

DEFINIZIONE COMPOSIZIONALE DELLE “ARGILLE CERAMICHE” PRESENTI NELLA SICILIA NORD-OCCIDENTALE: INQUADRAMENTO GEOLOGICO E RICADUTE DI CARATTERE ARCHEOMETRICO

G. Montana ¹, A. Caruso ², A.T. Lavore ¹, A.M. Polito ¹ & A. Sulli ²

¹ Dipartimento di Chimica e Fisica della Terra (C.F.T.A.) – Università degli Studi di Palermo (gmontana@unipa.it)

² Dipartimento di Geologia e Geodesia - Università degli Studi di Palermo

RIASSUNTO: G. Montana, A. Caruso, A.T. Lavore, A.M. Polito & A. Sulli, *Definizione composizionale delle “argille ceramiche” presenti nella Sicilia Nord-Occidentale: inquadramento geologico e ricadute di carattere archeometrico*. (IT ISSN 0394-3356, 2007).

Il presente studio intende fornire un primo contributo alla caratterizzazione composizionale e tecnologica dei depositi argillosi ubicati nella Sicilia nord-occidentale, riferibili a ben precise unità stratigrafiche, per i quali è stato dimostrato, o è stato quantomeno ipotizzato, lo sfruttamento, nei secoli passati, come materia prima da impiegare nel processo di manifattura ceramica. Pertanto, le argille studiate sono state selezionate sulla base di evidenze geologiche, ma, al tempo stesso, anche archeologiche e etnografiche, ponendo un'attenzione maggiore su quei materiali che, anche grazie alle loro qualità specifiche, siano stati maggiormente apprezzati ed utilizzati nella tradizione ceramica locale. La caratterizzazione composizionale delle argille oggetto di studio è stata fatta con l'obiettivo di iniziare a costruire una banca dati che possa essere in un futuro prossimo funzionale e decisiva per l'identificazione dei cosiddetti “gruppi di riferimento” nei più importanti contesti archeologici presenti nell'area studiata, per cui è stata dimostrata (ritrovamento di fornaci e altre strutture connesse alla manifattura), ovvero ipotizzata la localizzazione di un centro produttivo.

Un certo numero di campioni rappresentativi (46) è stato prelevato dalle quattro formazioni contenenti argille, che affiorano nella Sicilia nord-occidentale considerabili almeno potenzialmente idonee alla manifattura ceramica: 1) Argille di Ficcarazzi (Pleistocene); 2) Formazione Terravecchia (Miocene superiore); 3) Flysch Numidico (Oligocene superiore - Miocene inferiore) 4) Argille Varicolori (Cretaceo superiore - Oligocene inferiore). Innanzitutto i sopraccitati materiali sono stati attentamente descritti dal punto di vista geologico e biostratigrafico, quindi sono state determinate, discusse e confrontate le caratteristiche tessiturali (distribuzione granulometrica), mineralogiche (analisi per diffrazione a raggi X) e chimiche (analisi per fluorescenza a raggi X). Inoltre, per due tipologie di materiale, per cui è già stato dimostrato l'utilizzo ceramico in importanti casi di studio di interesse archeologico e storico (Argille di Ficcarazzi e Formazione Terravecchia), è stato simulato in laboratorio un ciclo produttivo completo (impasto e cottura). Questo con l'obiettivo di determinare parametri specifici come il comportamento plastico, ritiro lineare e colore in seguito ad essiccamento e cottura, caratteristiche tessiturali e composizionali rilevabili dall'esame di sezioni sottili al microscopio polarizzatore. Tutti questi parametri possono, infatti, essere utilizzati per ricostruire il livello tecnico degli antichi cicli produttivi (eventuali trattamenti preliminari, procedure di lavorazione e condizioni di cottura) e per la determinazione di provenienza di reperti di dubbia attribuzione. Infine, con l'intento di avere una prima verifica di questo approccio, è stato effettuato un confronto petrografico e chimico tra le argille mioceniche e pleistoceniche, ossia le presunte materie prime, ed alcune classi di manufatti ceramici prodotti localmente in varie epoche, dall'età arcaica a quella classico ellenistica e persino nel periodo barocco. I risultati ottenuti sono accettabili ed incoraggiano il proseguimento della ricerca.

ABSTRACT: G. Montana, A. Caruso, A.T. Lavore, A.M. Polito & A. Sulli, *Geological background and compositional characterization of “ceramic clay” from North-Western Sicily: archaeometric feed-back*. (IT ISSN 0394-3356, 2007).

This paper deals with the compositional and technological characterization of clayey materials, belonging to specific stratigraphic units, which are suspected to have been exploited (in the past centuries) for the traditional ceramic manufacture in north-western Sicily. The studied clays were selected on the basis of geological, archaeological and ethnographic evidences testifying, in several cases, a long-established use for local ceramic manufacture. The compositional characterization of raw clays has been used to start off a data base which should be functional for the identification of “reference groups” in several archaeological contexts localized in the studied area which are considered to be production centres.

A number of representative samples (46) was collected from different clayey Formations cropping out in north-western Sicily: 1) Ficcarazzi Clays (Pleistocene); 2) Terravecchia Formation (Upper Miocene); 3) Flysch Numidico (Upper Oligocene - Lower Miocene) 4) Argille Varicolori (Upper Cretaceous - Lower Oligocene). In a first phase, these materials were carefully described from a geological and stratigraphic point of view. After that, textural (grain size distribution), mineralogical (XRD) and chemical (XRF) characteristics of the clay samples were carried out and discussed. Experimental mouldings and firings on two selected clay types from the above mentioned units, already documented to have been used as raw materials in several archaeological and historical important case studies, were also performed. This has been made in order to simulate a production cycle and to recognize some specific parameters such as plastic behaviour, linear shrinkage, colour and petrographical appearance in thin section under the polarizing microscope. These parameters can be directly used to infer ancient manufacture techniques and firing conditions as well as for provenance determination of doubtful attributed archaeological artefact. For testing out this approach an exemplificative compositional comparison between the Miocene and Pleistocene clays (the believed raw materials) and some ceramic class locally produced during Archaic and Classic-Hellenistic age or even in Baroque period has been made. Acceptable results have been obtained which encourage us to pursue this research.

Parole chiave: Sicilia, materie prime argillose, produzione ceramica, archeometria.

Keywords: Sicily, clayey raw materials, ceramic production, archaeometry, foraminifera.

1. OBIETTIVI ED APPROCCIO METODOLOGICO

La predisposizione geologica della Sicilia, molto ricca di terreni argillosi, ha certamente contribuito sin dalla più remota antichità allo sviluppo di una ben radicata tradizione ceramica; attività, questa, che risulta comprovata dal ritrovamento, in buona parte dei siti archeologici dell'isola, di importanti strutture produttive rappresentate da fornaci, vasche di decantazione, accumuli di materia prima, scarti di lavorazione.

Lo sviluppo della ricerca archeometrica in questi ultimi anni ha posto in chiara evidenza che lo studio petrografico e chimico dei materiali ceramici rinvenuti in un dato contesto territoriale può contribuire in modo determinante ad attestare con attendibilità le produzioni locali, distinguendole dalle importazioni e, conseguentemente, consentire di localizzare le vie di circolazione dei reperti ricavando notevoli ricadute in ambito archeologico ed, in particolare, nella ricostruzione storica e socio-economica delle antiche comunità (HUGHES, M.J., 1981; PEACOCK, 1982; FULFORD & PEACOCK, 1984; RICE, 1987; LINDAHL & STILBORG, 1995; STARK *et al.*, 2000). Ancora più recentemente si è incominciata a sviluppare una linea di ricerca che intende affiancare alle analisi dei reperti ceramici la caratterizzazione completa delle materie prime argillose presenti nello stesso territorio (KILIKOGLU *et al.*, 2002; ALAIMO & MONTANA 2003). Si ritiene infatti che il confronto tra manufatti ceramici e potenziali materie prime possa contribuire non poco a ricostruire con maggiore oggettività il livello tecnologico raggiunto dagli antichi cicli produttivi (eventuali trattamenti preliminari, procedure di lavorazione e condizioni di cottura), oltre a consentire e/o semplificare la determinazione di provenienza di reperti di dubbia attribuzione e la circolazione dei manufatti in contesti territoriali relativamente circoscritti in dati orizzonti cronologici.

Il presente studio si propone, innanzitutto, di definire preliminarmente le caratteristiche tessiturali e composizionali delle argille che affiorano nella Sicilia nord-occidentale, di potenziale interesse ai fini della produzione ceramica antica. Tali argille, in primo luogo, sono inquadrare litostratigraficamente e caratterizzate dal punto di vista biostratigrafico, per lo più utilizzando dati di letteratura, al fine di un eventuale futuro confronto con il contenuto fossilifero dei reperti ceramici.

In particolare, la ricerca intrapresa intende conseguire i seguenti obiettivi a breve e a medio termine:

- 1) Avviare l'acquisizione di dati che siano funzionali alla realizzazione di una vera e propria banca dati delle "argille ceramiche" locali, che possa consentire di definire gli aspetti tecnologici connessi all'attività di manifattura ceramica, differenziati per classe tipologica, destinazione d'uso dell'oggetto e per contesto cronologico.
- 2) Attestare i centri di manifattura nel territorio oggetto di studio (Sicilia nord-occidentale) ed individuare dei criteri oggettivi per distinguere i prodotti locali dalle importazioni attraverso il confronto tra le "potenziali" materie prime argillose e le varie classi di reperti ceramici provenienti da scavi archeologici o anche da complessi architettonici di interesse storico-artistico relativamente più recenti.

L'approccio metodologico e le tecniche analitiche utilizzate in questo studio si avvalgono dell'approccio teorico e delle conoscenze sperimentali recentemente

maturate nell'ambito di un vasto progetto internazionale¹, finalizzato allo studio archeometrico di determinate classi di ceramica archeologica e di alcune materie prime argillose utilizzate per la produzione in ambito mediterraneo (Italia, Spagna, Grecia).

Le materie prime da analizzare sono state individuate sulla base di accurate indagini preliminari sia a carattere prettamente geologico che di tipo etnografico (attraverso acquisizione di dati sul processo produttivo ceramico così come avveniva nei secoli passati) effettuate capillarmente nel territorio oggetto di interesse, considerando, al tempo stesso, la loro importanza ai fini degli studi archeologici ed archeometrici (attraverso la consultazione dei dati inerenti alle aree con maggiore densità di siti archeologici così come riportate nelle "Linee Guida del Piano Territoriale Paesistico Regionale" edite dalla Regione Siciliana nel 1999). I campioni rappresentativi delle formazioni argillose individuate sono stati prelevati in affioramento o, più raramente, da fronti di cava. Si è avuto cura di effettuare i prelievi quanto più possibile in prossimità degli antichi insediamenti ove si suppone che le stesse argille siano state impiegate, ovvero ad una distanza da essi ragionevole, tenendo in considerazione le difficoltà oggettive che aveva il trasporto di tali materiali nei secoli passati. Inoltre, la raccolta dei campioni è stata pianificata per cercare di mettere in evidenza eventuali *markers* composizionali tra formazioni affioranti nella stessa area ed anche la variabilità nell'ambito di una stessa formazione argillosa tra base e tetto dell'affioramento o in aree tra loro distanti (da pochi chilometri ad alcune decine). I *markers* composizionali sono rappresentati dai minerali e dai frammenti litici che caratterizzano la componente sabbiosa di ogni singola formazione argillosa, la cui natura ed abbondanza relativa si determina, fondamentalmente, mediante l'esame petrografico in sezione sottile di provini sperimentali cotti a varie temperature. Chiaramente, anche la composizione chimica "bulk", che, in genere, rispecchia molto fedelmente l'abbondanza relativa e la composizione mineralogica della frazione sabbiosa, fornisce criteri distintivi molto efficaci i quali, tuttavia, per una corretta interpretazione, spesso necessitano di una calibratura con i dati minero-petrografici. Inoltre, un supporto complementare assai importante (a volte decisivo) alla ricerca di caratteristiche distintive tra materie prime o tra manufatti ceramici con esse realizzati può essere ottenuto mediante la definizione accurata della microfauna calcarea (foraminiferi), specie in aree produttive dove si poteva attingere a più materie prime, poco differenziabili per via petro-chimica. Infatti, non così raramente come si potrebbe pensare, specie nei manufatti ceramici di grosse dimensioni (come ad esempio le anfore da trasporto), si trovano parti in cui la temperatura raggiunta

¹**GEOPRO** European TMR Network 1998-2001 (ERBFMRXCT980165) "Integrating geochemical and mineralogical techniques: a new approach to raw materials and archaeological ceramic provenance" (Coordinator: University of Sheffield UK; Other Participants: National Centre for Scientific Research "Demokritos" GR, Rheinische Friedrich Wilhelms Universität Bonn DE, Universitat de Barcelona ES, Università degli Studi di Palermo IT, The Nottingham Trent University UK).

e/o particolari condizioni di cottura hanno preservato in tutto o in parte i foraminiferi, che, pertanto, individuati nelle osservazioni in sezione sottile o al SEM, consentono il più delle volte di circoscrivere cronostatigraficamente l'argilla usata quale materia prima (QUINN *et al.*, 1998; 1999 a; 1999 b).

2. CAMPIONAMENTO E TECNICHE DI ANALISI

Sulla base dei criteri sopra descritti sono stati prelevati 46 campioni di argilla, ritenuti rappresentativi delle materie prime argillose affioranti nella Sicilia nord-occidentale, potenzialmente utilizzate per la manifattura ceramica a partire dalla preistoria sino al secolo scorso. Questi campioni sono riconducibili a quattro Formazioni: Argille di Ficarazzi (Pleistocene inferiore-medio), argille della Formazione Terravecchia (Tortoniano superiore-Messiniano inferiore), argille del Flysch Numidico (Oligocene superiore-Langhiano) e Argille Varicolori (Cretaceo-Oligocene inferiore). Le argille campionate sono state tutte confrontate in termini di distribuzione granulometrica, di composizione mineralogica e composizione chimica. Inoltre, limitatamente alle argille mioceniche (Formazione Terravecchia) e a quelle pleistoceniche (Argille di Ficarazzi), che si ritiene abbiano avuto un utilizzo più rilevante in termini sia qualitativi che quantitativi, è stato simulato in laboratorio un ciclo completo di lavorazione artigianale. Negli impasti sperimentali sono state determinate alcune caratteristiche tecnologiche (plasticità, ritiro lineare, colore) prima e dopo i cicli di cottura effettuati in atmosfera ossidante ed a varie temperature. Inoltre sono state definite anche le caratteristiche petrografiche desunte dall'esame al microscopio polarizzatore delle sezioni sottili dei provini cotti a 300 ed a 950°C, al fine di rendere il confronto maggiormente sistematico ed omogeneo.

Oltre la metà delle argille analizzate appartiene alla Formazione Terravecchia (27 campioni). Questa scelta è stata indotta dall'estensione degli affioramenti di questa Formazione nell'area in esame e, soprattutto, dalle numerose testimonianze ricavate dalla ricerca etnografica circa l'uso secolare che è stato fatto di queste argille nella manifattura ceramica locale (soprattutto nell'area compresa tra Termini Imerese e Collesano da cui proviene il maggior numero di campioni). Di contro, i campioni rappresentativi delle argille di Ficarazzi sono in numero decisamente inferiore (4). Questa limitatezza nei prelievi è dipesa dalla odierna oggettiva rarità degli affioramenti. Infatti, gli affioramenti il cui sfruttamento nei secoli passati è ampiamente documentato (CIPOLLA, 1931) sono stati totalmente assorbiti dalla incontrollata espansione edilizia di Palermo e dei piccoli centri abitati limitrofi avvenuta nell'ultimo trentennio. Anche il numero dei campioni prelevati dal Flysch Numidico (8) e dalle Argille Varicolori (7) è più basso rispetto alla Formazione Terravecchia, tuttavia, in questo caso, la scelta di limitare momentaneamente i prelievi è stata fatta intenzionalmente. Infatti, per questi materiali non è stato ancora dimostrato, nel territorio in oggetto, un utilizzo per la produzione di forme vascolari e/o altri manufatti di qualità medio-alta; semmai, al contrario, un impiego sporadico per la manifattura di laterizi comuni (mattoni da costruzione). Pertanto sono da considerare di rilevanza

minore in termini di ricaduta storico-artistica e pressoché nulla in termini di ricaduta archeologica.

L'analisi granulometrica dei materiali argillosi è stata realizzata per via umida applicando la legge di Stokes, dopo averli essiccati (a temperatura ambiente), quartati e decoesinati. Essa ha permesso di ottenere, per ogni campione, la percentuale in peso delle frazioni dimensionali principali: sabbia ($2 \div 0.06$ mm), silt ($0.06 \div 0.002$ mm) ed argilla (granuli con diametro inferiore a 0.002 mm).

La composizione mineralogica è stata indagata attraverso analisi per diffrattometria a raggi X (XRD) mediante un diffrattometro Philips X'pert. Le riprese diffrattometriche sul campione totale sono state effettuate su preparati, preventivamente essiccati e macinati in un mortaio di agata, disorientati per caricamento laterale. Sono state applicate le seguenti condizioni operative: intervallo angolare $2^\circ \div 60^\circ 2\theta$; velocità del goniometro $2^\circ 2\theta / \text{min}$ (step size 0.020; time per step 0.50; scan speed 0.04; detector reference slit 0.2 mm); radiazione $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA), monocromatore a grafite. Le stime di abbondanza relativa delle fasi mineralogiche individuate sono state effettuate in base all'intensità dei picchi, a loro volta determinate in base alle aree dei riflessi specifici e moltiplicate per i relativi fattori di correzione, in accordo a LAVIANO (1987). Il riconoscimento e la stima semiquantitativa delle abbondanze dei minerali argillosi (caolinite, illite, clorite e smectite) è stata effettuata mediante riprese diffrattometriche eseguite su preparati isorientati. Una sospensione acquosa della frazione inferiore a 0.002 mm è stata omoionizzata con 6g di $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per 500 ml in bagno ad ultrasuoni e successivamente centrifugata a 4000 rpm (per 15 minuti). Il campione è stato quindi depositato mediante pipetta su supporti in vetro e in refrattario, e lasciato essiccare. Esso è stato successivamente esposto ai vapori di glicole etilenico (in stufa a 60°C per due ore) e a vari trattamenti termici (180°C e 600 °C), quindi sottoposto ai raggi X. Per le analisi è stato utilizzato un diffrattometro Philips X'pert, radiazione $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA), monocromatore a grafite, indagando un intervallo angolare compreso tra 2° e $30^\circ 2\theta$, velocità del goniometro $1^\circ 2\theta / \text{min}$ (step size 0.010; time per step 0.50; scan speed 0.02; detector reference slit 0.2 mm). Sugli spettri così ottenuti, allo scopo di effettuare una stima semiquantitativa delle abbondanze relative dei soli minerali argillosi (espressi come percentuali di illite, smectite, caolinite e clorite) sono state misurate le aree di riflessi specifici, successivamente trasformate in percentuali di abbondanza attraverso appropriati fattori di correzione e formule (metodo di SHAW *et al.*, 1971 modificato da Laviano, 1987).

L'analisi chimica, effettuata mediante spettrometria dei raggi di fluorescenza (XRF, spettrometro Philips PW 1400), ha permesso di ricavare le concentrazioni degli elementi maggiori (Si, Ti, Al, P, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K) espressi in termini della percentuale in peso degli ossidi costituenti normalizzati rispetto alla perdita per calcinazione (LOI) e, per la grande maggioranza dei campioni, anche degli elementi in traccia (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba, La, Ce) espressi in termini di parti per milione (ppm). Una descrizione dettagliata delle procedure adottate, che sono state specificamente standardizzate per l'analisi di ceramica e di materie prime argillose, è riportata in una recente pubblicazione

(HEIN *et al.*, 2002). I risultati dell'analisi chimica sono stati elaborati anche con metodi di statistica multivariata (analisi discriminante) allo scopo di verificare quantitativamente la consistenza e la significatività dei "gruppi chimici" dandone opportuna rappresentazione grafica in uno spazio bidimensionale (BUXEDA, 1999).

Inoltre, come già accennato, è stata effettuata una simulazione sperimentale di un ciclo di produzione limitatamente ai materiali della Formazione Terravecchia ed alle Argille di Ficarazzi. Sugli impasti sperimentali sono stati calcolati gli indici di plasticità e liquidità facendo riferimento alla normativa italiana CNR-UNI 10014. Con l'argilla allo stato plastico sono stati modellati dei provini parallelepipedi (con dimensioni pari a circa 40x20x8 mm), sottoposti, dopo essere stati essiccati a 100 °C, a sequenze di cottura in muffola (atmosfera ossidante) a diverse temperature (300 °C e 950 °C con permanenza alla temperatura di picco sempre pari a 3 ore) per la determinazione del ritiro lineare in cottura (RLC) e la produzione di sezioni sottili da descrivere al microscopio polarizzatore (Leica LSP equipaggiato con fotocamera digitale Leica DC200 interfacciata ad un PC).

3. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E CARATTERIZZAZIONE STRATIGRAFICA DELLE ARGILLE STUDIATE

Nel territorio siciliano gli affioramenti argillosi sono piuttosto diffusi e conferiscono un aspetto prevalentemente collinare a gran parte dell'Isola. In Sicilia le unità litostratigrafiche che sono costituite totalmente o in parte da depositi argillosi abbracciano praticamente tutto l'intervallo temporale nel quale si sviluppano le successioni sedimentarie siciliane, che va dal Trias superiore (con le argille della Fm. Mufara) all'Olocene.

Di seguito viene effettuato un inquadramento geologico delle potenziali fonti di materie prime argillose utilizzabili per la produzione ceramica che affiorano nella Sicilia nord-occidentale. In Figura 1 sono riportati gli schemi crono-bio-litostratigrafici in cui si collocano le unità campionate: Argille di Ficarazzi (Fig. 1a), Formazione Terravecchia (Fig. 1b), Flysch Numidico ed Argille Varicolori (Fig. 1c).

3.1 Argille di Ficarazzi

L'area di affioramento di tale formazione è collocata nel settore costiero a SE di Palermo. Il campionamento delle Argille di Ficarazzi è stato effettuato in C.da Olivella, nelle immediate vicinanze del sito archeologico di Solunto (prima insediamento fenicio-punico e poi romano), a Ficarazzi presso la foce dell'Eleuterio e in C.da Acqua dei Corsari a Palermo.

Le Argille di Ficarazzi (SEGUENZA, 1873; BRUGNONE, 1877) sono argille sabbiose, silt e sabbie fini, di colore azzurro-grigio se inalterate, con rare intercalazioni di calcisiltiti e calcareniti. Questi depositi vengono datati al Siciliano (RUGGERI, 1979). I dati provenienti dal sondaggio a carotaggio continuo Ficarazzi 1 hanno permesso di definire nel dettaglio la biostratigrafia delle argille del Siciliano (RUGGERI & SPROVIERI, 1977; DI STEFANO & RIO, 1981; BUCCHERI, 1984). Lo spessore è di qualche decina di metri con un massimo, rinvenuto in perforazione, di circa 80 metri. Nel sottosuolo essa si estende quasi uniformemente nel settore meridionale

ed orientale della Piana di Palermo. La macrofauna ad ospiti nordici della parte sommitale di queste argille è data dai molluschi *Arctica islandica*, *Mya truncata*, *Panopea norvegica*, *Buccinum undatum*. L'associazione a foraminiferi è generalmente ben diversificata ed in un buono stato di conservazione, anche se in molti livelli è meno ricca dal punto di vista fossilifero con aumento delle concentrazioni di granuli detritici di natura silicatica come quarzo monocristallino, selce e feldspati. I foraminiferi bentonici sono nettamente dominanti con rapporto P/B compreso tra 5÷15%, valore tipico della zona di circoalitorale superiore (80÷100 m di profondità). L'associazione a foraminiferi planctonici è caratterizzata dalla presenza di *Globorotalia inflata*, *Globorotalia truncatulinoides excelsa*, *Globigerinoides ruber*, *Globigerina bulloides*, *Neogloboquadrina pachyderma*, *Turborotalita quinqueloba*, *Globigerinita glutinata*. Tra i foraminiferi bentonici sono frequenti *Uvigerina peregrina*, *Bolivina dilatata*, *Melonis padanum*, *Hyalinea baltica*. Quest'ultima specie insieme a *Globorotalia truncatulinoides excelsa* permettono di "datare" questi sedimenti attribuendoli all'intervallo Siciliano.

3.2 Argille della formazione Terravecchia

L'area di affioramento di questa formazione si estende nella Sicilia centrale ed occidentale.

Il nostro campionamento ha interessato le località del Vallone Garbinogara nel comune di Termini Imerese (nei pressi dell'importante sito archeologico di Himeria); nel territorio comunale di Castellana Sicula in C.da Ponte e C.da Donalegge (nei pressi del sito archeologico di Muratore); Polizzi Generosa in C.da Guglia.

La Formazione Terravecchia (Tortoniano superiore-Messiniano inferiore), istituita da Schmidt di FRIEDBERG (1964; 1965), è costituita da una successione prevalentemente terrigena; comprende depositi terrigeni e terrigeno-carbonatici con differenti granulometrie che permettono di separare la formazione in unità di rango inferiore. La formazione comprende dal basso verso l'alto: 1) conglomerati rossi e giallastri ad elementi carbonatici, arenacei e litici di granulometria variabile, con matrice sabbiosa e sabbie quarzose con intercalazioni di conglomerati, con spessori massimi di 150 m; 2) sabbie ed arenarie quarzose di colore grigio-giallastro che si interdigitano, verso l'alto, con 3) argille, siltiti argillose e argille sabbiose (250 m di spessore), con abbondanti clasti di taglia arenitica, in cui il quarzo è in genere dominante con mica e feldspato comuni. La formazione Terravecchia affiora estesamente anche nella Sicilia centrale e centro-meridionale (nel cosiddetto Bacino di Caltanissetta). La formazione presenta spessori variabili compresi tra alcune centinaia di metri e quasi 2000 m. L'attribuzione stratigrafica dei campioni di questa formazione è spesso problematica. Rari sono infatti i livelli contenenti una associazione significativa a plancton calcareo. Spesso si tratta infatti di depositi di mare basso (ambiente deltizio), con abbondanti foraminiferi bentonici e abbondante contenuto clastico.

L'associazione a foraminiferi è qualitativamente mediocre o scarsa, caratterizzata da preservazione dei gusci da discreta a pessima, con cattiva preservazione. Frequenti sono i foraminiferi rimaneggiati di sedimenti più antichi. L'associazione a foraminiferi planctonici in posto anche se scarsa è tipica delle biozone a

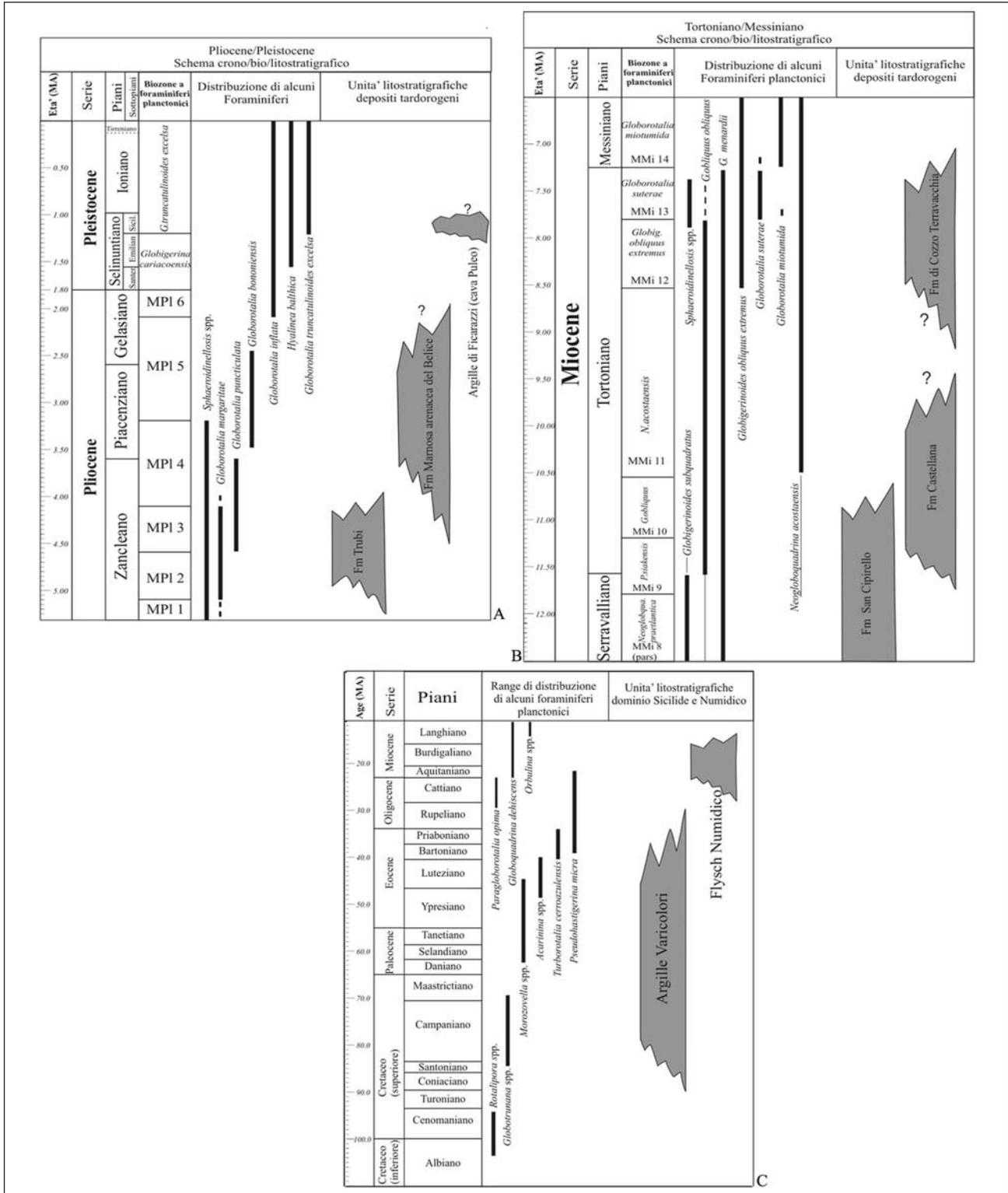


Fig. 1 - (A) Schema crono-bio-litostratigrafico del Pliocene/Pleistocene; per le biozone a foraminiferi platonici sono stati utilizzati gli schemi proposti da CITA & GARTNER (1973) emendati da SPROVIERI (1993). (B) Schema crono-bio-litostratigrafico dell'intervallo compreso tra la parte alta del Serravalliano e la parte bassa del Messiniano; per le biozone a foraminiferi platonici sono stati utilizzati gli schemi proposti da SPROVIERI et al. (1996; 2002). (C) Schema esemplificativo crono-bio-litostratigrafico dell'intervallo compreso tra la parte del Cretaceo inferiore e il Langhiano. Per i dati sulle comparse e scomparse dei foraminiferi platonici sono stati utilizzati gli schemi proposti da BOLLI & SOUNDERS (1985).

(A) Litho-bio-chronostratigraphic sketch of the Plio-Pleistocene time interval; for the planktonic foraminifera biozone the schemes proposed in Cita & Gartner (1973) and modified by SPROVIERI (1993) have been used. (B) Litho-bio-chronostratigraphic sketch for the late Serravallian-early Messinian time interval; the schemes proposed by SPROVIERI et al. (1996; 2002), have been used for the planktonic foraminifera biozone. (C) Simplified litho-bio-chronostratigraphic sketch of the early Cretaceous-Langhian time interval. For occurrences and disappearances of planktonic foraminifera schemes proposed by BOLLI & SOUNDERS (1985) have been used.

Globigerinoides obliquus extremis, *Globorotalia suterae* e *Globorotalia conomiozea* che secondo lo schema biostratigrafico proposto da Sprovieri et al., (1996), ricoprono la parte medio-alta del Tortoniano e la parte bassa del Messiniano. Nell'associazione sono frequenti *Orbulina universa*, *Neogloboquadrina acostaensis*, *Globorotalia menardii*. I foraminiferi bentonici sono dominanti rispetto ai planctonici con un rapporto P/B che oscilla tra 10÷30% in cui *Ammonia beccarii*, *Ammonia punctatogranosa* sono dominanti seguiti, in percentuale di frequenza da *Florilus boueanum* e *Elphidium crispum*.

3.3 Argille del flysch numidico

In totale sono stati prelevati 8 campioni. Le località di campionamento sono ubicate nei territori comunali di Termini Imerese (3 campioni) e Caccamo (3 campioni), in punti più o meno prossimi al sito greco-coloniale di Himera e nel territorio di Isnello (2 campioni).

Al Flysch Numidico (Oligocene superiore-Miocene inferiore) appartengono le successioni clastico-terrigene, per lo più torbiditiche, che costituiscono le coperture, in gran parte scollate dal loro originario substrato mesozoico-terziario, dei domini Imerese e Panormide e di domini più interni (Sicilidi). Affiora estesamente in tutta la Sicilia centro-settentrionale, ma si riconosce in lembi, con tipologie in parte differenti, anche nella Sicilia occidentale (CATALANO & D'ARGENIO, 1982; CATALANO et al., 2000; 2002) e centro-meridionale. In sottosuolo raggiunge gli spessori più elevati, per imbricazioni tettoniche, nella Sicilia centro-orientale (BIANCHI et al., 1989; BELLO et al., 2000). Su base lito e biostratigrafica si possono distinguere tre unità litostratigrafiche (CATALANO et al., 2005): Formazione di Portella Colla (Oligocene superiore-Aquitano), Formazione Geraci Siculo (Aquitano-Burdigaliano) e Formazione Tavernola (Burdigaliano-Langhiano), generalmente eteropiche tra di loro. La Formazione Portella Colla è costituita da argilliti di colore bruno o color tabacco, talora mangesifere, a cui si intercalano strati centimetrici di siltiti ed arenarie fini, e talora, livelli di megabrecce carbonatiche. Nella parte inferiore sono presenti lenti bioclastiche con macroforaminiferi (Nummuliti). Lo spessore è di circa 500 m. La Formazione Geraci Siculo è rappresentata da potenti banchi di quarzareniti con intercalazioni argillitiche. La Formazione Tavernola (MARCHETTI, 1956) è costituita da marne e argilliti grigio-verdi o biancastre, intercalate a livelli arenacei quarzosi e ricchi di granuli glauconitici, con una maggiore percentuale della componente carbonatica rispetto agli altri litotipi. Lo spessore supera i 200 m. Questi depositi sono stati descritti nei Monti Nebrodi (ACCORDI, 1958; COLACICCHI, 1958), nelle Madonie (OGNIBEN, 1960; BROQUET, 1968) e nei Monti di Palermo (CAFLISCH, 1966). Il contenuto paleontologico degli intervalli marnoso-argillosi è dato da radiolari, spicole di spugna, foraminiferi planctonici e bentonici, rari nanofossili calcarei. L'associazione della Fm di Portella Colla è essenzialmente dominata da foraminiferi bentonici agglutinanti tra cui *Ammodiscus* e *Glomospira*, che meglio si adattano ai sedimenti torbiditici. L'associazione della Formazione Tavernola è caratterizzata dalla discreta presenza di foraminiferi planctonici che permettono una buona datazione stratigrafica di questi sedimenti. Nella porzione inferiore la preservazione dei gusci dei forami-

niferi è generalmente cattiva mentre l'associazione è dominata dalla presenza di *Globorotalia opima nana*, *Cataspidrax dissimilis*, *Globoquadrina dehiscens* che indicano un'età riferibile all'Aquitano (IACCARINO, 1985). I sedimenti più abbondanti sono però rappresentati da quelli del Burdigaliano inferiore con rari individui di *Globigerinoides altiapertura*, *Neogloboquadrina praecontinosa*, *Cataspidrax dissimilis* (biozona *Cataspidrax dissimilis*, (IACCARINO, 1985), inoltre sono abbondanti gli individui di *Paragloborotalia acrostoma* nei livelli del Burdigaliano. La porzione più alta di questi sedimenti è caratterizzata dalla presenza di *Globigerinoides trilobus* (biozona a *Globigerinoides trilobus*) che indica il Burdigaliano superiore (IACCARINO, 1985). In rari campioni della Formazione Tavernola si ritrova *Praeorbulina glomerosa*, la cui presenza permette di attribuire i sedimenti al Langhiano inferiore (biozona *Praeorbulina glomerosa*).

3.4 Argille varicolori

Le località sottoposte a campionamento sono ubicate a C.da Pantaleo (Castellana Sicula), C.da Torre (Polizzi Generosa) ed a C.da Cozzo del Drago (Himera), tutte nelle immediate vicinanze di importanti e documentati centri di produzione ceramica (Polizzi) o di insediamenti di età arcaica e/o romana (Himera e Castellana Sicula).

Le Argille Varicolori (Cretaceo superiore-Oligocene inferiore) sono costituite da argille e marne varicolori rosso-verdastre con intercalazioni centimetriche di livelli silicizzati verdi, fortemente scagliettate e tettonizzate. Questi depositi afferiscono al dominio paleogeografico Sicilide (Ogniben 1960), che si sviluppava presumibilmente su un originario basamento cristallino di tipo oceanico, dal quale attualmente risulta totalmente scollato. Gli eventi deformativi che portarono alla messa in posto dell'edificio tettonico siciliano coinvolsero per prime proprio le unità Sicilide (Miocene inferiore-medio), che si trovano nelle posizioni più elevate della pila tettonica. Questi terreni, conosciuti anche con il nome di Argille Scagliose, sono diffusi nei settori orientali della Sicilia, ma affiorano estesamente anche nella Sicilia centro-occidentale e in lembi inglobati all'interno dell'edificio tettonico nella Sicilia centro-meridionale. In affioramento le Argille Varicolori sono spesso associate, con rapporti tettonici complessi, alle unità del Flysch Numidico.

Il contenuto micropaleontologico è mediamente caratterizzato dalla presenza di numerose specie di foraminiferi bentonici e planctonici che dal punto di vista stratigrafico ricoprono un intervallo che va dal Cretaceo superiore sino all'Oligocene inferiore. In alcuni particolari livelli del Cretaceo superiore e dell'Oligocene inferiore sono presenti anche abbondanti radiolari. Nelle Argille Varicolori, a causa della forte tettonizzazione che hanno subito, è molto difficile ricostruire una stratigrafia continua che ricopra il Cretaceo superiore-Oligocene inferiore ed infatti l'intervallo stratigrafico appare spesso lacunoso. In particolare nella parte stratigraficamente più antica del Cretaceo superiore le associazioni sono costituite da differenti specie di *Marginotruncana Globotruncanita stuarti*, *Rosita contusa*, *Abatomphalus mayeroensis* che indicano la parte alta del Cretaceo. È molto difficile, invece, riconoscere o ritrovare l'intervallo stratigrafico del Paleocene, mentre sono presenti varie

specie dell'Eocene dell'inferiore-superiore tra cui, *Morozovella aragonensis*, *Morozovella formosa*, *Truncarotaloides rorhi*, *Acarinina bulbrooki*, *Turborotalia cerroazulensis*. L'Oligocene inferiore è caratterizzato dalla presenza di *Pseudohastigerina micra* e *Cassigerinella chipolensis* che permettono di riconoscere l'omonima biozona (IACCARINO, 1985).

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Caratteristiche granulometriche

Le materie prime ceramiche oggetto di studio sono state sottoposte ad analisi granulometrica, a fini classificativi, seguendo la procedura precedentemente descritta. I risultati analitici, una volta proiettati nel diagramma ternario di SHEPARD (1954) consentono di mettere in evidenza alcune interessanti differenze che, a loro volta, possono essere poste in relazione con la maggiore o minore diffusione avuta da tali materiali nella manifattura ceramica tradizionale del territorio in esame (Fig. 2).

Come si può osservare in Figura 2, innanzitutto, anche nell'ambito delle singole formazioni argillose esiste una dispersione più o meno marcata dei contenuti relativi di sabbia, silt e argilla tra i differenti punti di prelievo. I campioni rappresentativi delle Argille di Ficarazzi accoppiano una certa variabilità nell'abbondanza della frazione sabbiosa, che è generalmente alta, ad oscillazioni non trascurabili nel rapporto tra le due componenti fini (silt e argilla). I campioni prelevati dalla Formazione Terravecchia non formano un gruppo particolarmente omogeneo anche se, in grande prevalenza, sono classificabili come silt argillosi. La variabilità nella distribuzione granulometrica di queste argille sembra essere condizionata soprattutto dalle abbondanze relative del silt e della sabbia. Da notare, in ogni caso, che la dimensione dei granuli sabbiosi in queste argille ricade prevalentemente nell'ambito della sabbia molto fine ($0.06 \div 0.125$ mm); raramente si hanno granuli con dimensioni maggiori di 0.2 mm. Le argille del Flysch Numidico risultano essere caratterizzate da contenuti in sabbia sufficientemente costanti, per lo più prossimi o inferiori al 10% (in peso) e da proporzioni maggiormente variabili di particelle afferenti alle classi dimensionali fini, distribuendosi nei campi dei silt argillosi e delle argille siltose. Le Argille Varicolori, rispetto alle altre tipologie analizzate, possiedono certamente la maggiore omogeneità granulometrica, risultando collocate, di conseguenza, in un intorno abbastanza circoscritto del diagramma triangolare (campo delle argille siltose). In tutti i campioni rappresentativi di questa formazione, si registra una netta predominanza delle frazioni granulometriche più fini (il tenore medio in particelle inferiori a 2 μ m risulta essere intorno al 55%, quindi leggermente prevalente sul silt) ed un contenuto di sabbia generalmente basso, più o meno inferiore al 10%.

In definitiva, tra i materiali analizzati, sono le argille della Formazione Terravecchia quelle che, tra tutte, possiedono le caratteristiche granulometriche più vicine

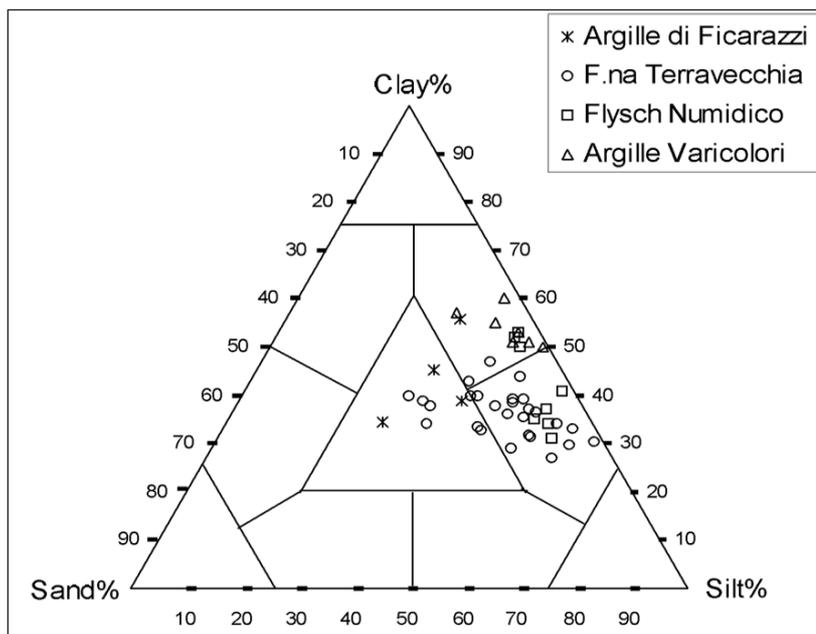


Fig. 2 - Classificazione delle materie prime argillose della Sicilia nord-occidentale mediante il diagramma ternario di Shepard.

Classification of clayey raw materials from north-western Sicily according the Shepard's ternary diagram.

ad un materiale argilloso effettivamente idoneo ad essere utilizzato come materia prima per la manifattura ceramica. Infatti, esse hanno un rapporto equilibrato tra le componenti più fini (argilla e silt) che, associato ad un moderato contenuto in scheletro sabbioso fine e molto fine (anche se non particolarmente costante), le rende ipoteticamente utilizzabili tal quali, senza dover ricorrere a trattamenti preliminari più o meno complessi (setacciatura, decantazione, dimagrimento).

4.2 Composizione mineralogica

L'analisi mineralogica dei campioni di argilla mediante diffrattometria a raggi X (XRD) ha consentito di evidenziare qualità altrettanto significative che contribuiscono a valutare la maggiore o minore idoneità dei singoli materiali ai fini della produzione ceramica.

In Tabella 1, per ognuna delle quattro formazioni oggetto di studio, è riportata una stima semiquantitativa mediata delle abbondanze relative delle fasi mineralogiche rilevate dall'analisi del *tout-venant*. Il quarzo risulta essere sempre la fase mineralogica predominante, indipendentemente dalla distribuzione granulometrica del sedimento. Per quanto riguarda la calcite, mentre nelle Argille di Ficarazzi e nella Formazione Terravecchia questo minerale è abbondante o comune con un'abbondanza relativa verosimilmente proporzionale al contenuto di microfauna fossile dei campioni, nel caso delle Argille Varicolori mostra un'ampia variazione. Questo risultato è certamente da correlare alla tettonizzazione che caratterizza questi materiali (argille scagliose); per cui, localmente, in corrispondenza dei fitti reticolati di sottili fessure, possono essere presenti mineralizzazioni secondarie di calcite. Il Flysch Numidico è l'unica argilla caratterizzata da tenori in calcite sempre molto bassi. Le altre fasi mineralogiche rilevate in piccole quantità o in tracce sono dolomite, mica, K-feldspato, plagioclasio ed ematite. Tracce o piccole quan-

Tab. 1 - Stima semiquantitativa ottenuta mediante analisi XRD delle fasi mineralogiche presenti nella frazione più grossolana (> 0.002 mm) dei materiali argillosi oggetto di studio. Legenda: XXXX = molto abbondante; XXX = abbondante; XX = comune; X = piccole quantità; TR = tracce; - = non rilevato.

Relative abundances of the mineralogical phases in the coarser fraction (> 0.002 mm) of the studied clayey materials carried out by X-ray diffraction analysis. Legend: XXXX = very abundant; XXX = abundant; XX = common; X = few quantities; TR = trace; - = lower than detection limit.

Fase mineralogica	Argille di Ficarazzi	Argille Terravecchia	Flysch Numidico	Argille Varicolori
Quarzo	XXXX	XXXX	XXXX	XXX
Calcite	XX/XXX	X/XX	TR	TR/XX
Dolomite	TR	TR	-	-
Mica	TR	X	-	-
K-feldspato	TR	TR/X	TR/X	TR
Plagioclasio	-	TR/X	TR/X	-
Ematite	-	TR	TR	TR

tità di dolomite e mica sono state riscontrate solo nelle Argille di Ficarazzi e nella Formazione Terravecchia; mentre gli ossidi di ferro cristallino, sotto forma di ematite, appaiono relativamente più abbondanti nei depositi del Flysch Numidico e delle Argille Varicolori, sebbene siano sempre in quantità appena rilevabili. E' interessante sottolineare che i campioni della Formazione Terravecchia si distinguono in modo caratteristico da tutte le altre argille oggetto di studio per la presenza di quantità relativamente maggiori di mica e feldspato.

Anche per quanto concerne le abbondanze relative dei minerali argillosi che caratterizzano la frazione inferiore ai 2 µm delle materie prime considerate è possibile evidenziare alcune differenze significative, come mostrato nell'istogramma di Figura 3.

Le Argille di Ficarazzi risultano essere mediamente caratterizzate da quantità pressoché equivalenti di illite, caolinite e smectite (con leggera prevalenza delle ultime due fasi), mentre non è stata rilevata la presenza di clorite in nessuno dei campioni analizzati. Invece, i campioni rappresentativi della Formazione Terravecchia mostrano, nel complesso, una chiara prevalenza dell'illite (in media circa il 40% del totale dei minerali argillosi), con caolinite e smectite relativamente meno abbondanti. Da segnalare la presenza di una quantità di clorite stimata intorno al 10%. Le argille del Flysch Numidico, sono le uniche in cui si registra una leggera prevalenza della caolinite sull'illite. Anche la componente smectitica appare ben rappresentata (intorno al 25% del totale dei minerali argillosi), mentre la clorite risulta presente in quantità trascurabili. Infine, le Argille Varicolori possiedono una composizione mineralogica abbastanza caratteristica che vede prevalere nettamente illite e smectite, soprattutto sotto forma di strati misti. Queste due fasi insieme rappresentano oltre l'80% del totale dei costituenti argillosi. La caolinite è presente in quantità molto inferiori rispetto alle altre argille esaminate ed anche la clorite è presente in

quantità molto piccole.

Anche in questo caso i materiali argillosi della Formazione Terravecchia sono quelli che sembrano essere, almeno teoricamente, quelli relativamente più adatti alla produzione ceramica. Infatti, si tratta di argille illitiche con un contenuto in fillosilicati a reticolo espandibile relativamente meno significativo (al contrario delle Argille Varicolori e delle Argille di Ficarazzi), caratterizzate al tempo stesso da un equilibrato contenuto naturale in fondenti (calcite e feldspati).

4.3 Composizione chimica (XRF)

I risultati ottenuti dall'analisi chimica, riferiti agli elementi maggiori (espressi in % in peso e normalizzati rispetto alla perdita a fuoco) ed in traccia (espressi in ppm), sono presentati in Tabella 2.

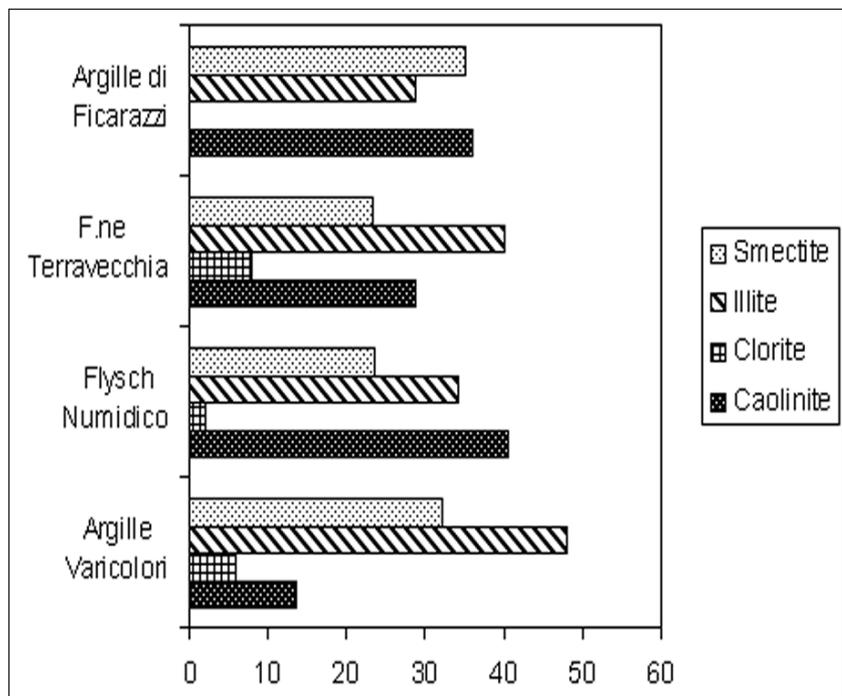


Fig. 3 - Abbondanze relative (valori medi) dei fillosilicati presenti nella frazione più fine delle argille studiate (< 0.002 mm).

Relative abundances (average values) of phyllosilicates detected in the finest fraction of the studied clays (< 0.002 mm).

Tab. 2 - Concentrazione elementi maggiori (% in peso) minori e in tracce (ppm) dei materiali argillosi ottenute con l'analisi XRF e normalizzate verso la perdita per calcinazione (L.O.I).

Mayor (wt%) and trace (ppm) element concentrations of the raw materials, obtained through XRF analysis and normalised versus L.O.I.

	Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Rb	Sr	Y	Zr	Cr	Ni	Ba	La	Ce	V
FORMAZIONE TERRAVECCHIA	Hm 3	05.8	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.09	0.01	0.02	120	289	29	285	109	53	230	30	76	138
	Hi.1	05.8	0.01	01.8	000.	0.07	0.03	000	0.08	0.01	0.02	117	240	26	217	89	56	257	38	68	145
	Hi.2	05.9	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.08	0.01	0.03	131	257	28	240	96	61	234	35	81	147
	Hi.3	05.8	0.01	01.9	000.	0.08	0.03	000	0.07	0.01	0.03	108	211	22	187	110	61	250	36	81	147
	Hi.4	05.7	0.01	01.9	000.	0.09	0.03	000	0.08	0.01	0.03	112	232	24	211	92	56	236	39	90	131
	Hi.5	05.9	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.08	0.01	0.02	117	246	26	243	102	54	237	32	80	133
	Hi.6	05.7	0.01	01.9	000.	0.09	0.03	000.	0.07	0.01	0.03	107	199	22	185	102	52	243	41	77	144
	Hi.7	05.8	0.01	01.8	000.	0.08	0.03	000	0.08	0.01	0.02	112	243	27	249	87	56	233	36	74	136
	Hi.8	05.8	0.01	01.9	000.	0.08	0.03	000	0.08	0.01	0.03	113	236	24	199	104	60	248	36	80	141
	Hi.10	05.9	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.08	0.01	0.03	130	265	29	224	94	61	242	34	83	141
	Hi.11	05.7	0.01	01.9	000.	0.08	0.03	000.	0.08	0.01	0.03	104	221	22	180	103	51	259	36	78	140
	Hi.12	05.8	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.08	0.01	0.03	121	237	24	210	101	53	234	39	93	145
	Hi.13	05.8	0.01	01.9	000.	0.09	0.02	000.	0.06	0.01	0.02	108	209	24	230	97	62	234	32	90	148
	Hi.14	05.9	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.07	0.01	0.03	111	209	21	155	99	47	237	36	95	139
	Hi.15	05.9	0.01	01.8	000.	0.08	0.03	000	0.08	0.01	0.02	90	203	19	144	112	66	241	32	86	149
	Hi.16	05.8	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.08	0.01	0.03	108	217	21	164	106	55	259	42	72	144
	Hi.18	05.8	0.01	02.0	000.	0.08	0.03	000	0.07	0.01	0.03	96	192	17	155	95	54	242	37	79	162
	Hi.19	05.9	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.08	0.01	0.03	125	260	27	253	106	53	244	33	77	139
	Hi.20	06.0	0.01	01.8	000.	0.07	0.03	000	0.08	0.01	0.03	95	197	18	147	90	53	254	34	80	136
	Hi.21	05.8	0.01	01.9	000.	0.08	0.03	000	0.08	0.01	0.03	107	222	22	181	100	52	223	37	87	148
	Hi.22	05.8	0.01	01.9	000.	0.08	0.03	000	0.08	0.01	0.03	100	235	21	176	94	55	234	33	101	144
	Hi.23	05.8	0.01	01.8	000.	0.07	0.03	000	01.0	0.01	0.02	101	264	22	203	97	54	241	35	72	135
	Hi.24	05.7	0.01	01.9	000.	0.09	0.03	000.	0.08	0.01	0.03	102	221	21	178	95	53	244	36	87	149
	FCT1	05.9	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.07	0.01	0.03	100	198	18	173	122	49	266	34	70	165
FCT2	06.1	0.01	01.7	000.	0.07	0.03	000	0.07	0.01	0.03	119	235	24	200	146	61	316	42	75	173	
FCT3	06.2	0.01	01.6	000.	0.06	0.03	000	0.08	0.01	0.02	105	131	12	89	95	37	270	38	77	122	
FCT4	06.0	0.01	01.7	000.	0.06	0.03	000	0.08	0.01	0.02	112	195	18	181	104	45	286	40	80	134	
	media	05.9	0.01	01.9	000.	0.07	0.03	000	0.08	0.01	0.03	110	225	23	195	102	54	248	36	81	144
FLYSCH NUMIDICO	Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Rb	Sr	Y	Zr	Cr	Ni	Ba	La	Ce	V
	Camp. 1	52,78	1,29	20,35	0,07	8,53	1,84	0,03	0,57	0,09	1,93	n.m.									
	Camp. 2	05.8	0.01	02.5	000.	01.0	0.02	000	0.01	000.	0.02	135	231	44	201	124	n.m.	367	72	146	286
	Camp. 3	06.0	0.01	02.3	000.	0.09	0.02	000.	0.01	000.	0.02	99	126	22	134	101	n.m.	389	48	98	206
	Camp. A	64,52	1,12	21,72	0,12	7,39	1,71	0,04	1	0,27	2,1	139	184	29	191	73	n.m.	334	98	198	211
	Camp. C	61,66	1,1	21,55	0,12	8,27	2,5	0,21	1,68	0,2	2,71	202	235	38	200	165	n.m.	519	56	124	334
	Camp. D	63,94	1,07	21,83	0,12	8,05	1,75	0,03	0,85	0,32	2,05	161	364	38	185	146	n.m.	531	50	108	309
	Camp. E	60,06	1,25	24,38	0,09	8,16	2,5	0,11	0,57	0,4	2,5	154	807	33	110	113	n.m.	438	33	65	232
	Camp. F	63,25	1,25	23,01	0,06	6,47	2,32	0,03	0,27	0,42	2,91	201	163	26	188	84	n.m.	495	99	232	240
		media	06.1	0.01	02.3	000.	0.08	0.02	000	0.01	000.	0.02	156	301	33	173	115	n.m.	439	65	139
ARGILLE DI FICARAZZI	Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Rb	Sr	Y	Zr	Cr	Ni	Ba	La	Ce	V
	F1	06.0	0.01	01.8	000.	0.08	0.03	000	01.0	000.	0.01	50	261	21	282	74	27	186	28	70	100
	S1	05.9	0.01	01.8	000.	0.07	0.02	000	0.09	0.02	0.02	97	272	23	250	92	30	167	33	83	119
	AC1	05.9	0.01	01.8	000.	0.07	0.03	000	01.0	000.	0.02	84	335	20	218	67	26	204	29	73	115
	AC2	05.8	0.01	01.5	000.	0.06	0.03	000	01.4	0.01	0.02	68	351	25	181	59	24	187	21	60	100
		media	05.9	0.01	01.7	000.	0.07	0.03	000	01.1	0.01	0.02	07.5	305	22	232	73	27	186	28	71
ARGILLE VARICOLORI	Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Rb	Sr	Y	Zr	Cr	Ni	Ba	La	Ce	V
	Hm 4	06.1	0.01	02.2	000	0.08	0.02	000.	0.01	0.02	0.03	181	227	30	188	108	65	271	39	80	134
	Camp. 7	63,49	0,8	18,13	0,1	8,48	2,94	0,12	1,57	1,23	3,33	268	451	36	111	96	n.m.	305	40	79	245
	AV1	05.8	0.01	02.4	000.	0.08	0.03	000	0.03	0.01	0.02	80	354	20	225	167	51	138	48	90	165
	AV2	06.0	0.01	02.1	000.	0.07	0.03	000	0.04	0.01	0.02	81	123	14	108	234	44	117	41	83	308
	AV3	05.8	0.01	02.7	000.	0.08	0.02	000.	0.01	0.01	0.02	88	131	18	132	233	61	168	44	87	276
	AV4	05.8	0.01	01.8	000.	0.08	0.03	000.	0.09	0.02	0.02	84	295	25	119	116	69	147	44	88	161
	AV5	06.1	0.01	01.9	000.	0.08	0.03	000.	0.05	0.02	0.02	75	226	12	107	112	69	124	41	81	151
	media	06.0	0.01	02.1	000.	0.08	0.03	000.	0.03	0.01	0.02	122	258	22	141	152	60	181	42	84	206

Già un primo esame sommario consente di apprezzare alcune differenze sostanziali nel chimismo dei vari campioni argillosi che possono essere considerate in buon accordo con quanto già osservato mediante le analisi mineralogiche e, in misura minore, anche con le specifiche caratteristiche di distribuzione granulometrica.

Tra gli ossidi degli elementi maggiori soltanto i tenori in SiO_2 e P_2O_5 , non sembrano in alcun modo possedere i requisiti per essere considerati come "markers" di una delle formazioni argillose studiate, data la sostanziale corrispondenza dei valori medi e dei campi di variazione. Al contrario, i valori medi delle concentrazioni in CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , TiO_2 , MgO ed MnO , specie se utilizzati in modo incrociato, sembrano poter fornire criteri sufficientemente efficaci per differenziare tra loro le materie prime. Tuttavia, occorre sottolineare che la maggior parte di queste variabili non può essere considerata, allo stato attuale degli studi, come "marker" peculiare di una singola tipologia di argilla. I depositi del Flysch Numidico e delle Argille Varicolori si distinguono dagli altri per le concentrazioni mediamente più alte in Al_2O_3 (superiori al 21% in peso), Fe_2O_3 (intorno all'8% in peso) ed MnO (pari o superiori allo 0.1 % in peso), come pure per i tenori medi estremamente più bassi in CaO (rispettivamente 0,89 e 3,35% in peso). Inoltre, in particolare, le argille del Flysch Numidico sono caratterizzate anche da un tenore molto basso in Na_2O , in media corrispondente allo 0,31% in peso e con un campo di variazione molto ristretto (dallo 0,09% allo 0,49% in peso), oltre che da valori in TiO_2 mediamente più alti e sempre superiori all'1% in peso. Le Argille di Ficarazzi, tra tutte quelle prese in considerazione in questo studio, risultano differenziate dalla maggiore concentrazione media in CaO (superiore al 10% in peso) e da valori relativamente più bassi di Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O . Anche il tenore in Na_2O appare sostanzialmente modesto rispetto agli altri materiali (ad esclusione del Flysch Numidico), nonostante il valore medio risenta molto di un campione (S1) prelevato in affioramento a pochi metri dalla batti-

gia (presso la spiaggia dell'Olivella a poche centinaia di metri dall'insediamento fenicio-punico di Solunto) e quindi evidentemente contaminato da sale marino. I materiali prelevati dagli affioramenti della Formazione Terravecchia sono caratterizzati da tenori in CaO intermedi (inferiori all'8% in peso) e da una concentrazione di K_2O relativamente più elevata, specialmente rispetto alle argille di Ficarazzi. Questa caratteristica può essere correlata alla presenza di mica e feldspato come effettivamente rilevato nel corso delle analisi XRD.

In Figura 4 sono tra loro confrontati i campi di variazione composizionale ed i valori medi di alcuni degli ossidi degli elementi maggiori più significativi ai fini della differenziazione delle materie prime ceramiche (CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O).

Innanzitutto, ad esclusione del CaO , deve essere sottolineata una notevole sovrapposizione dei campi di variazione degli elementi considerati, contrapposta a

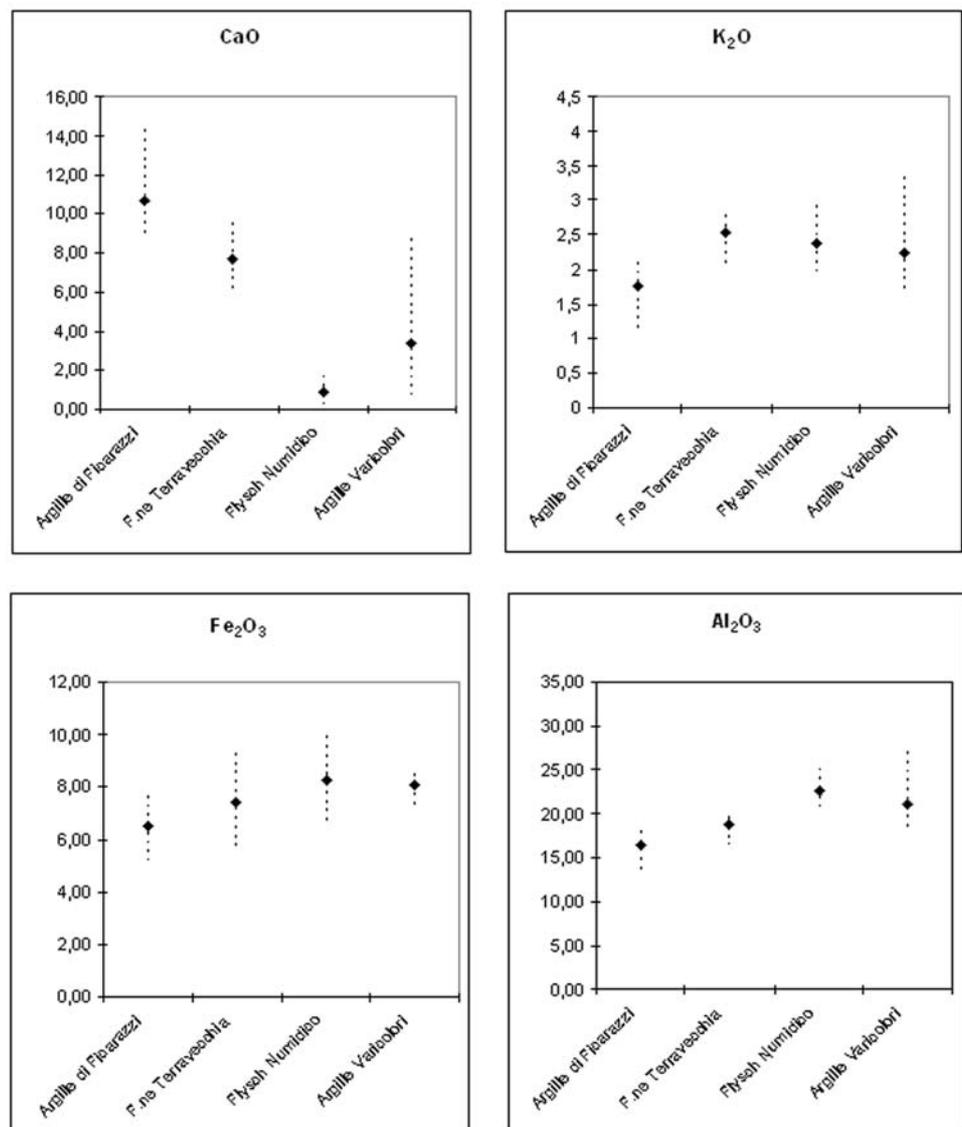


Fig. 4 - Diagrammi comparativi degli intervalli di variazione delle concentrazioni (esprese in % in peso) e dei relativi valori medi per alcuni tra gli elementi maggiori considerati più significativi nelle argille studiate.

Comparative plots of the variation of concentration values and corresponding averages of the most significant major elements oxides (wt %) in the studied clays.

differenze più o meno significative dei valori medi. Per ciò che riguarda il CaO, le Argille Varicolori possiedono il campo di variazione più esteso e sono, altresì, caratterizzate da una disposizione asimmetrica del valore medio (verso i valori più bassi dell'intervallo). Quest'ultimo aspetto può essere compreso considerando che 6 campioni su un totale di 7 hanno un tenore in CaO ben al di sotto del 5% ed un solo campione, che ne possiede l'8.68% in peso, crea la variabilità rilevata. Anche il valore mediano (3.22%) risulta prossimo alla media aritmetica (3.35%). Una certa variabilità del contenuto in CaO con disposizione marcatamente asimmetrica del valore medio si registra anche per le argille di Ficarazzi. Tuttavia, questo risultato deve essere considerato con prudenza dato che il numero dei campioni analizzati è, come precedentemente spiegato, forzatamente piccolo. Le argille del Flysch Numidico possiedono una variabilità estremamente ristretta del contenuto in CaO ed il valore medio si dispone in modo simmetrico nell'intervallo dei valori. Anche le argille della Formazione Terravecchia sono caratterizzate da un campo di variazione in CaO ristretto e da un valore medio rappresentativo. L'esame dei campi di variazione relativi agli altri elementi suggerisce una variabilità contenuta della concentrazione di Al_2O_3 e relativamente più ampia per i tenori di Fe_2O_3 e K_2O nel caso dei materiali argillosi del Flysch Numidico. Le Argille di Ficarazzi ed i materiali della Formazione Terravecchia mostrano intervalli di variazione molto ristretti ed abbastanza piccoli anche in K_2O , mentre sono caratterizzati da una maggiore variabilità del contenuto in Fe_2O_3 . Le Argille Varicolori, infine, sono differenziate dagli altri materiali per un campo di variazione particolarmente limitato in Fe_2O_3 e, al contrario, possiedono un intervallo di relativamente più ampio per quanto riguarda i contenuti di K_2O e Al_2O_3 , con disposizione marcatamente asimmetrica dei valori medi. In definitiva, soprattutto attraverso il rapporto CaO/Al_2O_3 le argille del Flysch Numidico e, in genere, anche le Argille Varicolori possono essere chiaramente differenziate dai campioni rappresentativi della Formazione Terravecchia (che a loro volta formano un gruppo assai omogeneo) e dalle Argille di Ficarazzi. Queste ultime, invece, risultano mediamente più povere in allumina e più ricche in CaO rispetto ai materiali miocenici (Fig. 5a).

In ogni caso, entrambe possono essere classificate come "argille calcaree" ($CaO > 5\%$ secondo MANIATIS & TITE, 1978), al contrario dei materiali del Flysch Numidico e delle Argille Varicolori che sono da considerare "argille non calcaree" ($CaO < 5\%$).

L'esame dei risultati relativi agli elementi in traccia lascia intravedere, in primo luogo, una ragionevole connessione con gli elementi maggiori geochimicamente affini, ovvia conseguenza delle caratteristiche mineralogiche dei materiali esaminati. Attraverso semplici diagrammi binari può essere verificata, ad esempio, la buona correlazione del K_2O sia con il Rb che con il Ba, verosimilmente collegabile con il contenuto in mica e feldspato (Fig. 5b, 5c). Al tempo stesso, è possibile ottenere una soddisfacente discriminazione tra le argille oggetto di studio, con concentrazioni molto simili (con rare eccezioni) per tutti i campioni della Formazione Terravecchia, relativamente più basse per le Argille di Ficarazzi e gran parte delle Argille Varicolori, decisamente più alte nel caso dei materiali argillosi del Flysch Numidico. Anche il confronto dei tenori in Terre Rare consente di confermare una volta ancora la notevole omogeneità composizionale delle argille della Formazione Terravecchia e, al contrario, la grande variabilità dei materiali del Flysch Numidico, che, anche

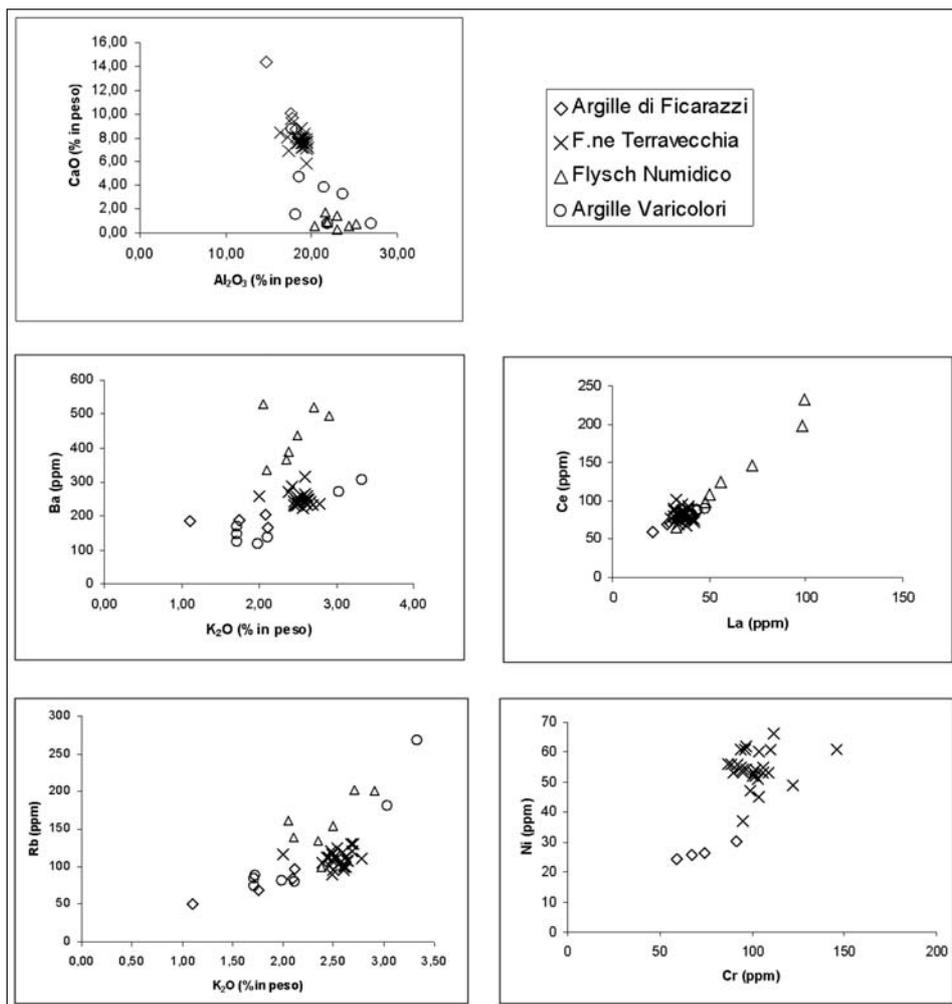


Fig. 5 - Diagrammi binari: (a) CaO- Al_2O_3 ; (b) Ba- K_2O ; (c) Rb- K_2O (d) Ce-La; (e) Ni-Cr.
Binary diagrams: (a) CaO- Al_2O_3 ; (b) Ba- K_2O ; (c) Rb- K_2O (d) Ce-La; (e) Ni-Cr.

in questo caso, sono caratterizzati da valori tendenzialmente più elevati rispetto alle altre argille (Fig. 5d). Infine, il diagramma binario tra Cr e Ni (Fig. 5e) dimostra che attraverso questi elementi è possibile discriminare in modo accettabile le Argille di Ficarazzi dalle argille della Formazione Terravecchia, con queste ultime caratterizzate da tenori medi in entrambi gli elementi superiori di circa il 50%.

4.4 Simulazione del ciclo produttivo

Come già anticipato in precedenza, soltanto le Argille di Ficarazzi (Pleistocene) e le argille della Formazione Terravecchia (Miocene) sono state sottoposte ad una simulazione di ciclo produttivo e ad analisi di tipo tecnologico. Questa decisione è scaturita da evidenze etnografiche, archeologiche ed archeometriche che inducono a considerarle, con un buon margine di sicurezza, le materie prime più utilizzate per la produzione ceramica nel territorio oggetto di studio (ALAIMO et al., 2002; 2003; MONTANA et al., 2003).

Com'è noto, le caratteristiche macroscopicamente più evidenti di un impasto ceramico, quali la sua lavorabilità allo stato plastico, il comportamento in seguito ad essiccamento e cottura ed il colore del prodotto finito rappresentano le proprietà specifiche tenute empiricamente sotto controllo dagli antichi artigiani. Queste caratteristiche erano giustamente considerate le più efficaci per selezionare le materie prime disponibili nello specifico contesto territoriale, allo scopo di mettere a punto una catena operativa completa e tecnologicamente avanzata, per la realizzazione di manufatti ceramici che garantissero, al tempo stesso, una soddisfacente funzionalità, un alto livello qualitativo e/o costi di produzione contenuti. La quantificazione dei sopracitati parametri nelle Argille di Ficarazzi e nelle argille della Formazione Terravecchia è stata fatta, pertanto, per ottenere indicazioni utili ad una migliore comprensione delle scelte tecnologiche fatte dagli artigiani siceioti, anche più di duemila anni addietro. Inoltre, la simulazione del processo produttivo (manifattura di impasti sperimentali e cottura a temperature ben definite) è stata intrapresa anche per perseguire l'obiettivo, non meno importante, di provvedere ad una descrizione petrografica degli impasti ottenibili con le argille campionate. I dati petrografici possono successivamente essere utilizzati per effettuare attendibili confronti con reperti archeologici e/o i manufatti ceramici di età storica sospettati di essere stati prodotti con le stesse materie prime.

4.4.1 Plasticità, colore e ritiro lineare

La plasticità è un particolare comportamento reologico che i materiali argillosi manifestano con l'aggiunta un'appropriata quantità di acqua. Essa consiste nella capacità del materiale stesso di assumere una deformazione permanente senza perdita di coesione e conseguente formazione di fessure. Questa proprietà è controllata da diversi fattori, tra cui, soprattutto, l'abbondanza relativa dei minerali argillosi a reticolo espandibile nella frazione minore di 2 μm , la ripartizione delle varie frazioni granulometriche, nonché la presenza di materia organica. Una procedura semplice ed allo stesso tempo attendibile comunemente usata per la determinazione della plasticità dei materiali argillosi di potenziale utilizzo ceramico è quella basata sulla misura degli

indici di Atterberg (MARSIGLI & DONDI, 1997). I limiti di consistenza dei materiali incoerenti come le terre argillose, molto schematicamente, vengono definiti dal contenuto di acqua che convenzionalmente caratterizza il passaggio dallo stato di fluido viscoso a quello plastico (limite di liquidità Wl) e dallo stato plastico a quello semisolido (limite di plasticità Wp). Il contenuto di acqua per cui il materiale permane allo stato plastico è definito dall'indice di plasticità Ip, ottenuto dalla differenza tra il limite liquido e quello plastico.

I risultati relativi alle determinazioni empiriche dei limiti di Atterberg ed al calcolo dell'indice di plasticità sono riportati in Tabella 3.

Tab. 3 - Limiti di Atterberg relativamente ai campioni delle Argille di Ficarazzi e della Formazione Terravecchia.

Atterberg's consistency limits of samples belonging to Ficarazzi and Terravecchia clayey's Formations.

Campione	Wl %	Wp %	Ip %
Argille di Ficarazzi			
F1	49	21	28
S1	70	27	43
AC1	39	18	21
AC2	38	20	18
Argille Terravecchia			
Hi1	44	21	23
Hi2	47	25	22
Hi3	49	27	22
Hi4	46	24	22
Hi5	45	22	23
Hi6	45	21	24
Hi7	42	24	19
Hi8	52	18	34
Hi10	45	22	23
Hi14	46	21	25
Hi16	47	22	25
Hi18	51	20	31
Hi19	45	18	27
Hi20	42	21	21
Hi21	48	18	29
Hi22	48	19	30
Hi23	41	19	22
FCT1	53	26	27
FCT2	55	35	21
FCT3	42	21	21
FCT4	40	24	16

Entrambe le tipologie di materiale, nella grande maggioranza dei casi, risultano caratterizzate da valori accettabili di limite di liquidità e di indice di plasticità, tali da poter essere definite come argille di "media plasticità". In particolare, i valori riferiti alle argille della Formazione Terravecchia dimostrano anche una buona omogeneità, con un indice di plasticità medio Ip = 24%, sempre abbondantemente inferiore alla soglia del 40% che contraddistingue i materiali molto plastici e, pertanto, non idonei (tal quali) all'impiego come materia prima ceramica. Questo comportamento è una diretta conse-

guenza della loro ottimale distribuzione granulometrica, ed anche della netta predominanza di minerali argillosi a reticolo non espandibile (illite e caolinite), rispetto alla smectite, nella frazione inferiore ai 2 μm . Anche i campioni rappresentativi delle Argille di Ficarazzi possiedono un valore medio dell'indice di plasticità accettabile, sebbene leggermente più elevato ($I_p = 27\%$) rispetto ai materiali della Formazione Terravecchia. Questo risultato, tuttavia, è condizionato dal campione S1 che, come già accennato, è parzialmente contaminato da sale marino, la cui presenza influisce notevolmente sul limite liquido WI (e quindi sull'indice di plasticità). Inoltre, occorre considerare anche la maggiore abbondanza di smectite di queste argille pleistoceniche (in media il 38% del totale dei minerali argillosi) decisamente più alta rispetto ai materiali miocenici della Formazione Terravecchia (in media pari al 24% del totale dei minerali argillosi). Ad ogni modo, i campioni di entrambe le tipologie di materiale oggetto di studio, se proiettati nel diagramma di MARSIGLI & DONDI (1997) che mette in relazione limite liquido ed indice plastico, fornendo uno schema di previsione del comportamento in foggatura delle argille per terracotta e laterizi, ricadono in grande prevalenza nei campi delle "argille impasto" e delle "argille base" (Fig. 6). Quindi, sono da considerare materiali che, in linea di massima, possiedono naturalmente una plasticità ottimale per la lavorazione o, secondo la destinazione d'uso dell'oggetto, necessitano di piccole correzioni attraverso l'aggiunta di opportune quantità di degrassante sabbioso, oppure la miscela con altre argille più magre.

Anche il ritiro lineare in seguito ad essiccamento e cottura è un parametro utile nella caratterizzazione di una materia prima argillosa, poiché consente di valutare empiricamente l'idoneità del materiale stesso ad essere utilizzato, tal quale, per la produzione di ceramica. In linea di massima, ad un limitato ritiro lineare, sia in fase di essiccamento che di cottura, corrisponde una maggiore idoneità teorica dell'argilla a fungere da materia prima ceramica, in quanto vi è un minor rischio che si formino fessure in seguito a ritiro differenziale. Il ritiro lineare nell'intervallo 25÷100°C è legato alla perdita dell'acqua di impasto e dell'umidità intrappolata. Il ritiro tra 100°C e 950°C è, invece, dovuto alla espulsione dell'acqua strutturale (a partire da circa 600°C), al processo di decarbonatazione (750÷900°C), alla produzione di fasi di neoformazione (a partire da 850÷900°C).

Le medie dei valori rilevati nei campioni della Formazione Terravecchia e nelle Argille di Ficarazzi sono graficamente rappresentate nell'istogramma di Figura 7. Il ritiro lineare si attesta al di sotto del 10% e con incrementi prossimi o inferiori all'1% e quindi, in linea di massima, è da ritenersi accettabile per

entrambe le litologie. Tuttavia, i materiali della Formazione Terravecchia mostrano un comportamento relativamente migliore rispetto alle Argille di Ficarazzi soprattutto in fase di essiccamento ed a basse temperature di cottura (ritiri minori di circa l'1÷1.5%), mentre la differenza sembra attenuarsi leggermente alle alte temperature. Tali risultati possono essere interpretati considerando quanto emerso dalle analisi granulometriche e mineralogiche (XRD) che hanno messo in luce una più equilibrata distribuzione granulometrica per le argille della Terravecchia rispetto alle Argille di Ficarazzi, che, inoltre, sono caratterizzate dalla presenza di una maggiore quantità di minerali argillosi a reticolo espandibile nella frazione inferiore a 2 μm .

Un fattore che può contribuire a ridurre il ritiro lineare alle temperature più alte è il contenuto in CaCO_3 , che, come visto, dalle analisi mineralogiche e chimiche, è in media relativamente più abbondante nelle argille pleistoceniche. Infatti, durante il processo di cottura, successivamente alla decarbonatazione

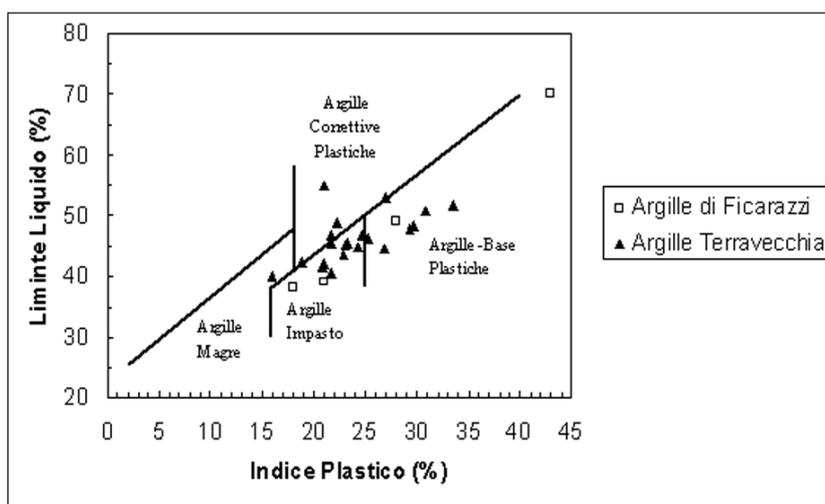


Fig. 6 - Schema di previsione del comportamento in foggatura delle argille in accordo a quanto proposto da MARSIGLI & DONDI (1997).

Diagram for estimating moulding behaviour of clays after MARSIGLI & DONDI (1997).

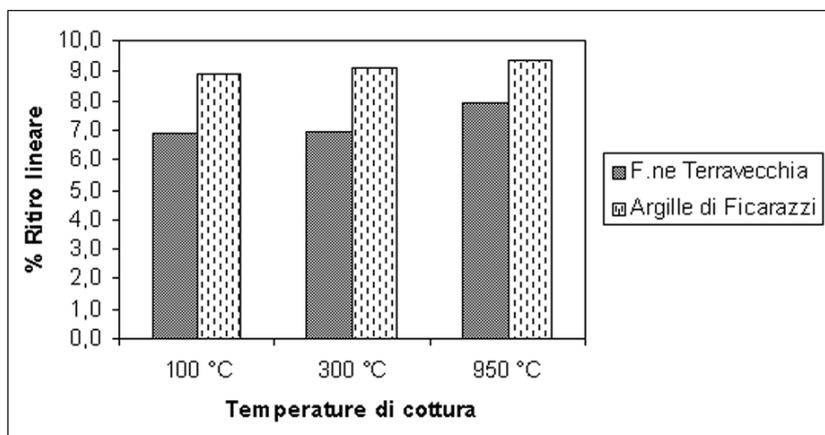


Fig. 7 - Confronto tra i valori medi di ritiro lineare (%) mostrati dalle Argille di Ficarazzi e dalle argille della Formazione Terravecchia in seguito a cottura a diverse temperature.

Comparison between the average values of linear shrinkage (%) showed by the Ficarazzi and Terravecchia clayey's Formations after firing treatments at various temperatures.

abbiamo reazioni che conducono alla formazione di nuove fasi cristalline (come gehlenite e pirosseno calcico) che contrastano, in linea di massima, la contrazione del prodotto ceramico.

La variazione cromatica dei provini sottoposti a cottura sperimentale è mostrata in Tabella 4, valutata mediante i codici alfanumerici di Munsell (Munsell Soil Colour Charts). Come noto, lo sviluppo del colore nella ceramica è legato a processi chimico-fisici che, fondamentalmente, dipendono dalla composizione chimica del materiale di partenza, dalle temperature massime raggiunte e dalla abbondanza di ossigeno nella camera di cottura (atmosfera ossidante o riducente). Il colore di un manufatto ceramico è condizionato in modo prevalente dalla presenza di Fe²⁺ e Fe³⁺, presenti negli ossidi, ovvero accolti nel reticolo cristallino delle fasi silicatiche che si sviluppano in cottura (gehlenite e pirosseno). Secondo recenti studi gli elementi chimici ai quali è possibile attribuire un'influenza più o meno importante sul colore dei prodotti ceramici sono ferro, calcio, alluminio, titanio, e magnesio (FABBRI & DONDI, 1995); tra questi, risulta in tal senso determinante la concentrazione di CaO e, ancora di più, il rapporto Fe₂O₃/CaO.

Già alla temperatura di 300 °C i campioni delle due argille mostrano un primo cambiamento di colore che aggiunge, alla precedente tinta (*Hue*) del giallo (5Y) o del grigio (GLEY), una prima componente del rosso (5YR; 7,5YR). Questo cambiamento può essere attribuito all'avanzare del processo di disidratazione dei minerali argillosi e degli ossidi di ferro presenti nel materiale. Assai più consistenti, invece, sono le modifiche di tinta alle elevate temperature. Infatti, a 950 °C è pressoché del tutto completo il processo di formazione delle nuove fasi mineralogiche, come la gehlenite, il diopside e/o la wollastonite; mentre l'ematite va assumendo una cristallinità sempre maggiore. Le quantità relative di questi nuovi composti, oltre a conferire una nuova struttura al prodotto finito, contribuiscono a determinare il colore finale. Alla temperatura di 950 °C, in un atmosfera di cottura e di raffreddamento pienamente ossidante (come si osserva in Tabella 4), nelle tipologie

di argilla oggetto di studio domina la tinta del rosso (2.5YR), essendo entrambi i materiali caratterizzati da un rapporto Fe₂O₃/CaO compreso tra 0.7 e 1.

4.4.2 Descrizione petrografica ed esempi di determinazione di provenienza per alcune classi di reperti archeologici

La caratterizzazione petrografica dei provini realizzati con le Argille di Ficarazzi e le argille della Formazione Terravecchia è stata effettuata valutando distribuzione, addensamento, granulometria e composizione mineralogica del degrassante. Per la stima visiva sono state utilizzate delle tavole comparative (TERRY & CHALINGAR, 1955; BULLOCK *et al.*, 1985; TUCKER, 1981)

L'impasto delle argille della Formazione Terravecchia è caratterizzato un degrassante con, in genere, una grande prevalenza della sabbia molto fine (0.06÷0.125mm) rispetto alla sabbia fine (0,125÷0,25 mm). Rari i granuli con dimensioni maggiori di 0.25 mm. L'addensamento risulta piuttosto variabile, prevalentemente compreso tra 5 e 15%; molto raramente raggiunge valori più alti intorno al 25%. Il costituente principale è il quarzo monocristallino, rappresentato da frammenti subangolosi o sporadicamente subarrotondati (Fig. 8a-b). La calcite, rappresentata da microfossili e, in misura minore, anche da frammenti litici è un costituente da comune a sporadico, sempre subordinato rispetto al quarzo monocristallino. Minute lamelle di mica e piccoli frammenti di feldspato sono presenti in tutti i campioni analizzati e, sebbene in piccole quantità, possono essere considerati elementi caratteristici dell'impasto. Componenti da assai subordinati a rari sono minerali opachi, clorite, glauconite, dolomite e litici cristallini acidi. Tra i minerali accessori sono stati sporadicamente individuati apatite, zirconio, rutilo e tormalina. Nei provini cotti ad alta temperatura (950°C) i componenti di natura calcarea non sono più visibili, se non indirettamente, attraverso pori da impronta con orlo di schiarimento *e/o micritic clots*, vale a dire grumi di calcite microcristallina derivanti dalla ricarbonatazione dell'ossido di calcio nella fase di raffreddamento (CAU *et*

Tab. 4 - Colori secondo i codici Munsell mostrati dai campioni delle Argille di Ficarazzi e della Formazione Terravecchia dopo cottura in atmosfera ossidante alle temperature di 100, 300 and 950°C. *Munsell colours showed by Ficarazzi and Terravecchia clayey's samples after oxidizing firings at 100, 300 and 950°C.*

Litologia	Campioni	100°C	300°C	950° C	Fe ₂ O ₃ /CaO
Argille di Ficarazzi	F1	2.5Y 5.5/1	10YR 5.5/3	5YR 6/5	0.8
	S1	2.5Y 6.5/4	5YR 5/5	2.5YR 7/5	1.0
	AC1	2.5Y 6.5/4	5YR 5.5/5	2.5YR 6.5/8	0.7
	AC2	2.5Y 6.5/6	5YR 5.5/7	2.5YR7/6	0.5
Argille Terravecchia	Hm 3	5Y 5.5/1	10YR 5.5/3	7.5YR 6.5/4	0.8
	Hi 3	5Y 6.5/1.5	7.5YR 5.5/3	5YR 5.5/7	1.1
	Hi 6	7.5Y 7/1	10YR 5.5/2	2.5YR 5.5/6	1.3
	Hi 9	5Y 6.5/1.5	10YR 6/4	2.5YR 6/6	0.7
	Hi 11	5Y 6/1.5	7.5YR 5/3	5YR 6.5/5	0.9
	Hi 12	5Y 5.5/1	10YR 6/2.5	5YR 6.5/6	0.9
	Hi 19	2.5Y 6/1.5	7.5YR 5.5/4	2.5YR 6/7	1.0
	FCT1	GLEY1 6/10Y	10YR 5.5/2	2.5YR 5.5/8	1.0
	FCT2	GLEY1 6/5 GY	2.5Y 5/2	2.5YR 5.5/6	1.0
	FCT3	GLEY1 6/10Y	10YR 5/3	2.5YR 5.5/7	0.7
FCT4	GLEY1 6.5/10Y	10YR 5.5/2	2.5YR 5/7	0.8	

al., 2002).

L'impasto delle Argille di Ficarazzi risulta caratterizzato da un degrassante sabbioso con distribuzione granulometrica seriale. Anche in questo caso prevale la sabbia molto fine ($0,06 \div 0,125$ mm) ma, a differenza delle argille precedentemente descritte, si hanno anche quantità relativamente minori, ma non trascurabili, di sabbia fine o media, e, più raramente, anche granuli con dimensione grossolana o molto grossolana ($0,5 \div 2$ mm). L'addensamento della frazione sabbiosa appare assai variabile, in genere compreso dal 10 al 25% ma può raggiungere valori anche molto più alti, sino ad oltre il 20%. Il costituente predominante è il quarzo monocristallino contraddistinto da frammenti angolosi o subangolosi, seguito da quantità variabili da abbondanti a comuni di litoclasti e bioclasti calcarei. Costituenti sempre presenti e caratterizzanti, benché in piccole quantità, risultano essere dei frammenti subarrotondati di quarzarenite, granuli selce, quarzo policristallino e K-feldspato (Fig. 8c-d). Tra i minerali accessori si segnala apatite (rara). Anche in questo caso, come ovvio aspettarsi, dopo la cottura a 950°C la componente calcarea non è più visibile in nessuno dei campioni esaminati se non per mezzo di pori da impronta e/o micritici clots.

Come già sottolineato, uno dei risultati più importanti che ci si aspetta dalle analisi archeometriche sulle materie prime è dato dalla attestazione degli elementi distintivi dell'impasto realizzato in un dato centro di produzione, ed il controllo di eventuali variazioni nel tempo legate a differenti procedure tecnologiche, ovvero alla tipologia e alla destinazione d'uso dell'oggetto ceramico. Questi aspetti, di grande ricaduta archeologica, hanno lo scopo di caratterizzare le manifatture locali e distinguerle dalle importazioni in specifici contesti di scavo, ben delimitati geograficamente e cronologicamente. Per ogni categoria ceramica ritenuta di interesse, un confronto su base composizionale con le potenziali materie prime costituirebbe un criterio altamente oggettivo al fine di attestarne la produzione locale. Inoltre, qualora si pensi che la stessa classe ceramica possa avere avuto una confacente diffusione in ambito regionale, o persino extraregionale, da questo tipo di studi potrebbe aversi anche un notevole apporto nella ricostruzione dei circuiti commerciali che, troppo spesso, ancora oggi, risulta quasi esclusivamente basata sul confronto morfologico e stilistico dei reperti.

A scopo esemplificativo ed anche per verificare la reale significatività dei dati acquisiti sulle argille della Sicilia nord-occidentale, è stato ritenuto utile effettuare un confronto tra le nostre

materie prime con alcune classi di reperti ceramici già caratterizzati composizionalmente in studi precedenti. In particolare, sono state prese in considerazione classi di materiali di produzione accertata, o verosimilmente ipotizzata, nello stesso territorio (Sicilia nord-occidentale) in epoche anche molto differenti: mattonelle da pavimentazione di produzione palermitana, datate dal XVI al XIX secolo (ALAIMO *et al.*, 2004); piatti e coppe decorate con vernice nera, di età ellenistica, provenienti da scavi effettuati a Palermo, Termini Imerese, Marineo e Montelato, ritenute imitazioni locali della produzione nota come Campana A (BELVEDERE *et al.*, in stampa)²; coppe di età arcaica, note come lato K480, ritenute produzioni indigene derivate da analoghe forme Attiche, ritrovate ad Himera ed altri siti minori circostanti (VASSALLO, 1996; ALAIMO *et al.*, 2000). Dal confronto dei dati petrografici (osservazioni al microscopio polarizzatore delle sezioni sottili) inerenti le sopraccitate classi di reperti ceramici e i prodotti finiti ottenuti dagli impasti sperimentali delle argille selezionate risulta che i gruppi di reperti corrispondenti alle imitazioni di ceramica a vernice nera in forma di Campana A ed alle mattonelle maiolicate del XVII secolo presentano caratteristiche composizionali e tessiturali del tutto compatibili con le Argille di Ficarazzi. Esistono, infatti, forti somiglianze in termini

²Per Campana A si intende una ceramica da mensa assai pregiata, decorata a vernice nera, il cui centro di produzione è stato individuato nell'area della Baia di Napoli, ampiamente esportata nel Mediterraneo occidentale a partire dal III secolo a.C., che è stata imitata (riprodotta) anche in diversi centri di consumo.

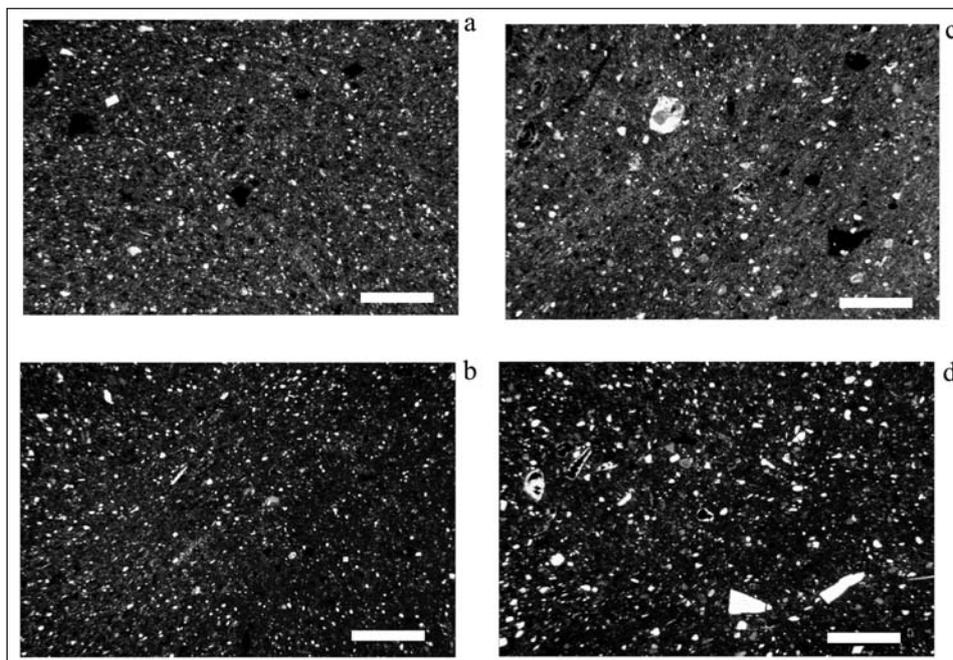


Fig. 8 - Immagini al microscopio polarizzatore (nicol incrociati; barra dimensionale = 0,5 mm): argille della Formazione Terravecchia cotte a 300°C (a) ed a 950°C (b); Argille di Ficarazzi cotte a 300°C (c) ed a 950°C (d).

Images at the polarizing microscope (crossed nicol; scale bar = 0,5 mm): Terravecchia Formation clay after firing treatments at 300°C (a) and 950°C (b); Ficarazzi clay after firing treatments at 300°C (c) and 950°C (d).

di degrassante sabbioso sia per distribuzione dimensionale (prevalenza di sabbia molto fine e fine) che per addensamento (10-20%) e composizione, con predominanza dei granuli subangolosi di quarzo monocristallino sui microfossili a guscio calcareo (o dei pori da impronta e dei grumi micritici da essi derivati) e piccole quantità di granuli di selce, quarzarenite e feldspato. D'altra parte, è possibile osservare una notevole somiglianza, sempre in termini sia tessiture che composizionali, tra l'impasto delle Coppe lato K480 e le argille della Formazione Terravecchia. Infatti, dal confronto incrociato emergono un addensamento medio intorno al 15% del degrassante sabbioso con dimensione in grande maggioranza molto fine. La componente silico-clastica risulta prevalere decisamente su quella carbonatica. In quantità relativamente subordinata ma in maniera caratterizzante sono presenti piccole quantità di mica, K-feldspato e plagioclasio. Ulteriori ed ancor più convincenti conferme possono essere ricavate dal confronto chimico degli stessi gruppi di campioni ceramici con le materie prime oggetto di studio disponibili in loco. Già ricorrendo a semplici diagrammi binari che mettono a confronto i rapporti di concentrazione degli ossidi di alcuni elementi maggiori particolarmente caratterizzanti, CaO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O (Fig. 9) si può chiaramente constatare la buona corrispondenza tra le argille mioceniche della Formazione Terravecchia e le Coppe lato K480; invece, sia le imitazioni locali di

Campana A che le mattonelle maiolicate mostrano una discreta affinità con le argille pleistoceniche (Argille di Ficarazzi). La dispersione che si nota in quest'ultimo caso potrebbe essere interpretata ipotizzando il ricorso, da parte dei ceramisti, a trattamenti preliminari della materia prima (dimagrimento nel caso di sfruttamento dei banchi di argilla più plastici).

Inoltre, nel caso delle mattonelle per pavimentazione, l'utilizzo di un impasto più sabbioso potrebbe essere stato dettato da una scelta tecnica consapevole del ceramista. Comunque, è noto, ed è stato confermato in questo studio, che le Argille di Ficarazzi sono di per se caratterizzate da oscillazioni composizionali non trascurabili, legate principalmente al rapporto di abbondanza tra sabbia fossilifera e componente silico-clastica (CIPOLLA, 1931). Un'ulteriore e definitiva conferma dell'utilizzo di materie prime diverse tra quelle presenti nel territorio, nel caso delle classi ceramiche sopra discusse, può essere ottenuta ricorrendo ad un ben noto metodo di analisi statistica multivariata (analisi discriminante lineare LDA), i cui risultati sono mostrati in Figura 10.

Infatti, nello spazio bidimensionale rappresentato dalle prime due funzioni discriminanti (D1 e D2) le argille del Flysch Numidico costituiscono un gruppo abbastanza omogeneo e, comunque, ben distinto e separato dai reperti ceramici e dalle altre argille. Al contrario, le Argille Varicolori, pur non avendo niente in comune con

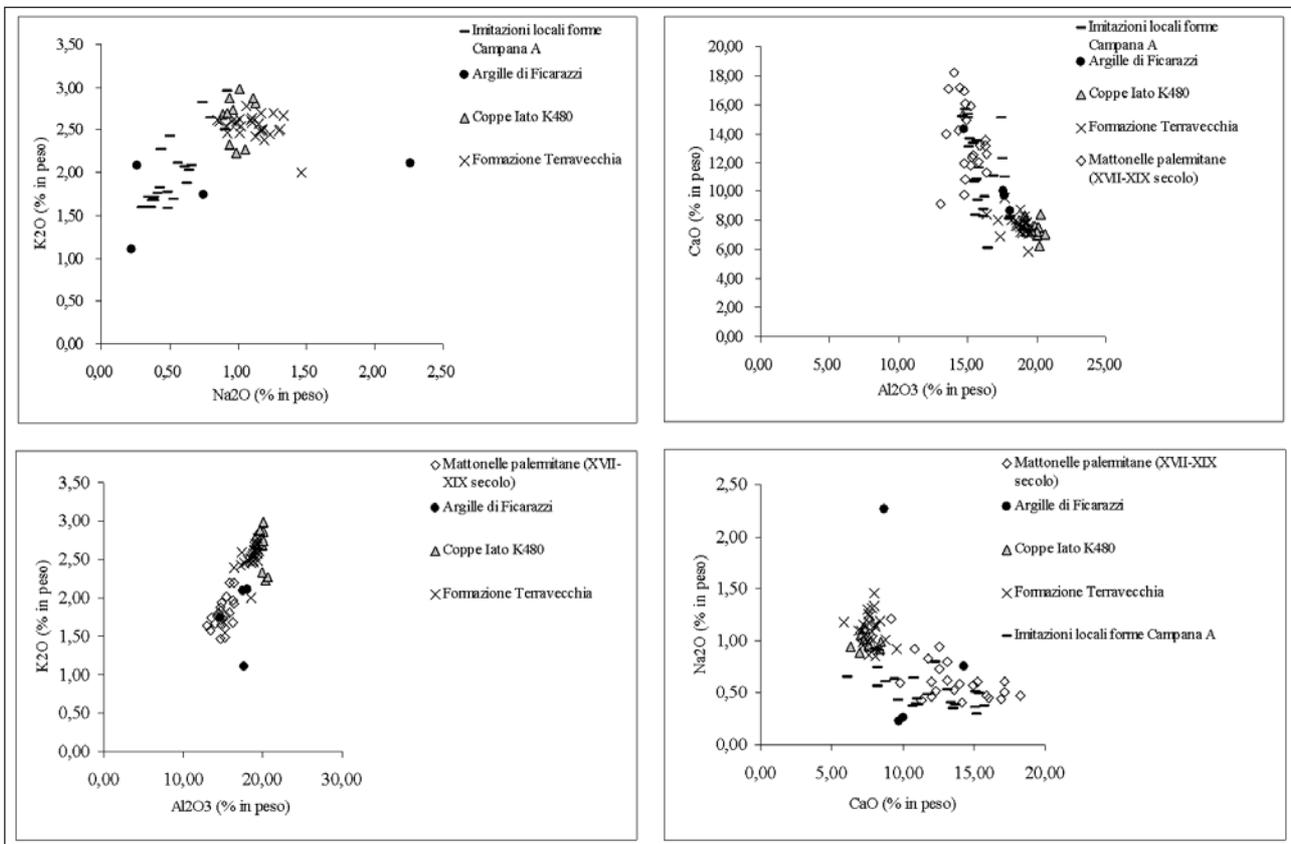


Fig. 9 - Confronto chimico tra le Argille di Ficarazzi e le argille della Formazione Terravecchia con alcune tipologie ceramiche prodotte (in varie epoche) nell'area oggetto di studio.

Chemical relationships between the Ficarazzi and Terravecchia clayey's Formations and some classes of ceramic artefacts which were produced (in various periods) in the same area.

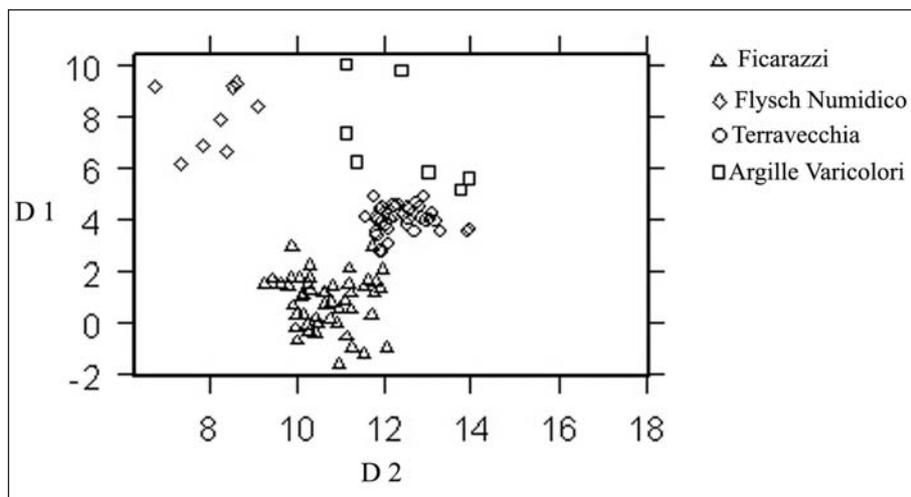


Fig. 10 - Analisi discriminante di tutte le argille studiate e dei reperti ceramici di produzione locale, effettuata assumendo 4 gruppi: argille del Flysch Numidico; Argille Varicolori; argille della Formazione Terravecchia e coppe lato K-480; Argille di Ficarazzi, ceramica a vernice nera (imitazioni locali di forme in Campana A), mattonelle da pavimentazione (XVI-XIX secolo).

Discriminant analysis of the examined clay data set and of local ceramic artefacts, assuming four groups: Flysch Numidico (clays); Argille Varicolori (clays); Terravecchia Formation (clays and lato K-480 archaic cups); Ficarazzi Formation (clays, Hellenistic black gloss plates and bowls and floor tiles of the XVI-XIX centuries).

i reperti ceramici usati per il confronto, possiedono una varianza interna (*within-group variance*) tale da non poter essere considerate come gruppo. Infine, è molto importante sottolineare che le argille della Formazione Terravecchia ricadono nello stesso intorno composizionale delle Coppe lato e le Argille di Ficarazzi (Fig. 10) si associano, sebbene con un livello di dispersione maggiore, sia alle mattonelle da pavimentazione che alle imitazioni locali di forme in Campana A.

5. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

I risultati sopra esposti e discussi apportano un contributo alla conoscenza delle materie prime argillose che, nei secoli passati, sono state sfruttate per la produzione di manufatti ceramici nella Sicilia nord-occidentale. La ricerca parte dalla puntuale collocazione dei depositi oggetto di interesse nel quadro geologico e stratigrafico del territorio sopraccitato, aspetto sul quale è stato riposto un adeguato impegno.

Dai dati ricavati dalle analisi dei campioni prelevati dalle formazioni argillose oggetto di studio è possibile concludere che in base alle caratteristiche di distribuzione granulometrica, di composizione mineralogica e chimica oltre che per le proprietà di plasticità, ritiro lineare e colore dopo essiccamento e cottura, i materiali, meglio rispondenti alle qualità specifiche richieste per la produzione di forme vascolari di varia dimensione, ceramica fine e laterizi di qualità sono quelle afferenti alla Formazione Terravecchia ed alle Argille di Ficarazzi.

Questi risultati rafforzano quanto già poteva essere considerato più che verosimile dalle indagini archeologiche ed archeometriche recentemente effettuate sul territorio. Già in passato, infatti, la sapienza empirica degli artigiani locali aveva raggiunto un livello tale da

selezionare, a seconda della destinazione d'uso del manufatto, le materie prime più idonee. Questo il più delle volte accadeva senza la necessità di correggere gli impasti. In altri casi le argille erano dimagrite con sabbia, oppure, ricorrendo ad opportune miscele tra varie qualità di argilla. Le evidenze derivabili dai confronti esposti nel paragrafo precedente corroborano quanto appena affermato. In particolare, nel caso delle argille di Ficarazzi, viene messo in evidenza anche un utilizzo eccezionalmente stabile nel tempo, anche se forzatamente circoscritto al solo agro palermitano: dalle fornaci di Solunto dove si produssero anfore e ceramica da mensa o dispensa dall'età arcaica sino al periodo ellenistico-romano, a quelle dell'Acqua dei Corsari che si distinsero dal XVI secolo per la manifattura di mattoni per pavimentazione di ottima qualità

(anche in maiolica). Di contro, i materiali prelevati dal Flysch Numidico e dalle Argille Varicolori hanno mostrato, nella maggior parte dei casi, caratteristiche non propriamente idonee alla manifattura di ceramica di accettabile qualità, a causa di un assortimento granulometrico assai variabile e in genere non bilanciato, della presenza di minerali argillosi a reticolo espandibile nella frazione inferiore a 2 μm , e di un contenuto in CaO il più delle volte troppo basso per garantire un sufficiente livello di vetrificazione alle temperature comunemente raggiunte nelle fornaci tradizionali (in genere inferiori o di poco superiori ai 1000°C). Pertanto, l'utilizzo di queste argille dovrebbe essere stato, realisticamente, limitato e piuttosto episodico, di scarso interesse archeologico o storico-artistico e, soprattutto, circoscritto a tipologie di manufatti meno pregiate, quali laterizi (mattoni da costruzione e tegole) o, al più, vasellame grezzo ad impasto refrattario (qualora abbondantemente dimagrite con sabbia silicatica) che necessita di temperature di cottura più basse.

E' doveroso sottolineare che i risultati esposti in questa sede costituiscono solo la prima fase di una ricerca molto più vasta. Essa è ancora in piena fase di sviluppo ed ha la finalità di costruire un'ampia quanto affidabile base di confronto per identificare e caratterizzare i numerosi centri di manifattura ceramica che hanno contribuito ad arricchire il patrimonio culturale siciliano. Una ricerca del genere può avere, come preliminarmente dimostrato nei paragrafi precedenti, delle importanti ricadute nella soluzione di problematiche archeologiche e storiche, permettendo di acquisire nuovi criteri oggettivi per la valutazione della diffusione delle produzioni ceramiche locali, sia in ambito intrainsulare che extrainsulare, con la possibilità di valutare le attività sociali ed economiche dei singoli insediamenti, i loro livelli di evoluzione tecnologica e lo sviluppo nel corso dei secoli.

BIBLIOGRAFIA

- B. ACCORDI (1958) - *Il flysch oligocenico-aquitano dei Monti Nebrodi*. *Eclogae Geol. Helvetiae*, **51**, 827.
- R. ALAIMO & G. MONTANA (2003) - *Scienza e Archeologia: le analisi archeometriche*. In "Pantellerian ware. Archeologia subacquea e ceramiche da fuoco a Pantelleria". S. Santoro Bianchi, G. Guiducci, S. Tusa. (eds.), Dario Flaccovio Editore, Palermo, p. 51-55.
- R. ALAIMO, R. GIARRUSSO, I. ILIOPOULOS, & G. MONTANA (2000) - *Coppe Tipo lato K-480: indagini archeometriche finalizzate alla individuazione del centro di produzione*. Atti del 1° Congresso Nazionale della Società Italiana di Archeometria - AIAR (Verona 2-3 Dicembre 1999). Patron Editore Bologna, p. 405-417.
- R. ALAIMO, C. GRECO, I. ILIOPOULOS & G. MONTANA (2002) - *Ceramic workshops in western Sicily: Solunto and Mozia (VII-III B.C.): a first approach through raw materials, fabric and chemical composition of ceramic artefacts*. In "Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics". V. Kilikoglou, A. Hein, Y. Maniatis (eds.), British Archaeological Reports (BAR), International Series **1011**, p. 207-218.
- R. ALAIMO, I. ILIOPOULOS, & G. MONTANA (2003) - *Le anfore puniche di Solunto: discriminazione tra produzioni locali ed importazioni mediante analisi al microscopio polarizzatore*. In "Quarte Giornate Internazionali di Studi sull'area Elima" a cura di A. Corretti. Erice 1-4 Dicembre 2000. Scuola Normale Superiore di Pisa - Laboratorio di Storia, Archeologia e Topografia del Mondo Antico, Vol. **I**, p. 1-9.
- R. ALAIMO, G. BULTRINI, I. FRAGALÀ, R. GIARRUSSO, I. ILIOPOULOS, & G. MONTANA (2004) - *Archaeometry of Sicilian glazed pottery*. *Applied Physics A - Material Science & Processing*, **79**, p. 221-227.
- O. BELVEDERE, A. BURGIO, I. ILIOPOULOS, G. MONTANA & F. SPATAFORA - *Ceramica a vernice nera di età ellenistica da siti della Sicilia nord-occidentale: considerazioni tipologiche ed analisi archeometriche*. *Mélanges de l'Ecole Française de Rome. Italie et Méditerranée*, (in corso stampa nel 2006).
- M. BELLO, A. FRANCHINO & S. MERLINI (2000) - *Structural model of Eastern Sicily*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, **55**, p. 61-70.
- F. BIANCHI, S. CARBONE, M. GRASSO, G. INVERNIZZI, F. LENTINI, G. LONGARETTI, S. MERLINI & F. MOSTARDINI (1989) - *Sicilia orientale: profilo geologico Nebrodi-Iblei*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, **38**, p. 429-458.
- H. M. BOLLI & J. B. SOUNDERS (1985) - *Oligocene to Holocene low latitude planktic foraminifera*. In: Bolli H. M., Sounders J.B. and Perch-Nielsen K., Eds., *Plankton Stratigraphy*. Cambridge: Cambridge University Press. p. 175-262.
- P. BROQUET (1968) - *Étude géologique de la région des Madonies (Sicile)*. Thèse Fac. Sc. Lille p. 797.
- A. BRUGNONE (1877) - *Osservazioni critiche sul catalogo delle conchiglie fossili di Monte Pellegrino e Ficarazzi del Marchese di Monterosato*. *Bollettino Società Italiana di Malacologia*, **3**, p. 17-46.
- G. BUCCHERI (1984) - *Pteropods as climatic indicators in Quaternary sequences a Lower-Middle Pleistocene sequence outcropping in Cava Puleo (Ficarazzi, Palermo Italy)*. *Palaeo*, **45**, 1, p. 75-86.
- P. BULLOCK, N. FEDOROFF, A. JONGERIUS, G. J. STOOPS & T. TURSINA (1985) - *Handbook for soil thin section description*. Wine Research Publishers, Wolverhampton UK.
- J. BUXEDA I GARRIGO'S (1999) - *Alteration and Contamination of Archaeological Ceramics: The Perturbation Problem*. *Journal of Archeological Science*, **26**, p. 295-313.
- L. CAFLYSCH (1966) - *La geologia dei Monti di Palermo*. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, **XII**, pp. 108, Milano.
- R. CATALANO & B. D'ARGENIO (1982) - *Schema geologico della Sicilia occidentale*. In: R. Catalano & B. D'Argenio (Ed.): *Guida alla geologia della Sicilia occidentale*. *Guide Geologiche Regionali, Memorie della Società Geologica Italiana*, **24**, p. 9-41.
- R. CATALANO, A. FRANCHINO, S. MERLINI, & A. SULLI (2000) - *Central western Sicily structural setting interpreted from seismic reflection profiles*. *Mem. Soc. Geol. It.*, **55**, 5-16.
- R. CATALANO, S. MERLINI & A. SULLI (2002) - *The structure of western Sicily, central Mediterranean*. *Petroleum Geoscience*, **8**, 7-18.
- R. CATALANO, G. AVELLONE, L. BASILONE, A. SULLI, M. BARCHI, C. DI MAGGIO, R. SPROVIERI, B. ABATE, A. CONTINO, M. GASPARO & G. GRIMALDI (2005) - *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000 del Foglio 608 "Caccamo"*. Progetto CARG.
- M.A. CAU ONTIVEROS, P.M. DAY & G. MONTANA (2002) - *Secondary calcite in archaeological ceramics: evaluation of alteration and contamination processes by thin section study*. In "Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics". Edited by V. Kilikoglou, A. Hein, Y. Maniatis. British Archaeological Reports (BAR), International Series **1011**, p. 9-18.
- CIPOLLA F., (1931) - *Cave di argilla per laterizi in Sicilia*. *Bollettino Associazione Mineraria Siciliana 1928-1932*, p. 31-35.
- M.B. CITA, & S. GARTNER, (1973) - *Studi sul Pliocene e gli strati di passaggio dal Miocene al Pliocene. IV. The stratotype Zanclean foraminiferal and nanofossil biostratigraphy*. *Rivista Italiana Paleontologia e Stratigrafia*, **79**, p. 503-558.
- R. COLACICCHI (1958) - *Dicchi sedimentari del flysch oligomiocenico della Sicilia Nord-orientale*. *Eclogae Geol. Helvetiae*, vol. **51**, 901.
- E. DI STEFANO & D. RIO (1981) - *Biostratigrafia a nanofossili e biocronologia del Siciliano nella località tipo di Ficarazzi*. *Acta Naturalia dell'Ateneo Parmense*, **17**, p. 97-111.
- B. FABBRI & M. DONDI (1995) - *Caratteristiche e difetti del laterizio*. *Faenza Editrice*, p. 39-54.
- M.G. FULFORD & D.P.S. PEACOCK (1984) - *Excavations at Carthage: the British Mission*. **1**, **2**, Sheffield, UK.
- V. KILIKOGLU, , A. HEIN & Y. MANIATIS, (eds) (2002) - *Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics*. British Archaeological Reports (BAR) International Series 1011, Archaeopress.
- A. HEIN, A. TSOLAKIDOU, I. ILIOPOULOS, H. MOMMSEN, J.

- BUXEDA I GARRIGOS, G. MONTANA & V. KILIKOGLU (2002) - *Standardization of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: an interlaboratory calibration study*. The Analyst (Royal Society of Chemistry), 127 (4), p. 542-553.
- M. J. HUGHES, (ed) (1981) - *Scientific Studies in Ancient Ceramics*. British Museum Occasional Paper, 19.
- S. IACCARINO (1985) - *Mediterranean Miocene and Pliocene planctic foraminifera*. In H. M. Bolli, J. B. Saunders & K. Perch-Nielsen (Eds.), *Plankton Stratigraphy*, Cambridge Univ. Press., **1**, p. 283-314.
- LAVIANO R. (1987) - *Analisi mineralogica di argille mediante diffrattometria dei Raggi X*. In Atti del Workshop Procedure di Analisi di Materiali Argillosi. ENEA. Collana di Studi Ambientali, pp. 215-232.
- LINDAHL A. & STILBORG O., (ed) (1995) - *Aim of Laboratory Analyses of Ceramics in Archaeology*. Almqvist & Wiksell, Stockholm.
- Y. MANIATIS & M.S. TITE, (1978) - *Ceramic technology in the Aegean world during the Bronze age*. In "Thera and the Aegean world" (C. Dumas ed.), Vol. **I**, London, p. 483-492.
- M. MARCHETTI (1956) - *The occurrence of slide and flowage materials (olistostromes) in the tertiary series of Sicily*. International Geology Congress Mexico City Proceedings.
- M. MARSIGLI & M. DONDI (1997) - *Plasticità delle argille italiane per laterizi e previsione del loro comportamento in foggatura*. L'industria dei Laterizi, **46**, p. 214-222.
- G. MONTANA, H. MOMMSEN, I. ILIOPOULOS, A. SCHWEDT & M. DENARO (2003) - *Petrography and chemistry of thin-walled ware from an Hellenistic-Roman site at Segesta (Sicily)*. Archaeometry, **45**, 3, pp. 275-389.
- L. OGNIBEN (1960) - *Note illustrative dello schema geologico della Sicilia Nord-Orientale*. Rivista Mineraria Siciliana, **64-65**, p. 183-212.
- D. P. S. PEACOCK, (1982) - *Pottery in the Roman World: an Ethnoarchaeological Approach*. London.
- P. S. QUINN, R. ALAIMO, G. MONTANA, (1998) - *Calcareous nanofossil analysis of ceramics and probable raw materials from an ancient Punic kiln site on the island of Mozia, western Sicily*. Journal of Nannoplankton Research, **20**: 85-87.
- P. S. QUINN (1999a) - *Ceramic micropalaeontology: the analysis of microfossils in archaeological ceramics with special reference to its application in the southern Aegean*, Unpublished Ph.D. thesis, University of Sheffield, England.
- P. S. QUINN (1999b) - *A note on the behavior of calcareous nanofossils during the firing of ceramics*. Journal of Nannoplankton Research, **21**: 31-32.
- P.M. RICE, (1987) - *Pottery Analysis: A Sourcebook*, University of Chicago Press, Chicago, IL.
- G. RUGGIERI (1979) - *A "new stratigraphy" for the marine Quaternary of Italy*. Litoralia **9-10**.
- G. RUGGIERI & R. SPROVIERI (1977) - *A revision of Pleistocene stratigraphy*. Geologica Romana. **16**, p. 131-139.
- P. SCHMIDT DI FRIEDBERG (1964-65) - *Litostratigrafia petrolifera della Sicilia*. Rivista Mineraria Siciliana, **88-90**, p. 80.
- G. SEGUENZA (1873) - *Studi stratigrafici sulla formazione pliocenica dell'Italia Meridionale*. Boll. Comit. Geol. d'It., **1-2**, **29-45**.
- SHAW D.B., STEVENSON R.G., WEAVER C.E., BRADLEY W.F. (1971) - *In Griffin G.M. - Interpretation of X-ray diffraction data*. In Procedures in Sedimentary Petrology. Carver R.E. Edit., Wiley and Sons, New York, **554-557**.
- F.P. SHEPARD (1954) - *Nomenclature based on sand-silt-clay ratio*. Journal of Sedimentary Petrography, **24**, 3, p. 131-158.
- R. SPROVIERI (1993) - *Pliocene-early Pleistocene astronomically forced and chronology of Mediterranean calcareous plankton bio-events*. Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia, **99**, p. 371-414.
- R. SPROVIERI, E. DI STEFANO, M. SPROVIERI (1996) - *High resolution chronology for late Miocene Mediterranean stratigraphic events*. Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia, **102**, p. 77-104.
- SPROVIERI, R., BONOMO, S., CARUSO, A., DI STEFANO, A., DI STEFANO, E., FORESI, L., IACCARINO, S.M., LIRER, F., MAZZEI, R., AND SALVATORINI, G., 2002 - *An integrated calcareous plankton biostratigraphic scheme and biochronology for the Mediterranean middle Miocene*. Riv. Ital. Paleont. e Strat., **108**, 2, p. 337-353.
- M.T. STARK, R. BISHOP & E. MIKSA (2000) - *Ceramic Technology and Social Boundaries: Cultural Practices in Kalinga Clay Selection and Use*. Journal of Archaeological Method and Theory, **7** (4), p. 295-331.
- TERRY R. D. & CHILLINGAR G. V. (1955) - *Summary of "concerning some additional aids in studying sedimentary formation" by M. S. Shvetsov*. Journal of Sedimentary Petrology **25**(3), pp. 229-234.
- TUCKER M. E. (1981) - *Sedimentary Petrology: an Introduction*. Blackwell Scientific Publicatio, Oxford.
- VASSALLO S. (1996) - *Coppe lato K-480: tipologia e diffusione*. Quaderni del Museo Archeologico Regionale "Antonio Salinas", **2**.

Ms. ricevuto il 20 febbraio 2006
 Testo definitivo ricevuto il 31 ottobre 2006

Ms. received: February 20, 2006
 Final text received: October 31, 2006

