances composicionals i que presenta un contingut en MgO dels més alts de tota la mostra en estudi, per la qual cosa es trobava situat cap a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$. La següent URCP, **PA**, presenta els valors de Na₂O més alts de tota la mostra per la qual cosa els individus que la formen es trobaven situats a l'extrem dret de l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ i també presenta els valors de K₂O més alts de tota la mostra situant-se així en l'extrem dret de l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. En els gràfics bivariants les mostres d'aquest grup, encerclades en rosa, tenen tendència a formar ja un grup tot i que els seus límits no es troben clarament definits. Els seus valors en MnO són també bastant alts, formant part de la distribució que integra els individus amb valors més alts de la mostra en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. D'altra banda, cal destacar els seus valors baixos en CaO, que són dels més baixos de la mostra, situant-se així en l'extrem de l'assimetria esquerra de la distribució en l'histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$. També forma part dels Ic de la mostra amb valors baixos en Ni, integrada, per tant, en la distribució de l'esquerra en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. Cal dir, a més, que un Ic d'aquesta agrupació presenta

un valor de Pb molt elevat, formant part del grup de mostres que se situen més a la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$. Aquesta URCP és compatible amb la Producció A de la badia de Nàpols i inclou 25 individus de *Baetulo*, *Emporiae* i *Tarraco*. Són individus que, en el cas de *Baetulo*, classificàvem tradicionalment com a Prearetines i que en aquest treball hem englobat dins les produccions *a priori* indeterminades. En el cas dels individus procedents d'*Emporiae*, la seva classificació prèvia els englobava dins la producció Roig Corall. Pel que fa als individus procedents de *Tarraco* no coneixem la classificació arqueològica prèvia, i per tant, nosaltres els vàrem classificar com a produccions *a priori* indeterminades. A continuació trobem un grup de 2 Ic que, en principi, no tenen relació entre ells. El primer (CDT015) procedeix del taller de la Bòbila d'Ermedàs i el seu baix valor en CaO el diferencia clarament de la resta de mostres considerades d'aquest taller. Degut a aquest baix valor en CaO el trobàvem situat a l'esquerra de l'histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ en l'extrem de l'assimetria de l'esquerra de la distribució. L'altre individu (EMP021) correspon a una *sigillata* indeterminada procedent d'*Emporiae* classificada en el jaciment com a Roig Corall que no presenta valors destacables. El següent Ic (MON023) correspon a una *sigillata* hispànica procedent del taller de Montroig del Camp i presenta uns valors alts en Na_2O i baixos en K_2O respecte la resta de mostres considerades d'aquest centre receptor. Degut a aquests valors, aquest Ic formava part del grup d'Ic situats a l'extrem dret de l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ integrat en el grup d'Ic amb valors més alts que la majoria i integrat en la distribució amb valors més baixos de l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. Tot i aquest valors, que discutirem en el capítol dedicat al taller de Montroig del Camp, s'ha de considerar aquest Ic com a un *outlier* pertanyent a aquest centre. Aquest Ic s'acaba fusionant amb la URCP **TRI**, que es troba a la seva dreta, formada per 12 individus que procedeixen de *Baetulo* i *Tarraco*, classificats prèviament com a *sigillata* hispànica. La fusió amb l'Ic anterior ve provocada per els també alts valors en Na_2O i baixos en K_2O que presenta aquesta agrupació. Aquests continguts concorden amb la situació dels Ic que formen aquest grup en els histogrames dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ i $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ que com en el cas de l'Ic anterior es troben a la dreta del primer i integrats en la distribució amb valors més baixos en el segon. Un dels individus d'aquesta URCP **TRI** (TAR033) presenta un valor en Pb bastant més alt que la majoria, formant part del grup d'Ic que estan situats a l'extrem dret en l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$. Malgrat aquestes diferències, que seran discutides àmpliament en el capítol dedicat a la *sigillata* hispànica, les dades composicionals d'aquesta URCP permeten associar-la clarament

amb el taller de *sigillata* hispànica de Tricio, fet que concorda amb la seva posició en els gràfics bivariants on queden completament integrades en el grup de mostres encerclades en color lila que corresponen a aquest taller, per la qual cosa considerem en realitat aquests 12 Ic com a *outliers* d'aquest taller. A continuació hi ha un grup d'Ic sense relació entre ells. El primer (BDT122) correspon a una *sigillata* itàlica, procedent de *Baetulo*, que presenta uns valors bastant elevats en Ni i Cr per la qual cosa se situava cap a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, tot i que sense arribar als valors extrems de la URCP **OR**. També presenta un valor alt en MnO formant així part del grup que engloba la distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. No s'ha pogut associar aquest Ic amb cap GR conegut. El segon individu (TAR013) correspon també a una *sigillata* itàlica, procedent de *Tarraco*, que presenta dissemblances generals en la seva composició respecte a la resta d'agrupacions de *sigillata* itàlica del dendrograma i que l'únic valor a destacar és el del MnO que és alt, per la qual cosa també forma part del grup de la distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. Aquest Ic no s'ha pogut associar amb cap GR conegut. El tercer Ic (TAR048) correspon a una *sigillata* indeterminada, procedent de *Tarraco*, que presenta valors bastant elevats en Ni i Cr i similars al primer Ic d'aquest grup que hem comentat. Per aquesta raó es troba situat a prop d'ell en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ cap a la dreta del gràfic entremig de la distribució que integra la majoria dels Ic de la mostra i els de la URCP **OR**. També destaquen els seus valors alts en Na_2O , el qual provoca la seva situació a la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, en MnO, per la qual cosa també forma part del grup de la distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, i, finalment, en Cu, un dels 3 més alts de la mostra que comporta la seva situació a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$. Aquest Ic no s'ha pogut associar amb cap GR conegut. El quart Ic (TAR062) és una *sigillata* indeterminada procedent de *Tarraco* amb un valor alt en Na_2O per la qual cosa forma part del grup de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. El seu valor alt en MnO el situa en el grup de distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. Aquest Ic no s'ha pogut associar amb cap GR conegut. A continuació hi ha un petit grup, **PRI3**, format per tres Ic, el primer dels quals es troba classificat com a *sigillata* itàlica i els altres dos com a *sigillates* indeterminades. Tots tres procedeixen de *Baetulo* i destaquen els seus valors alts en MnO, cosa que els situa també en el grup de distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. No s'ha pogut associar aquesta URCP amb cap GR conegut. El següent Ic (BDT079) correspon a una *sigillata* itàlica procedent de

Baetulo que presenta un valor molt alt en MnO i que, per tant, també forma part del grup de la distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. També presenta un valor alt en Ni formant part de la distribució que integra els valors dels Ic alts de la mostra en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. Aquest Ic també presenta un valor molt alt en Zn, que és el més alt de tota la mostra, i provoca la seva fusió lluny de la URCP **AP** amb la qual presenta similituds composicionals. L'últim Ic (TAR010) correspon a una *sigillata* itàlica procedent de *Tarraco* que presenta uns valors alts en MnO, formant així part del grup de la distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, en Ni, quedant agrupat en la distribució que engloba els Ic amb valors més alts de la mostra en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, i en Na_2O , situant-se en el grup que forma l'assimetria de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. Aquest Ic no s'ha pogut associar amb cap GR conegut. La següent URCP, seguint cap a la dreta del dendrograma, anomenada **LC**, és compatible amb la producció de *sigillata* de la zona del Laci-Campània, relacionada tradicionalment amb el possible taller de Puzzoli. Està composta per 13 individus, dels quals 11 s'havien classificat prèviament com a *sigillata* itàlica, 1 com a *sigillata* hispànica (BDT156) i 1 com a producció de Roig Corall (EMP038). Aquesta URCP presenta valors molt alts en MnO, integrant-se així en el grup de la distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, en Cu, formant així part de la distribució que acumula els Ic amb valors més alts de la mostra situada a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$ i en Ni, quedant integrada en la distribució que acumula els valors més alts dels Ic de la mostra en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. D'altra banda, els seus valors en K_2O són baixos i formen part de la distribució que agrupa valors baixos d'aquest component. Cal fer esment que un individu d'aquesta URCP (BDT120) presenta un valor més alt que la majoria en P_2O_5 , formant part del petit grup d'Ic de la mostra amb valors més alts que la majoria situats a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$. Les mostres d'aquest grup ja presenten tendència a agrupar-se en els gràfics bivariants on les trobem encerclades en color taronja, tot i que els seus límits se solapen amb l'agrupació encerclada en color blau que té a la seva esquerra en el diagrama $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ mentre que en el diagrama $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ es troba entremig de les agrupacions encerclades en blau i verd solapant-se clarament amb aquestes. La següent URCP anomenada **AP** presenta uns valors de Cu alts formant, conjuntament amb la URCP **LC** part de la distribució que acumula els Ic amb valors més alts de la mostra situada a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$. També presenta valors alts en MnO integrant-se així en el grup de la

distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. I, finalment, també cal destacar els seus valors alts en Ni formant, conjuntament amb la URCP **LC** part de la distribució que acumula els Ic amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. D'altra banda, presenta valors de mitjans a baixos en Ba, integrant la distribució dels Ic amb valors baixos de la mostra en l'histograma dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$. D'aquesta URCP cal destacar, d'una banda, els Ic BDT056, BDT058, BDT076 i BDT135 que presenten valors en Pb bastant més alts que la majoria, per la qual cosa es troben situats integrant el grup que es troba a l'extrem de l'assimetria de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$. I, d'una altra, l'Ic BDT119 que és un dels 2 Ic amb els valors de P_2O_5 més alts de tota la mostra, situant-se així a l'extrem dret de l'histograma dels $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$. Els Ic d'aquesta agrupació ja formen un grup en els gràfics bivariants on les trobem encerclades en blau, tot i que els seus límits se solapen lleugerament amb les agrupacions properes. Aquesta URCP **AP** és compatible quasi completament amb el taller de *terra sigillata* itàlica d'Arezzo. Inclou 107 individus procedents de *Baetulo*, *Emporiae* i *Tarraco*, dels quals 103 s'havien classificat prèviament com a *sigillata* itàlica i 4 com a *sigillata* sud-gal·lica (BDT105, BDT114, BDT147 i BDT151). Malgrat això, s'observa com algunes mostres s'afegeixen en aquest gran grup homogeni de manera marginal. Aquest fet i, com veurem més àmpliament en l'apartat corresponent a les *sigillates* itàliques, els problemes de solapament composicional que presenten els GR dels tallers d'Arezzo i Pisa, no es podia descartar la possibilitat que algunes peces poguessin pertànyer a aquest últim taller. Seguint el dendrograma, a la dreta d'aquesta última URCP, es troba un Ic (TAR056) que correspon a una *sigillata* indeterminada procedent de *Tarraco* que s'ajunta a una distància ultramètrica elevada amb un grup de 2 Ic que té a la seva dreta però amb els que no té relació. El seu valor en CaO es pot considerar baix per la qual cosa es troba situada cap a l'extrem de l'assimetria esquerra en l'histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$. El seu contingut en Na_2O s'ha de considerar alt, trobant-se així a la formació de l'assimetria de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. Presenta, a més, un valor alt en K_2O integrat en la distribució amb valors més alts de l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. Aquest Ic no s'ha pogut associar amb cap GR conegut. A continuació hi ha un petit grup de 2 Ic (BDT158 i TAR030), **TSH1**, que corresponen a *sigillata* hispànica, el primer procedent de *Baetulo* i el segon de *Tarraco*. Tots dos presenten semblances entre sí en la seva composició i importants dissemblances respecte la resta d'Ic de *sigillata* hispànica que componen la mostra. No s'ha pogut associar aquests Ic amb cap GR conegut. A continuació hi ha un grup de 2 Ic

(TAR051 i TAR071) que no tenen relació, la fusió dels quals es realitza a una distància ultramètrica molt elevada. Tots dos procedeixen de *Tarraco*; el primer es correspon amb una *sigillata* indeterminada mentre que el segon és una *sigillata* hispànica. De l'Ic TAR051 cal destacar el seu valor baix en MnO de manera que el trobem integrat en la distribució que acumula els valors més baixos en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. També observa un dels valors més alts en CaO de la mostra, cosa que el situa en l'extrem de l'assimetria de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$. Pel que fa a l'Ic TAR071, destaca també el seu valor baix en MnO trobant-se, per tant, també integrat en la distribució que acumula els valors més baixos en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$. Cal, també, assenyalar uns valors bastant alts en MgO, tal i com queda indicat per la seva posició formant un petit grup a la dreta de la distribució en l'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$, i en K_2O , formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. Per acabar, el seu valor en Cu és un dels dos valors més alts de la mostra amb la qual cosa el trobem just a l'extrem de la distribució en l'histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$. Cap d'aquests dos Ic ha pogut associar-se amb un GR conegut. El següent grup, **CDT**, està format per 3 Ic de *sigillata* hispànica que procedeixen del taller de la Bòbila d'Ermedàs. Destaquen els seus valors baixos en MgO, cosa que queda indicada per la seva situació en l'extrem esquerra de l'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$, i en K_2O , formant part de la distribució que integra els valors més baixos en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. En el diagrama bivariant $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ aquests Ic no formen un grup i es troben dispersos en el gràfic, mentre que en el diagrama bivariant $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ ja els trobem més junts, encerclats en color blau clar, tot i que no queden clarament separats de la resta d'Ic. A continuació s'observa una URCP, **MON2**, composta de 14 Ic corresponents a *sigillata* hispànica del taller de Montroig del Camp. Destaquen, principalment, els seus valors baixos en MnO, quedant agrupats en la distribució que acumula els valors més baixos en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, i molt baixos en MgO, situant-se així en l'extrem de l'assimetria de l'esquerra en l'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$. En els diagrames bivariants, els Ic d'aquest conjunt ja mostren una tendència a agrupar-se conjuntament amb els Ic del mateix taller que hem definit com a **MON1** i que es troben encerclats en color verd clar. Dins aquesta agrupació cal assenyalar, d'una banda, 3 Ic (MON008, MON021 i MON022) amb valors molt alts de Ba, situant-se entre els més alts de la mostra i formant, conjuntament amb els Ic corresponents als elements de forn també d'aquest taller, un petit grup a l'extrem dret de l'histograma dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$. D'una altra banda, 2 Ic

(MON003 i MON022) presenten valors alts de Pb, trobant-se així a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$. La següent URCP, anomenada **LG**, presenta valors alts en K_2O formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. D'altra banda presenta valors no gaire alts en Ba, integrant-se en la distribució que engloba els valors baixos dels Ic de la mostra en l'histograma dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$. En els diagrames bivariants, els Ic d'aquest conjunt ja mostren tendència a agrupar-se, trobant-se encerclats en color verd fosc, tot i que els seus límits no queden clarament definits, solapant-se amb les agrupacions properes. Dins aquest grup cal assenyalar l'Ic BDT036 que presenta el valor més alt en Pb de tota la mostra, amb la qual cosa el trobem situat a l'extrem dret de l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$. Aquesta URCP és compatible amb el taller de *terra sigillata* sud-gàl·lica de La Graufesenque i inclou 77 individus de *Baetulo*, *Emporiae* i *Tarraco*, dels quals 65 s'havien classificat prèviament com a *sigillata* sud-gàl·lica, 2 com a *sigillata* itàlica (BDT214 i TAR004⁹) i 10 com a producció pròpia del taller de la Bòbila d'Ermedàs (CDT001, CDT002, CDT003, CDT004, CDT005, CDT011, CDT006, CDT007, CDT009 i CDT011). La següent URCP, anomenada **TR2**, presenta valors baixos en MnO, formant part de la distribució que acumula els valors més baixos en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, i alts en K_2O formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. També presenta valors bastant alts en Ba, trobant-se integrada en la distribució que integra el valors alts en l'histograma dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$. En els diagrames bivariants, els Ic que formen aquest conjunt ja mostren tendència a agrupar-se trobant-se encerclats en color lila conjuntament, com ja hem comentat anteriorment, amb els de l'agrupació **TR1**. Alguns dels Ic que integren aquesta URCP presenten valors més alts que la majoria en Na_2O (BDT111, BDT155, TAR029 i TAR072) situant-se, per tant, integrats en el grup que es forma en l'extrem de l'assimetria de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. D'altres (BDT059, EMP025, EMP027 i TAR030) presenten valors alts en Pb, per la qual cosa es troben situats en l'extrem de l'assimetria de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$. Aquesta URCP és compatible amb el taller de *terra sigillata* hispànica de Tricio i inclou 73 individus de *Baetulo*, *Emporiae* i *Tarraco*, 69 classificats prèviament com a *sigillata* hispànica, 2 com a producció pròpia del taller de Montroig del Camp (MON001 i MON005), 1 com a producció pròpia del taller de la Bòbila d'Ermedàs (CDT013) i 1 com a producció indeterminada (TAR059). A la dreta d'aquesta agrupació es troba un Ic (TAR044) que es correspon amb una *sigillata* indeterminada procedent de *Tarraco*.

⁹ La classificació arqueològica prèvia de tots els individus que no són de Badalona és la realitzada pels arqueòlegs en els jaciments de procedència.

Presenta un valors alts en MnO formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$ i també en K_2O , formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. També observa valors alts en Ba, situant-se a la dreta de l'assimetria de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$, i en Cu, trobant-se per tant en l'extrem de l'assimetria de la distribució que presenta els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$. La següent URCP, anomenada **PRI1**, presenta un valors alts en MnO, formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, en MgO, per la qual cosa es trobava situada cap a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$, en K_2O , formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, i també en Ba, situada en l'assimetria dreta de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$. D'altra banda, presenta valors baixos en Ni, quedant integrada en la distribució que engloba els valors baixos en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$. En els diagrames bivariants, els Ic que formen aquest conjunt es troben dispersos en el gràfic, sense formar un grup clar. Aquesta URCP no ha pogut ser relacionada amb cap GR conegut. Inclou 4 individus tots ells procedents de *Baetulo* que classificàvem tradicionalment com a Prearetines i que en aquest treball hem englobat dins les produccions *a priori* indeterminades. A la dreta d'aquesta URCP trobem un Ic (EMP040) que es fusiona amb el grup que té a la dreta a una distància ultramètrica elevada i amb el que, en principi, no tindria relació. Correspon a una *sigillata* indeterminada procedent d'*Emporiae*. Presenta un valor alt en MnO, formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$ i valors molt baixos en MgO i K_2O , trobant-se, per tant, en el grup que hi ha a l'extrem de l'assimetria de l'esquerra en l'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ i formant part de la distribució que acumula els valors més baixos en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. A continuació trobem un altre Ic (BDT106) que també es fusiona amb el grup que té a la dreta a una distància elevada i amb el que tampoc no té relació. Es tracta d'una *sigillata* sud-gàl·lica procedent de *Baetulo* que no presenta valors destacables i que és compatible amb el taller de *sigillata* de Montans. La URCP que ve a continuació, anomenada **NB**, no presenta, en general, valors destacables a part d'uns contingut baixos en Ni, per la qual cosa se situa en la distribució que acumula els valors baixos en l'histograma dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ i mitjanament alts en MgO, trobant-se situats cap al mig en l'histograma dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$. Tot i així, alguns dels Ic que la componen presenten valors alts en P_2O_5 (BDT208), el més alt de tota la mostra i que trobem, per tant, situat a

l'extrem dret en l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$; en CaO (BDT209, BDT210, EMP035 i EMP044), situats així a l'extrem de l'assimetria de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$; en Na₂O (BDT208) formant part també de l'extrem de l'assimetria dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$; en Pb (EMP041) i en Cu (EMP032), formant part de l'assimetria de la dreta de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$. En el diagrama bivariant $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ els Ic d'aquest conjunt es troben situats en el centre del gràfic encerclats en color groc, tot i que no formen un grup compacte, mentre que en el diagrama $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$ es troben dispersos formant part d'altres agrupacions. Aquesta URCP podria estar relacionada amb les produccions de la zona narbonesa i inclou 19 individus. Engloba individus que, en el cas de *Baetulo*, classificàvem tradicionalment com a Prearetines i que en aquest treball hem englobat dins les produccions *a priori* indeterminades. En el cas dels individus procedents d'*Emporiae*, la seva classificació prèvia els englobava tots dins la producció Roig Corall. Pel que fa a l'únic individu procedent de *Tarraco*, no coneixem la classificació arqueològica prèvia, i per tant, nosaltres el vàrem classificar com a producció *a priori* indeterminada. Arribem al final del gràfic on trobem 2 Ic (TAR045 i TAR046) corresponents a *sigillata* indeterminada i procedents de *Tarraco* que no tenen relació entre ells i que es fusionen a una distància ultramètrica molt elevada. El primer presenta valors alts en MnO, formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, en K₂O, integrat també en la distribució que acumula els valors més elevats de la mostra en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, en Ba, essent un dels 2 més alts de tota la mostra i situat per tant a l'extrem dret en l'histograma dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$, en Pb, trobant-se en l'extrem de l'assimetria de la dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$, i en Cu, situat així en l'extrem de l'assimetria dreta de la distribució amb valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$. El segon Ic, per la seva banda, presenta valors alts en MnO, formant part de la distribució que acumula els valors més alts en l'histograma dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, en P₂O₅, integrat en el grup de 5 Ic amb valors més alts de tota la mostra que es troben a la dreta de l'histograma dels $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$ separats de la resta d'Ic, en Na₂O, situat a l'inici de l'assimetria dreta en l'histograma dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, i baixos en K₂O, sense ser dels més baixos, formant part de la distribució que acumula valors baixos en l'histograma dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. Cap d'aquests 2 Ic s'ha pogut associar amb un GR conegut.

Aquests resultats es poden contrastar amb l'Anàlisi de Components Principals (ACP) que ens permetrà observar la relació que guarden els grups amb els diversos components. Aquesta tècnica permet trobar les combinacions lineals dels components inicials que maximitzen la variabilitat en un nombre petit de components. Així, s'aconsegueix passar d'un nombre elevat de dimensions a un petit nombre de valors calculats com a combinacions d'aquestes concentracions. D'aquesta manera es poden realitzar gràfics com els bivariants emprats en la Figura 39, però que corresponguin a aquestes noves combinacions o components principals. Aquests gràfics sempre representen una variància major que qualsevol gràfic bivariant realitzat sobre les concentracions inicials. D'aquesta manera, en un únic gràfic es resumeix molta més informació, permetent observar millor l'estructura de grups existents en el conjunt d'individus que s'estudia. A més, és possible incloure en els mateixos gràfics la situació dels components inicials, és a dir dels elements químics. D'aquesta manera, és possible veure què és el que caracteritza les diferències i les similituds entre els distints individus i grups. A la taula 10 (Annex 6) es poden veure els coeficients de les quatre primeres components principals que expliquen el 78.07% de la variància. Els valors dels coeficients per a la primera component principal (C1), que explica el 38.32% de la variància, presenten l'atracció vers +C1 dels $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{Cr}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ i dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ principalment, en certa oposició amb els $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$, els $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, els $\ln(\text{Rb}/\text{SiO}_2)$ i els $\ln(\text{Zr}/\text{SiO}_2)$ principalment, atrets per -C1. Els coeficients de la segona component principal (C2), que explica el 17.17% de la variància, presenten l'atracció vers -C2 dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$ i dels $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ principalment, en certa oposició amb els $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, els $\ln(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)$, els $\ln(\text{Cr}/\text{SiO}_2)$, els $\ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$ i els $\ln(\text{Ga}/\text{SiO}_2)$ principalment, atrets per +C2. Els coeficients de la tercera component principal (C3), que explica el 14.85% de la variància, presenten l'atracció vers +C3 dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ i dels $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ i vers -C3 dels $\ln(\text{Ce}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{Rb}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ i dels $\ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$. Finalment, els coeficients de la quarta component principal (C4), que explica el 7.72% de la variància, presenten l'atracció vers +C4 dels $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{Nb}/\text{SiO}_2)$ i, en menor mesura, dels $\ln(\text{Y}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{Ga}/\text{SiO}_2)$, dels $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$. A les figures 40 i 41 es pot observar l'ACP realitzada amb el programa S-Plus (MathSoft, 1999), utilitzant la mateixa subcomposició que en el dendrograma, és a dir Fe_2O_3 (com a Fe total), Al_2O_3 , MnO, TiO_2 , MgO, CaO, Na_2O , K_2O , Ba, Rb, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Ni i Cr

transformats en logaritmes de raons emprant el SiO_2 com a divisor. La representació dels Ic en els eixos definits per la C1 i la C2 (Figura 41), que expliquen el 55.49% de la variància permet veure que els resultats són consistents amb els obtinguts fins ara. Així, la primera component principal és la responsable de la separació de les agrupacions **OR** (en vermell), **AP** (en blau) i **LC** (en taronja), atretes per +C1 indicant una major riquesa en les fases $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$ i $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$, en contraposició amb les agrupacions **MON1** i **MON2** (en verd clar) i **TR2** (en lila, en el centre del gràfic) atretes per -C1 presentant, especialment, una major pobresa en aquelles fases i una major riquesa en $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$. Per la seva banda, la segona component principal permet la discriminació clara dels grups **PA** (en rosa) i **TR1** (en lila, a tocar l'agrupació PA) fortament atrets per -C2 degut a la major riquesa en $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ que presenten aquestes agrupacions i també la discriminació del grup **LG** (en verd) atret clarament per +C2 presentant especialment una major riquesa en $\ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$ que la resta d'agrupacions. Pel que fa als Ic que hem definit com a *outliers* i també aquells que presentaven clares diferències amb aquestes agrupacions sense quedar clarament integrats en cap d'elles, la seva disposició queda confirmada per a la major part d'ells, quedant dispersos també en aquest diagrama bé aïllats, bé a prop de les agrupacions definides però sense integrar-se en cap d'elles. Centrant-nos ara en la figura 42, on en els eixos definits per la C1 i la C3 expliquen el 53.17% de la variància, s'observa com l'estructura dels grups definits es maté i com la influència de la tercera component principal permet, a més, la discriminació del grup **PRI2** (en marró) així com la millor discriminació del grup **NB** (en groc) fortament atrets per +C3, especialment el primer d'ells degut a la riquesa que presenta aquest grup en $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ i per $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ i $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$, en contraposició clara amb **PA** (en rosa) atret per -C3 mostrant una clara pobresa en aquestes dues fases. També és interessant observar com la influència dels $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$ i dels $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ en la tercera component principal provoca la inversió de la situació de les agrupacions **LG**, **TR1** i **TR2** que es troben ara a la meitat inferior dels diagrama clarament atrets per -C3 degut a la seva major riquesa en aquestes components. De la mateixa manera que en el diagrama anterior, els Ic definits com a *outliers* i aquells que presentaven clares diferències amb les agrupacions identificades, es mantenen també sense ajuntar-se amb cap agrupació.

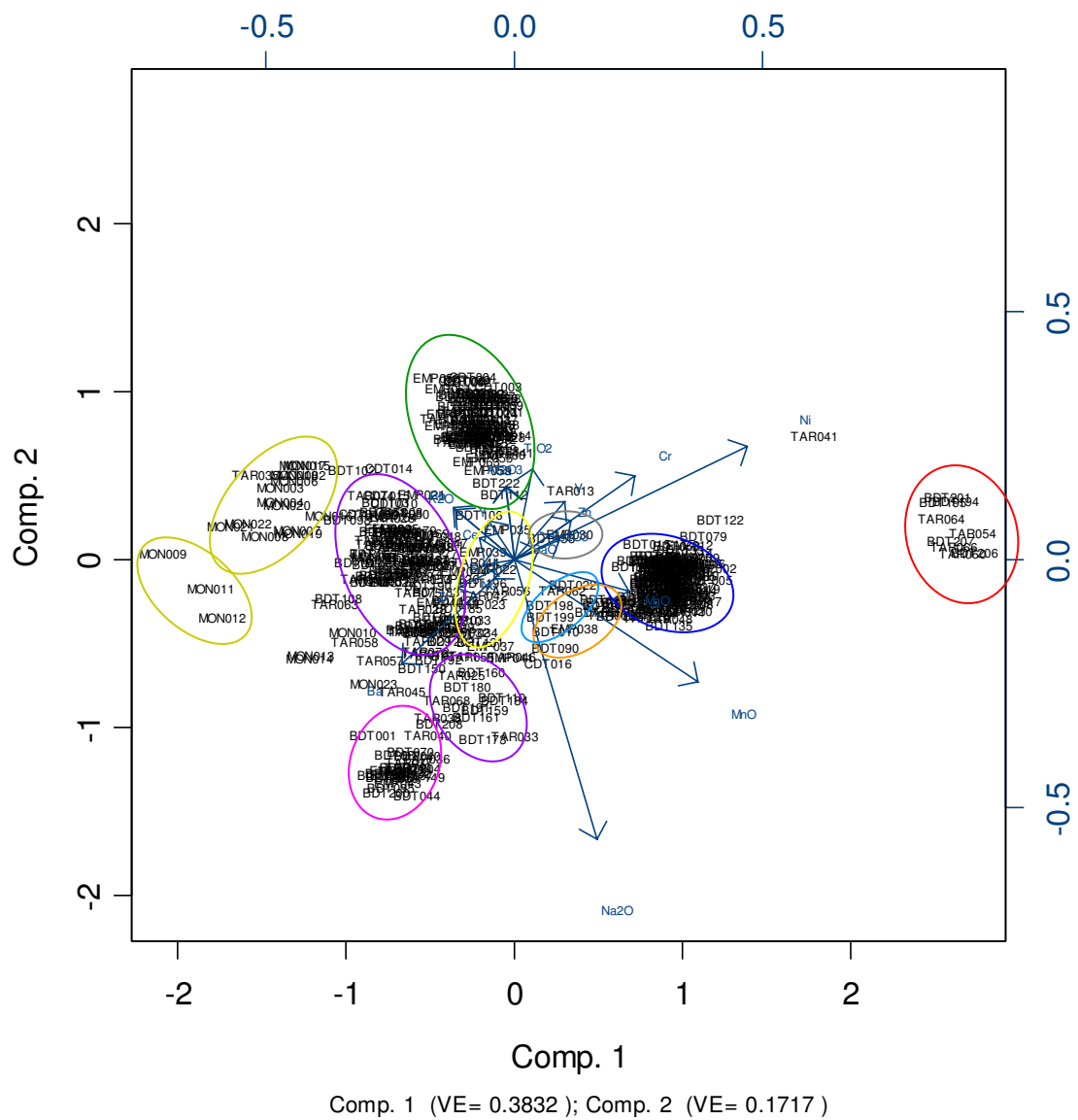


Figura 41. Gràfic bivariant de la primera component principal (Comp. 1), en absisses, i la segona (Comp. 2), en ordenades, que representen el 55.49% de la variància explicada. Les etiquetes dels components corresponen als components transformats en logaritmes de raons emprant el SiO₂ com a divisor. URCPs: vermell: OR, blau fosc: AP, taronja: LC, verd fosc: LG, verd clar: MON, rosa: PA, lila: TR, groc: NB, gris: TSH, marró: PRI2 i blau cel: PRI3.

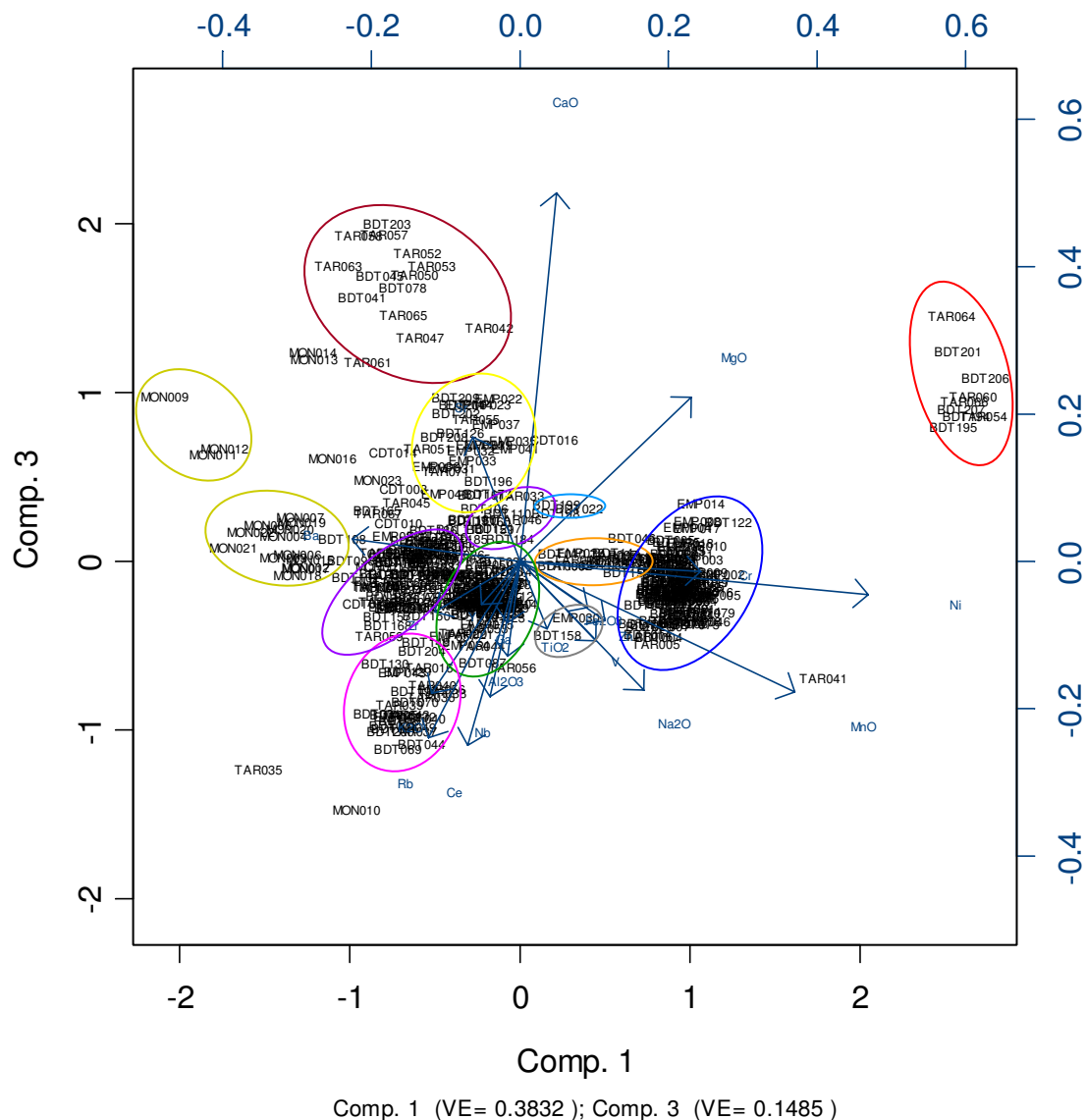


Figura 42. Gràfic bivariant de la primera component principal (Comp. 1), en absccises, i de la tercera (Comp. 3), en ordenades, que representen el 53.17% de la variància explicada. Las etiquetes dels components corresponen als components transformats en logaritmes de raons emprant el SiO₂ com a divisor. URCPS: vermell: OR, blau fosc: AP, taronja: LC, verd fosc: LG, verd clar: MON, rosa: PA, lila: TR, groc: NB, gris: TSH, marró: PRI2 i blau cel: PRI3.

Arribats a aquest punt, creiem que el treball estadístic sobre les dades composicionals provinents de l'anàlisi química ens permet definir clarament 15 agrupacions que reflecteixen una mostra poligenètica clara, discriminades principalment per les variables $\ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$, $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ i $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$, la majoria de les quals han pogut ser associades amb les seves zones de provenença:

- **OR:** associada amb la *terra sigillata* oriental A.

- **PA:** associada amb la *terra sigillata* de la badia de Nàpols Producció A
- **NB:** associada amb la *terra sigillata* de la zona narbonesa.
- **LC:** associada amb la *terra sigillata* de la zona del Laci-Campània, tradicionalment identificada amb taller de Puzzoli.
- **AP:** associada majoritàriament amb el taller de *terra sigillata* itàlica d'Arezzo, amb possibilitat que uns pocs Ic s'associïn amb el taller de *terra sigillata* itàlica de Pisa.
- **LG:** associada amb el taller de *terra sigillata* sud-gàl·lica de La Graufesenque.
- **CDT:** associada amb el taller de *terra sigillata* de la Bòbila d'Ermedàs.
- **MON1:** associada amb el taller de *terra sigillata* hispànica de Montroig del Camp.
- **MON2:** associada amb el taller de *terra sigillata* hispànica de Montroig del Camp.
- **TR1:** associada amb el taller de *terra sigillata* hispànica de Tricio, considerada tota ella com a *outlier* del taller de *terra sigillata* hispànica de Tricio.
- **TR2:** associada amb el taller de *terra sigillata* hispànica de Tricio.
- **TSH1:** no associada amb cap taller de *terra sigillata* conegut arqueomètricament
- **PRI1:** no associada amb cap taller de *terra sigillata* conegut arqueomètricament.
- **PRI2:** no associada amb cap taller de *terra sigillata* conegut arqueomètricament.
- **PRI3:** no associada amb cap taller de *terra sigillata* conegut arqueomètricament.

A més, cal dir que l'Ic BDT106 ha estat associat amb el taller de *terra sigillata* sud-gàl·lica de Montans. Els Ic MON010 i CDT015 s'han d'associar, en principi, amb el taller dels qual procedeixen. Tot i així el seu estudi individualitzat en els capítols corresponents a aquestes produccions ens permetrà la seva adscripció o no en aquests.

També ha estat possible identificar 3 Ic com a *outliers* d'alguna de les agrupacions esmentades:

- CDT016 del taller de la Bòbila d'Ermedàs.
- MON023 del taller de Montroig del Camp.
- BDT079, possible *outlier* del taller d'Arezzo. Aquest individu serà tractat específicament en el capítol dedicat a l'agrupació **AP**.

I, finalment, s'han identificat 17 individus que no es poden associar amb cap taller de *terra sigillata* conegut arqueomètricament: 11 corresponen al que hem definit com a *terra sigillata* indeterminada (TAR041, TAR047, BDT203, TAR045, TAR048, TAR056, TAR044, TAR046, TAR062, TAR051 i EMP021), 3 al que hem definit com a *terra sigillata* itàlica (TAR010, TAR013 i BDT122), 1 al que hem definit com a *terra sigillata* sud-gàl·lica (TAR016), i, finalment, 2 com a *terra sigillata* hispànica (TAR035 i TAR071).

