SPECTROMETRIA PXRF ÎN ANALIZA LANȚULUI DE PRODUCȚIE A CERAMICII CUCUTENIENE: METODOLOGIE ȘI STUDIU DE CAZ

GEORGE BODI[*], RADU GABRIEL PÎRNĂU[**]

Abstract:
The study explores the use of portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry integrated with multivariate statistical analyses to investigate the production chain of Cucuteni ceramics at the Hoisești – La Pod *site (Iași County). The initial pXRF analysis identified 44 chemical elements, but only 11 of these exhibited relative standard deviations below 10%, making them suitable for statistical processing. To organize and interpret the data, an agglomerative hierarchical clustereng algorithm (AGNES) was applied, which allowed the identification of an internal structure highlighting two distinct clusters. The validity of these clusters was confirmed through the Hopkins index (with a value of 0.9) and the analysis of the distance matrix, while additional statistical tests (permutation analysis and the nonparametric Wilcoxon-Mann-Whitney test) confirmed significant differences between the groups.*

The analysis results suggest that the compositional differences do not reflect the various sources of raw materials but rather indicate differences in clay processing techniques. The processes of levigation and decantation, used to separate light from heavy components, alter the final composition: heavy minerals such as zircon (density ~6.5 g/cm^3) are affected differently compared to light minerals (e.g., quartz, feldspars, kaolinite), and the uniform distribution of paste types among the clusters confirms the hypothesis of local production using local sources of raw materials.

In conclusion, the integration of pXRF with complex statistical analyses proves to be an effective method for reconstructing the operational chain of Cucuteni ceramic production. This methodology not only validates the utility of the pXRF technique in the study of archaeological materials but also reveals technological aspects that may lead to new research directions in the field of prehistoric ceramic production technologies.

Keywords: *pottery; Cucuteni; pXRF, multivariate statistics; raw material sources; chaine-operatoire.*

[*] Institutul de Arheologie, Academia Română, Filiala Iași; Centrul Arheoinvest, Institutul de Cercetări Interdisciplinare, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iași; georgebodi@gmail.com.

[**] Centrul de Cercetări Geografice, Academia Română, Filiala Iași; Centrul Arheoinvest, Institutul de Cercetări Interdisciplinare, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iași.

Introducere

Spectrometria de fluorescență cu raze X portabilă (pXRF) a devenit un instrument larg folosit în arheologie, în special pentru analiza materialelor ceramice. Natura sa nedistructivă, ușurința în utilizare și capacitatea de a furniza rapid date despre compoziția elementală o fac o metodă atractivă pentru studierea ceramicii din diverse contexte arheologice. Aplicarea pXRF în analiza ceramicii a facilitat cercetări asupra studiilor de proveniență, reconstrucțiilor tehnologice și rețelelor de comerț, oferind perspective noi asupra comportamentului și interacțiunilor umane din trecut[1].

În ciuda acestor avantaje, pXRF are mai multe limitări care trebuie luate în considerare cu atenție. Probleme precum contaminarea suprafeței, efectele matricei eterogene specifice ceramicii, și adâncimea de penetrare a fascicolului analitic pot afecta acuratețea datelor obținute. În plus, natura semi-cantitativă a pXRF și dificultatea sa de a detecta o serie de elemente (de exemplu elementele ușoare sau lantanidele și actinidele), reprezintă provocări în obținerea unor rezultate de înaltă precizie comparabile cu metodele de laborator precum spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), fluorescența de raze X cu dispersie de lungime de undă (WD-XRF), sau analize prin activare cu neutroni (INAA)[2].

Pentru a atenua aceste deficiențe, cercetătorii au recurs din ce în ce mai mult la abordări statistice multivariate pentru a îmbunătăți interpretarea datelor și a spori acuratețea clasificării. Studiile recente au demonstrat eficacitatea pXRF atunci când este integrat cu analize multivariate, cum ar fi analiza componentelor principale (PCA)[3], algoritmi de învățare nesupervizată (partiționare în clustere ierarhici)[4] sau supervizată[5] , analiza discriminantă (DA)[6] sau rețele neuronale artificiale[7], în distingerea grupurilor de producție ceramică și identificarea variabilității compoziționale. Aceste metode nu numai că sporesc fiabilitatea datelor pXRF, dar permit și o înțelegere mai nuanțată a producției, distribuției și alegerilor tehnologice ale ceramicii.

În acest context, scopul acestui articol este constituit de continuarea[8] explorării sistematice a posibilităților deschise de utilizarea pXRF în caracterizarea ceramicii cucuteniene prin analizarea unui lot provenit din situl cucutenian de fază A de la Hoiești – *La Pod* (jud. Iași, com. Dumești). Studiul este important din două motive. În primul rând, așezarea de la Hoiești este una dintre puținele locuiri cucuteniene investigate, aflate în albia majoră a unui curs de apă, unde, datorită condițiilor de mediu, se presupune că principala funcție era producerea ceramicii[9]. În al doilea rând, atât ceramica de la Hoiești, cât și posibilele surse de materie primă din vecinătatea așezării, beneficiază deja de o caracterizare fizico-chimică complexă[10], în urma acestei analize stabilindu-se

[1] AMICONE *et al.* 2020; BURTON *et al.* 2018; FORNACELLI *et al.* 2021; FRAHM 2018; FRANKEL, WEBB 2012; MOURALIS *et al.* 2022; TANASI *et al.* 2023.

[2] BADRESHANY, PHILIP 2020; DASZKIEWICZ *et al.* 2020; HEIN *et al.* 2021; HUNT, SPEAKMAN 2015; KIM *et al.* 2023; KIM *et al.* 2024; LEMOINE, HALPERIN 2021; ODELLI *et al.* 2020.

[3] ANGOURAKIS *et al.* 2018; AO *et al.* 2023; BURTON *et al.* 2018; FINNIGAN, GOLITKO 2023; MARINO *et al.* 2022; STAPFER *et al.* 2019; TANASI *et al.* 2020.

[4] AMICONE *et al.* 2020; BERNARDINI *et al.* 2024; EL HALIM *et al.* 2020; FRAHM 2018; HEIN *et al.* 2021; LEMOINE, HALPERIN 2021.

[5] ROSE, BAUER 2021; RUSCHIONI *et al.* 2023.

[6] ESLAMI, WICKE, RAJABI 2020.

[7] HEIN, KILIKOGLOU 2024.

[8] Pentru primul studiu din serie a se vedea BODI *et al.* 2025.

[9] BODI 2010: 229-239; BODI *et al.* 2013: 70-79.

[10] OANCEA *et al.* 2017.

faptul că materia primă utilizată este constituită de argilele aluviale prezente în albia râului Bahlui. Existența acestor date ne oferă astfel o bază de cunoaștere față de care putem compara și interpreta rezultatele analizelor pXRF.

Materiale și metodă

În vederea analizării procesului tehnologic de producere a ceramicii provenite din situl de la Hoiești – *La Pod*, în urma evaluării macroscopice a întregului inventar ceramic, au fost selectate 34 de probe, reprezentative pentru toate tipurile de pastă identificate. Împărțirea în categorii a urmat aceleași principii prezentate în studiile anterioare dedicate analizei inventarului ceramic provenit din această așezare[11]. În cadrul categoriei grosiere au fost încadrate acele fragmente ceramice care prezentau o sortare slabă a materiei prime, cu incluziuni non-plastice frecvente și de dimensiuni mari și cu o slabă omogenizare a pastei exprimată de prezența fulgilor de argilă neprelucrați, precum și de numărul crescut și dimensiunea mare a porilor și golurilor din pasta ceramică. Categoria semifină se deosebește de ceramica grosieră printr-o mai bună sortare a materiei prime, cu incluziuni non-plastice mai rare și de dimensiuni mai reduse, dar omogenizarea este în continuare incompletă, fulgi de argilă neprelucrați fiind încă vizibili în matricea ceramică. Ceramica fină este definită de o matrice ceramică omogenă, bine prelucrată și sortată.

Probele selectate au fost pregătite pentru analiză prin tăierea în secțiuni groase, utilizând un fierăstrău cu lamă diamantată. Secțiunile astfel obținute au fost ulterior șlefuite pe foi abrazive de carbură de siliciu, folosind granulații progresive (de la 300 la 2000). Metodologia utilizată de noi urmărește în linii mari procesul de pregătire al probelor din studii similare[12].

După finalizarea procesului de șlefuire, probele au fost curățate sub un jet de apă purificată deionizată, iar eliminarea completă a eventualilor contaminanți proveniți de la agentul abraziv a fost verificată microscopic, utilizând măriri variate, de la 5x la 50x.

Compoziția chimică a probelor a fost determinată cu ajutorul unui spectrometru portabil Bruker Tracer S1 Titan 800, care operează pe principiul fluorescenței cu raze X prin dispersie de energie (ED-XRF), echipat cu un tub de raze X cu anod de rodiu (Rh) și funcționând la o tensiune de 50 kV. Analiza s-a efectuat în modul GeoExploration, implicând trei faze de detecție la 30, 50 și 15 kV, fiecare având o durată de 20 de secunde, pentru un timp total de 60 de secunde per citire, rezultatul final fiind media valorilor înregistrate. Timpul recomandat de citire nu a fost modificat, deoarece verificările noastre au confirmat rezultatele unor studii anterioare care demonstrează că prelungirea acestuia peste 60 de secunde nu conduce la o îmbunătățire semnificativă a acurateței și preciziei analitice[13]. Acuratețea analitică a fost verificată periodic cu o probă de referință standard (CS-M2) furnizată de Bruker.

Strategia de analiză a constat în efectuarea a cel puțin trei și maximum cinci citiri pentru fiecare probă, în funcție de omogenitatea matricei, cu repoziționarea aleatorie a fragmentului ceramic între citiri, evitându-se astfel suprapunerea zonelor analizate. Valorile finale pentru concentrațiile elementelor chimice au fost obținute prin calcularea mediei tuturor citirilor pentru fiecare probă. Această strategie minimizează influența particulelor de dimensiuni mari provenite fie

[11] BODI 2010: 134-147; BODI *et al.* 2017.

[12] BURTON *et al.* 2018; FRAHM 2018; LEMOINE, HALPERIN 2021.

[13] NEWLANDER *et al.* 2015.

de la eventualii degresanți, fie de la componenta non-plastică a materiei prime și care pot afecta în mod negativ relevanța rezultatelor[14].

Întreaga analiză statistică a fost implementată în softul analitic R, versiunea 4.4.1[15], cu utilizarea mediului de dezvoltare integrat RStudio, versiunea 2024.09.0+375 „Cranberry Hibiscus"[16]. Pachetele majore suplimentare utilizate au fost, pentru analize statistice, dbscan versiunea 1.0.7[17], clValid versiunea 0.7[18], factoextra versiunea 1.0.7[19], lmPerm versiunea 2.1.0[20], FactoMineR versiunea 2.11[21], și tidyverse versiunea 2.0.0[22], iar pentru vizualizări, ggplot2 versiunea 3.5.1[23], ggstatsplot[24] și factoextra.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Analiza pXRF a permis identificarea a 44 de elemente chimice, de la magneziu la uraniu. Dintre acestea, numai 11 elemente prezentau acuratețea și precizia necesare pentru prelucrarea statistică, având deviații standard relative mai mici de 10%[25] (Tabel 1).

Analiza exploratorie a setului de date final ne indică existența unei valori extreme univariate asociate zincului (Grafic 1). Pentru identificarea acesteia, dar și a altor posibile anomalii multivariate, am ales evaluarea densității locale, datorită avantajelor pe care acest tip de abordare le prezintă față de metodele bazate pe proceduri statistice sau pe calculul distanțelor, aceasta abordând problema valorilor extreme din perspectiva gradului relativ de izolare a acestora față de eventualele grupuri existente în setul de date fiind capabilă să identifice valorile extreme prezentând rezultate foarte bune în cazul seturilor de date cu densități variabile și dimensionalitate redusă[26]. În urma calculării scorurilor locale observăm că proba 29, cu un scor mai mare de 2,25, constituie o valoare extremă globală, urmând astfel a fi exclusă înainte de efectuarea partiționării setului de date (Grafic 2). Re-examinarea setului de date in urma eliminării probei 29 ne indică persistența unor posibile valori extreme univariate în cazul aluminiului, siliciului, zirconiului și stronțiului (Grafic 3). Recalcularea scorurilor densității locale ne arată existența a șase probe cu scoruri cuprinse între 1,25 și 1,45, indicând o izolare relativă a acestora față de restul eșantionului, dar pe care ezităm să le clasificăm ca reprezentând valori extreme (Grafic 4).

În aceste condiții, algoritmul utilizat pentru partiționarea setului de date în grupuri va fi unul de tip ierarhic aglomerativ (AGNES în acest caz) dat fiind faptul că abordarea specifică de tip *de jos în sus*, care implică un proces care începe cu un număr maxim de clustere, egal cu numărul de

[14] FORNACELLI *et al.* 2021; JONES, CAMPBELL 2021; LEMOINE, HALPERIN 2021; SIMSEK FRANCI, COLOMBAN 2022; STAPFER *et al.* 2019.

[15] R CORE TEAM 2024.

[16] POSIT TEAM 2024.

[17] HAHSLER, PIEKENBROCK, DORAN 2019.

[18] BROCK *et al.* 2008.

[19] KASSAMBARA, MUNDT 2020.

[20] WHEELER, TORCHIANO 2016.

[21] LE, JOSSE, HUSSON 2008.

[22] WICKHAM *et al.* 2019.

[23] WICKHAM 2016.

[24] PATIL 2021.

[25] DESROCHES *et al.* 2018; ESLAMI, WICKE, RAJABI 2020; MARINO *et al.* 2022.

[26] BREUNIG *et al.* 2000; KOTU, DESHPANDE 2019: 460-465; SMITI 2020.

obiecte, și se continuă prin fuziuni succesive, permite pentru fiecare iterație, evaluarea distanțelor dintre toate perechile de clustere și selectarea perechii cu cea mai mică distanță. Această selecție determină fuziunea următoarei perechi, creând un nou cluster care reunește obiectele din ambele grupuri, iar după fiecare fuziune, se recalculează distanțele dintre clusterul nou format și toți ceilalți clustere rămași. Deși, din punct de vedere computațional, această abordare este mai solicitantă decât partiționările în jurul unor măsuri ale centralității, și este astfel mai puțin eficientă în cazul seturilor mari de date, actualizarea iterativă a distanțelor dintre grupuri asigură reflectarea corectă la fiecare pas a relațiilor de similaritate, adaptându-se la schimbările de structură ale datelor și permițând identificarea și izolarea posibilelor valori extreme semnalate în pasul anterior[27].

În același timp, acest algoritm împărtășește același neajuns cu toate celelalte metode de partiționare utilizate frecvent: va împărți setul de date în grupuri indiferent dacă acestea există cu adevărat în structura intrinsecă a acestuia. Astfel, următorul pas obligatoriu este constituit de verificarea tendinței de grupare a datelor prin calcularea indicelui Hopkins și a matricei distanței dintre indivizi. Valoarea indicelui Hopkins de 0.9, precum și examinarea reprezentării grafice a matricei distanțelor (Grafic 5), unde observăm nuclee distincte de cazuri cu distanțe apropiate de 0, ne indică existența clusterelor în structura datelor. Procedura de partiționare efectivă ne indică existența a două grupuri (Grafic 6), fapt confirmat și de calculul indicilor de validitate și stabilitate internă, unde indicii *silhouette*, Dunn și de conectivitate, precum și proporția medie de nesuprapunere, distanța medie între medii și *figure of merit* (Tabel 2) marchează partiționarea în două grupuri ca soluție optimă. Existența unor diferențe relevante din punct de vedere statistic ne este confirmată și de analiza variației cu permutări, a cărei valoare p mai mică de 2.2e-16 ne indică cvasi-imposibilitatea ca diferențele dintre cei doi clustere identificați să constituie rezultatul hazardului (Tabel 3). Aceeași concluzie rezultă și din examinarea tabelului 4, care prezintă rezultatele analizei variației defalcate pe elemente chimice. Cu excepția calciului și a manganului, și posibil și a stronțiului, cu o valoare p de 0.04 foarte apropiată de pragul de acceptare a ipotezei nule, toate celelalte elemente incluse în analiză confirmă organizarea setului de date în două grupuri distincte (Grafic 7).

Pentru vizualizarea și înțelegerea diferențelor dintre grupuri am ales soluția oferită de pachetul ggstatsplot, care ne permite realizarea unei vizualizări complexe, incluzând rezultatele unor analize comparative. Datorită suspiciunii persistenței unor valori extreme în setul de date, am ales utilizarea tehnicilor nonparametrice bazate pe măsurători de tip rang datorită independenței acestora față de condițiile privitoare la normalitatea curbei de distribuție, precum și ale omogenității dispersiei acesteia[28]. În implementare am ales testul Wilcoxon-Mann-Whitney pentru eșantioane independente (MWW / MWU) care examinează relevanța diferenței dintre mediile rangurilor a două grupuri, datorită capacității sale de a lucra cu seturi de date de dimensiuni reduse, pentru care calculează valoarea exactă a valorii p pentru un număr al valorilor finite conținute de eșantion mai mic de 50[29]. Graficul 8 prezintă diagramele de tip box plot comparative ale clusterelor pentru fiecare element chimic analizat, precum și valorile statistice $W_{Mann\text{-}Whitney}$ (cea mai mică sumă a rangurilor grupurilor comparate), $\hat{r}$ *rank biserial* (mărimea efectului / puterea și direcția de corelație a celor

[27] KAUFMAN, ROUSSEEUW 2005.

[28] KRASKA-MILLER 2014: 37-38.

[29] KLOKE, MCKEAN 2015: 52-53; NUSSBAUM 2015: 151-154; R CORE TEAM 2024: descrierea funcției wilcox.test.

două grupuri[30]), *p* (probabilitatea de acceptare a ipotezei nule – diferențele observate între cele două grupuri constituie rezultatul hazardului), și $\boldsymbol{CI_{95\%}}$ (intervalul de încredere de 95% pentru situarea diferenței între medianele perechi calculat pe baza estimatorului Hodges - Lehman). Dată fiind dimensiunea redusă a setului nostru de date, este important să menționăm faptul că, deși valoarea *p* ne indică relevanța statistică a analizei, aceasta trebuie coroborată cu o evaluare a mărimii efectului, care constituie o modalitate de apreciere a puterii analitice a testului și ne permite să apreciem dacă diferența între grupuri este relevantă în practică. Valorile propuse pentru interpretarea $\hat{r}$ variază de la 0 la ± 1, unde valorile cuprinse între 0 și ±0,3 indică o putere inexistentă / mică, între ±0,3 și ±0,5 o putere moderată, iar între ±0,5 și ±1 o putere mare[31]. Calcularea intervalului de încredere de 95% al diferenței între mediane constituie o modalitate independentă de verificare a rezultatelor testului WMW, oferind confirmare pentru respingerea ipotezei nule în cazul în care valoarea zero se situează în interiorul intervalului[32]. În urma examinării graficului, observăm în primul rând faptul că procentajele calciului (Ca) și manganului (Mn) nu prezintă într-adevăr diferențe între cele două grupuri; în plus se confirmă bănuiala conform căreia valoarea *p* a stronțiului (Sr) obținută în urma analizei variației prin permutări nu exprimă o diferență reală între clustere, în acest caz valoarea *p* calculată fiind de 0,1, cu un interval de încredere de 95% al diferenței situat între -0,64 și 0,05. Pentru toate celelalte elemente chimice incluse în analiză valorile *p* și intervalele de încredere confirmă rezultatele inițiale ale analizei variației. De asemenea, diagramele box plot și direcționalitatea, pozitivă sau negativă, a valorilor mărimii efectului ne arată faptul că diferențierea dintre grupuri este făcută de procentaje relative crescute de aluminiu (Al), fier (Fe), potasiu (K), rubidiu (Rb), siliciu (Si), titan (Ti), și zinc (Zn) în cadrul primului cluster, și de procentaje relativ mai mari de zirconiu în cadrul celui de al doilea cluster.

Pentru discutarea acestor rezultate trebuie să reamintim că analizele precedente indică utilizarea materiilor prime locale[33], dar și să ținem cont de faptul că raportul dintre titan și zirconiu, două elemente rezistente la alterare și utilizate în diagnosticarea heterogenității materialului parental în cazul formării solurilor[34], prezinta o separare clară a grupurilor doar pe axa zirconului, centrele densității clusterelor fiind totuși relativ apropiate, iar valoarea extremă exclusă inițial din analiză este situată în centrul de densitate al clusterului 1 (Grafic 9). Dacă luăm în considerare toate aceste date, ezităm să considerăm diferențele observate între cei doi clustere ca reflectând surse de materii prime distincte, ci mai degrabă modalități diferite de tratare a argilei în vederea producerii ceramicii. Este cunoscut faptul că procedee precum levigarea și decantarea argilelor produc schimbări în compoziția chimică observabilă în produsele ceramice finite, care se caracterizează prin procentaje relative mai ridicate ale mineralelor ușoare și mai scăzute pentru mineralele grele față de materia primă utilizată[35]. În rândul mineralelor grele se încadrează zirconul, cu o densitate de 6,5 g/cm^3, în timp ce restul mineralelor majore identificate în argila de la Hoisești[36], precum cuarțul (SiO_2), feldspații precum ilitul [$K_{0,65}Al_2(OH)_2Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10}$] / muscovitul [$KAl_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$], și albitul [$NaAlSi_3O_8$ (Ab)], alumino-silicații precum biotitul [$K(Mg, Fe)_3(OH)_2AlSi_3O_{10}$] și

[30] CORDER, FOREMAN 2014: 140; KERBY 2014.

[31] COHEN 1992; NUSSBAUM 2015: 88.

[32] KRASKA-MILLER 2014: 112-113.

[33] OANCEA *et al.* 2017.

[34] ZHANG *et al.* 2023.

[35] BLACKMAN 1992; ERAMO 2020; LI *et al.* 2005.

[36] OANCEA *et al.* 2017.

caolinitul [$Al_2(OH)_4Si_2O_5$], sau carbonații precum calcitul($CaCO_3$) și dolomitul [$CaMg(CO_3)_2$] constituie minerale neferoase cu densități specifice mici (ex: 2,71 g/cm^3 pentru calcit; 2,65 g/cm^3 pentru cuarț; 2,6-2,63 g/cm^3 pentru caolin; 2,55 – 2,76 g/cm^3 pentru feldspați, 2,99-3,16 g/cm^3 pentru biotit); fierul și titanul identificate în compoziția fragmentelor ceramice analizate ar putea intra de asemenea și în compoziția unor minerale feroase aflate sub limitele de detecție în cadrul probelor analizate în cercetările noastre anterioare, dar și acestea prezintă valori ale densității de 4,9 – 5,3 g/cm^3 pentru hematit (Fe_2O_3), și de 4,5 – 5 g/cm^3 pentru ilmenit ($FeTiO_3$)[37], astfel încât relația de corelație negative dintre procentajele acestor elemente și cele ale zirconiului nu sunt în măsură să contrazică ipoteza noastră. Distribuția relativ uniformă a tipurilor de pastă identificate între cei doi clustere (Grafic 10), susține nu doar ipoteza noastră inițială privitoare la producția locală a ceramicii de la Hoisești, dar pare a reflecta și o preferință pentru producerea ceramicii grosiere din materia primă nerafinată a clusterului 2.

Concluzii

Având în vedere rezultatele obținute, considerăm că studiul de față a demonstrat că Spectrometria de fluorescență cu raze X portabilă, integrată cu o analiză statistică multivariată riguroasă, reprezintă o abordare eficientă pentru investigarea lanțului de producție a ceramicii cucuteniene. Metodologia aplicată, de la pregătirea minuțioasă a probelor (prin secționare, șlefuire și curățare) până la analiza spectroscopică și evaluarea statistică a datelor, a permis identificarea a 44 de elemente chimice, din care un subset de 11 elemente cu deviații standard relative sub 10% a furnizat o bază suficientă pentru prelucrarea statistică. Această selecție a asigurat acuratețea datelor utilizate în analiza diferențierii clusterelor. Metodologia de analiză multivariată implicând identificarea valorilor extreme și evaluarea densității locale, combinată cu algoritmul AGNES pentru partiționare ierarhică, a evidențiat existența unei structuri interne a setului de date, rezultatele indicând o partiționare optimă în două grupuri, susținută de multiple teste statistice (inclusiv analiza variației cu permutări și testul Wilcoxon-Mann-Whitney). Diferențele semnificative în compoziția chimică între clusterele identificați în urma prelucrării statistice par să nu reflecte variații în sursele materiei prime, ci mai degrabă diferențe în tehnologiile de prelucrare a argilei. Aceste constatări ne conduc la ipoteza că, în contextul așezării de la Hoisești – *La Pod*, diferențele observate sunt mai degrabă rezultatul unor practici tehnologice distincte decât ale unor surse de materie primă diferite.

În concluzie, abordarea propusă nu numai că validează utilitatea pXRF în studiul ceramicii arheologice, dar și evidențiază potențialul său de a dezvălui subtilități ale lanțului operator specific producerii ceramicii cucuteniene. Rezultatele obținute deschid noi direcții pentru cercetări viitoare, subliniind necesitatea integrării tehnicilor analitice *low-cost* cu analize statistice complexe pentru a reconstrui cu acuratețe lanțul operațional de producție al ceramicii.

Această sinergie metodologică deschide noi perspective pentru cercetări viitoare și pentru aprofundarea cunoașterii tehnologiilor preistorice de producere a ceramicii.

[37] HALDAR 2020: 8-16,tabel 1.3, și *passim*; SCHULZE 1988: 68, tabel 4-3; SCOTT, AMONETTE 1988: 552.

MULȚUMIRI

Autorii își exprimă mulțumirile pentru sprijinul oferit prin punerea la dispoziție a infrastructurii de cercetare proiectului *Centru de cercetare cu tehnici integrate pentru investigarea aerosolilor atmosferici în România* (RECENT AIR), finanțat în cadrul POC/448/1/1/Mari infrastructuri de CD, al „Universității Alexandru Ioan" Cuza din Iași.

ACKNOWLEDGEMENT

Această lucrare a fost sprijinită de un grant al Ministerului Cercetării, Inovării și Digitizării, CNCS-UEFISCDI, proiect numărul PN-IV-P1-PCE-2023-0040, în cadrul PNCDI IV.

BIBLIOGRAFIE

AMICONE *et al.* 2020 — Amicone, S., Freund, K., Mancini, P., D'Oriano, R., Berthold, C., *New insights into Early Iron Age connections between Sardinia and Etruria: Archaeometric analyses of ceramics from Tavolara,* in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 33, 102452.

ANGOURAKIS *et al.* 2018 — Angourakis, A., Martínez Ferreras, V., Torrano, A., Gurt Esparraguera, J., *Presenting multivariate statistical protocols in R using Roman wine amphorae productions in Catalonia, Spain,* in: *Journal of Archaeological Science*, 93, 150-165.

AO *et al.* 2023 — Ao, X., He, L., Shao, J., Wu, J., Li, T., *Handheld X ray fluorescence analysis of pottery unearthed from the site of Xinjie in Shaanxi Province of Northern China,* in: *Asian Archaeology*, 7, 63-80. doi:10.1007/s41826-023-00068-2.

BADRESHANY, PHILIP 2020 — Badreshany, K., Philip, G., *Ceramic studies and petrographic analysis in Levantine archaeology, the limitations of current approaches,* in: *Levant*, 52(1-2), 5-14. doi:10.1080/00758914.2020.1786270.

BERNARDINI *et al.* 2024 — Bernardini, F., Velicogna, M., De Min, A., Barago, N., Antonelli, F., Micheli, R., Piorico, M., Roma, S., Visentini, P., *Exploring pottery technology and mineralogical, petrographic and chemical composition at the Neolithic pile-dwelling site of Palù di Livenza in north-east Italy,* in: *Archaeological and Anthropological Sciences*, 16(145). doi:10.1007/s12520-024-02043-z.

BLACKMAN 1992 — Blackman, M., *The Effect of Human Size Sorting on the Mineralogy and Chemistry of Ceramic Clays*, in: Neff, H. (ed.), *Chemical Characterization of Ceramic Paste (Monographs in World Archaeology, no. 7)*, Prehistory Press, Madison, 113-124.

BODI 2010 — Bodi, G., *Hoisești - La Pod. O așezare cucuteniană pe valea Bahluiului,* Ed. PIM, Iași.

BODI *et al.* 2025 — Bodi, G., Pîrnău, R., Tencariu, F.-A., Asăndulesei, A., *Investigații pXRF ale ceramicii cucuteniene de la Cucuteni – Cetățuia,* in: Enea, S., Tencariu, F.-A., Asăndulesei, A., Lazanu, C. (ed.), *O Inimă dedicată Timpurilor Străvechi. Profesorul Dumitru Boghian la 70 de ani*, Ed. Cetatea de Scaun, Târgoviște, 241-266.

BODI *et al.* 2017 Bodi, G., Vasiliu, A.-L., Oancea, A. V., Olaru, M., *Investigație metodologică asupra posibilității caracterizării porozității ceramice cu ajutorul analizei automate a imaginilor digitale*, in: *Cercetări Istorice (serie nouă)*, XXXVI, 55-80.

BODI *et al.* 2013 Bodi, G., Pîrnău, R., Danu, M., Cavaleriu, R., *Cercetări Interdisciplinare în Neo-Eneoliticul din Nord-Estul României*, Ed. Universității „Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Iași.

BREUNIG *et al.* 2000 Breunig, M., Kriegel, H.-P., Ng, R., Sander, J., *LOF: identifying density-based local outliers*, in: *SIGMOD Record*, 29(2), 93-104.

BROCK *et al.* 2008 Brock, G., Pihur, V., Datta, S., Datta, S., *clValid: An R Package for Cluster Validation*, in: *Journal of Statistical Software*, 25(4), 1-22.

BURTON *et al.* 2018 Burton, M., Quinn, P., Tamberino, A., Levy, T. *Ceramic composition at Chalcolithic Shiqmim, northern Negev desert, Israel: investigating technology and provenance using thin section petrography, instrumental geochemistry and calcareous nannofossils*, in: *Levant*, 50(2), 237-257.

COHEN 1992 Cohen, J., *A Power Primer*, in: *Psychological Bulletin*, 112(1), 155-159. doi:10.1037/0033-2909.112.1.155.

CORDER, FOREMAN 2014 Corder, G., Foreman, D., *Nonparametric Statistics. A Step-by-Step Approach.(Second Edition)*, Wiley Publishing House, Hoboken.

DASZKIEWICZ *et al.* 2020 Daszkiewicz, M., Gavrylyuk, N., Hellström, K., Kaiser, E., Kashuba, M., Kulkova, M., Nykonenko, D., Schneider, G., Winger, K., *Possibilities and limitations of pXRF as a tool for analysing ancient pottery: a case study of Late Bronze and Early Iron Age pottery (1100-600 BC) from the northern Black Sea region*, in: *Praehistorische Zeitschrift*, 95(1), 238-266.

DESROCHES *et al.* 2018 Desroches, D., Bédard, L., Lemieux, S., Esbensen, K., *Suitability of using a handheld XRF for quality control of quartz in an industrial setting*, in: *Minerals Engineering*, 126, 36-43.

EL HALIM *et al.* 2020 El Halim, M., Daoudi, L., El Alaoui El Fels, A., Rebbouh, L., El Ouahabic, M., Fagel, N., *Non-destructive portable X-ray Fluorescence (pXRF) method for the characterization of Islamic architectural ceramic: Example of Saadian tombs and El Badi palace ceramics (Marrakech, Morocco)*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 32, 102422.

ERAMO 2020 Eramo, G., *Ceramic technology: how to recognize clay processing*, in: *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12, 164. doi:10.1007/s12520-020-01132-z.

ESLAMI, WICKE, RAJABI 2020 Eslami, M., Wicke, D., Rajabi, N., *Geochemical analyses result of prehistoric pottery from the site of Tol-e Kamin (Fars, Iran) by pXRF*, in: *STAR: Science &Technology of Archaeological Research*, 6(1), 61-71.

FINNIGAN, GOLITKO 2023 Finnigan, L. D., Golitko, M., *A pXRF analysis of historic brick chemical data throughout the lake Michigan Morainic region, United States*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 103817. doi:10.1016/j.jasrep.2022.103817.

FORNACELLI *et al.* 2021 Fornacelli, C., Volpi, V., Ponta, E., Russo, L., Briano, A., Donati, A., Giamello, M., Bianchi, G., *Grouping Ceramic Variability with pXRF for Pottery Trade and Trends in Early Medieval Southern Tuscany. Preliminary Results from the Vetricella Case Study (Grosseto, Italy)*, in: *Applied Sciences*, 11, 11859.

FRAHM 2018 Frahm, E., *Ceramic studies using portable XRF: From experimental tempered ceramics to imports and imitations at Tell Mozan, Syria*, in: *Journal of Archaeological Science*, 90, 12-38.

FRANKEL, WEBB 2012 Frankel, D., Webb, J., *Pottery production and distribution in prehistoric Bronze Age Cyprus. An application of pXRF analysis*, in: *Journal of Archaeological Science*, 39, 1380-1387.

HAHSLER, PIEKENBROCK, DORAN 2019 Hahsler, M., Piekenbrock, M., Doran, D., *dbscan: Fast Density-Based Clustereng with R*, in: *Journal of Statistical Software*, 91(1), 1-30.

HALDAR 2020 Haldar, S., *Introduction to Mineralogy and Petrology*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, Cambridge MA.

HEIN, KILIKOGLOU 2024 Hein, A., Kilikoglou, V., *Categorization of Archaeological Ceramics Based on Their Elemental Composition Using Self ORganising Maps (SOM)*, in: Hein, A. (ed.), *Big Data in Archaeology. Proceedings of the 4th Conference of the Greek Chapter of the Computer Applications and Quantitative Methods in Archaeology. (CAA-GR). 21-22 October 2021*, Institute for Nanoscience and Nanotechnology – National Centre for Scientific Research "Demokritos", Atena, 116-122.

HEIN *et al.* 2021 Hein, A., Dobosz, A., Day, P. M., Kilikoglou, V., *Portable ED-XRF as a tool for optimizing sampling strategy: The case study of a Hellenistic amphora assemblage from Paphos (Cyprus)*, in: *Journal of Archaeological Science*, 133, 105436. doi:10.1016/j.jas.2021.105436.

HUNT, SPEAKMAN 2015 Hunt, A., Speakman, R., *Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics*, in: *Journal of Archaeological Science*, 53, 1-13.

JONES, CAMPBELL 2021 Jones, R., Campbell, L., *Testing Composition by pXRF Analysis against Ceramic Shape, Style and Stamp: A Case Study from Samian Found on Hadrian's Wall*, in: Hegewisch, M., Daszkiewicz, M., Schneider G. (eds.), *Using pXRF for the Analysis of Ancient Pottery. An Expert Workshop in Berlin 2014*, Topoi, Berlin, 63-89.

KASSAMBARA, MUNDT 2020 Kassambara, A., Mundt, F., *factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses*, in: https://CRAN.R-project.org/package=factoextra (17.03.2025).

KAUFMAN, ROUSSEEUW 2005 Kaufman, L., Rousseeuw, P., *Finding Groups in Data. An Introduction to Cluster Analysis*, John Wiley & Sons Publishing House, Hoboken.

KERBY 2014 Kerby, D., *The Simple Difference Formula: An Approach to Teaching Nonparametric Correlation*, in: *Comprehensive Psychology*, 3. doi:10.2466/11.IT.3.1.

KIM *et al.* 2024 Kim, H., Kim, J., Park, J.-W., Oh, Y., Conte, M., Park, J., Hong, S., Kim, J., *Firing temperature of ceramics and post-depositional alterations of alkali element composition: INAA and pXRF analyses of early historical ceramics from central-western Korea*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 54, 104419. doi:10.1016/j.jasrep.2024.104419.

KIM *et al.* 2023 Kim, J., Park, J.-W., Kim, H., Oh, Y., Park, J., Conte, M., Kim, J., *Selecting reproducible elements in non-destructive portable X-ray fluorescence analysis of prehistoric and early historical ceramics from Korea*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 47, 103788.

KLOKE, MCKEAN 2015 Kloke, J., McKean, J., *Nonparametric Statistical Methods using R*, CRC Press, Boca Raton, London, New York.

KOTU, DESHPANDE 2019 Kotu, V., Deshpande, B., *Data Science. Concepts and Practice*, Elsevier, Cambridge, MA.

KRASKA-MILLER 2014 Kraska-Miller, M., *Nonparametric Statistics for Social and Behavioral Sciences*, CRC Press, Boca Raton, London, New York.

LE, JOSSE, HUSSON 2008 Le, S., Josse, J., Husson, F., *FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis*, in: *Journal of Statistical Software*, 25(1), 1-18.

LEMOINE, HALPERIN 2021 LeMoine, J.-B., Halperin, C., *Comparing INAA and pXRF analytical methods for ceramics: A case study with Classic Maya wares*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 36, 102819.

LI *et al.* 2005 Li, B.-p., Greig, A., Zhao, J.-x., Collerson, K., *ICP-MS trace element analysis of Song dynasty porcelains from Ding, Jiexiu and Guantai kilns, north China*, in: *Journal of Archaeological Science*, 32, 251-259.

MARINO *et al.* 2022 Marino, M., Stoner, W., Fargher, L., Glascock, M., *Comparing three sample preparation techniques for portable X-ray fluorescence: A case study of Coarse Orange ceramic jars, Veracruz, Mexico*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 41, 103315.

MOURALIS *et al.* 2022 Mouralis, D., Verati, C., Durrenmath, G., Lardeaux, J.-M., Binder, D., *Characterization and study of the provenance of ceramics using portable X-ray fluorescence (pXRF): test study on terrae with granitic and metamorphic components from Castellar – Pendimoun (Impressa and Cardial, 6th millennium BCE)*, in: Binder, D., Manen, C. (eds.), *Céramiques imprimées de Méditerranée occidentale (VIe millénaire AEC) : données, approches et enjeux nouveaux / Western Mediterranean Impressed Wares (6th millennium BCE): New data, approaches and challenges*, Société préhistorique française, Paris, 307-326.

NEWLANDER *et al.* 2015 Newlander, K., Goodale, N., Jones, G., Bailey, D., *Empirical study of the effect of count time on the precision and accuracy of pXRF data*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 3, 534-548.

NUSSBAUM 2015 Nussbaum, E., *Categorical and Nonparametric Data Analysis. Choosing the Best Statistical Technique*, Routledge, New York și Londra.

OANCEA *et al.* 2017 Oancea, A., Bodi, G., Nica, V., Ursu, L., Drobotă, M., Coțofană, C., Vasiliu, A.L., Simionescu, B.C., Olaru, M., *Multi-analytical characterization of Cucuteni pottery*, in: *Journal of The European Ceramic Society*, 37(15), 5079-5098. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.018.

ODELLI *et al.* 2020 Odelli, E., Palleschi, V., Legnaioli, S., Cantini, F., Raneri, S., *Graph clustereng and portable X-Ray Fluorescence: An application for in situ, fast and preliminary classification of transport amphoras*, in: *Spectrochimica Acta Part B*, 172, 105966.

PATIL 2021 Patil, I., *Visualizations with statistical details: The 'ggstatsplot'*, in: *Journal of Open Source Software*, 6(61), 3167. doi:10.21105/joss.03167.

POSIT TEAM 2024 Posit Team, *RStudio: Integrated Development Environment for R*. Posit Software, PBC, Boston MA.

R CORE TEAM 2024 R Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna.

ROSE, BAUER 2021 Rose, N., Bauer, A., *A field study of ceramics bearing pan-Black Sea decorative motifs from Sinop, Turkey, using pXRF*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 40, Part A, 103239. doi:10.1016/j.jasrep.2021.103239.

RUSCHIONI *et al.* 2023 Ruschioni, G., Malchiodi, D., Zanaboni, A. M., Bonizzoni, L., *Supervised learning algorithms as a tool for archaeology: Classification of ceramic samples described by chemical element concentrations*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 103995. doi:10.1016/j.jasrep.2023.103995.

SCHULZE 1988 Schulze, D., *Separation and Concentration of Iron-Containing Phases*, in: Stucki, J., Goodman, B., Schwertmann, U. (eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, 63-81.

SCOTT, AMONETTE 1988 Scott, A., Amonette, J., *Role of Iron in Mica Weathering*, in: Stucki, J. W., Goodman, B. A., Schwertmann, U. (eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, 537-623.

SIMSEK FRANCI, COLOMBAN 2022 Simsek Franci, G., Colomban, P., *On-Site Identification of Pottery with pXRF: An Example of European and Chinese Red Stonewares*, in: *Heritage*, 5, 88-102.

SMITI 2020 Smiti, A., *A critical overview of outlier detection methods*, in: *Computer Science Review*, 38, 100306.

STAPFER *et al.* 2019 Stapfer, R., Heitz, C., Hinz, M., Hafner, A., *Interdisciplinary examinations carried out on heterogeneous coarse ceramics from Neolithic lakeside settlements in the Northern Alpine Foreland (3900–3500 BCE): Analysis strategy and preliminary results from a test series using pXRF*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 25, 217–238.

TANASI *et al.* 2023 Tanasi, D., Gradante, I., Gennaro, A., Hassam, S., Sgarlata, M., Tykot, R., Vianello, A., *Chemical characterization via pXRF of Late Roman pottery from Sicily : new data from the excavations at the Catacombs of St. Lucy at Siracusa (2011-2015)*, in: Caminneci, V., Giannitrapani, E., Parello, M., Rizzo, M. (Eds.), *Late Roman Coarse Wares, Cooking Wares and Amphorae in the Mediterranean: Archaeology and Archaeometry. Land and Sea: Pottery Routes*, Archaeopress, Oxford, 293-300).

TANASI *et al.* 2020 Tanasi, D., Tykot, R., Pirone, F., Vella, N., *Non-destructive pXRF analysis of Middle Bronze and Iron Age pottery from Malta*, in: Tanasi, D., Cardona, D. (eds.), *The Maltese Archipelago at the Dawn of History. Reassessment of the 1909 and 1959 excavations at Qlejgħa tal-Baħrija and other essays*, Archaeopress, Oxford, 109-120.

WHEELER, TORCHIANO 2016 Wheeler, B., Torchiano, M., *lmPerm: Permutation Tests for Linear Models*, in: https://CRAN.R-project.org/package=lmPerm (17.03.2025).

WICKHAM 2016 Wickham, H., *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*, Springer-Verlag New York.

WICKHAM *et al.* 2019 Wickham, H., Averick, M., Bryan, J., Chang, W., McGowan, L. D., François, R., Grolemund, G., Hayes, A., Henry, L., Hester, J., Kuhn, M., Pedersen, T.L., Miller, E., Bache, S.M., Müller, K., Ooms, J., Robinson D., Seidel, D.P., Spînu, V., Takahashi, K., Vaughan, D., Wilke, C., Woo, K., Yutani, H., *Welcome to the {tidyverse}*, in: *Journal of Open Source Software*, 4(43), 1686. doi:10.21105/joss.01686.

ZHANG *et al.* 2023 Zhang, Y., Hartemink, A., Huang, J., Minasny, B., *Digital Soil Morphometrics*, in: Baeumler, R., Stockmann, U. (eds.), *Encyclopedia of Soils in the Environment. Volume Four: Pedology & Pedometric*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, Cambridge MA, 568-578.

LIST OF DIAGRAMS

Graph. 1. Exploratory analysis illustrating the distribution of each element's values and the correlations among pairs of elements.

Graph. 2. Identification of outliers based on the local density score.

Graph. 3. Exploratory analysis illustrating the distribution of each element's values and the correlations among pairs of elements after removal of outliers.

Graph. 4. Re-evaluation of outliers based on the local density score.

Graph. 5. Graphical representation of the distance matrix among the data points.

Graph. 6. Dendrogram resulting from the hierarchical partitioning of the data set.

Graph. 7. Graphical representation of the positioning of the samples analyzed on the first two principal components according to the identified clusters.

Graph. 8. Comparative analysis of the paired differences between the chemical element concentrations in relation to their respective clusters.

Graph. 9. Graph of the distribution of analyzed samples as a function of the Ti/Zr ratio, indicating the point density distribution in relation to their respective clusters.

Graph. 10. Graphical representation of the distribution of ceramic types according to the two clusters.

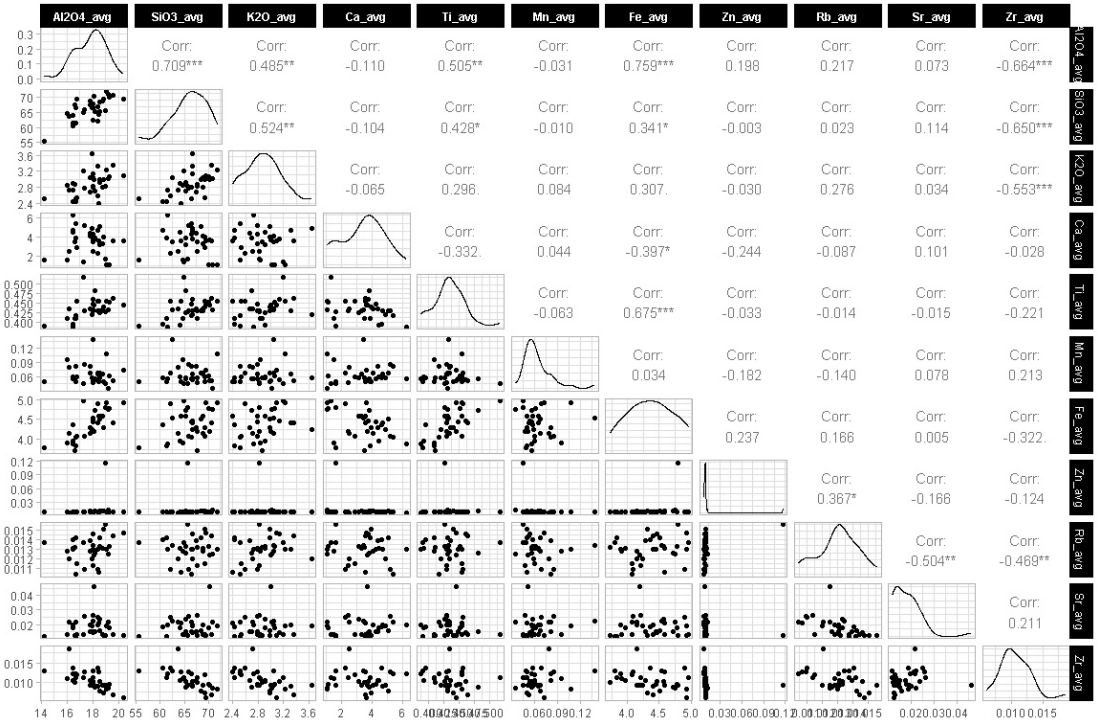
LIST OF TABLES

Table 1. Chemical elements identified with a relative standard deviation below 10%.

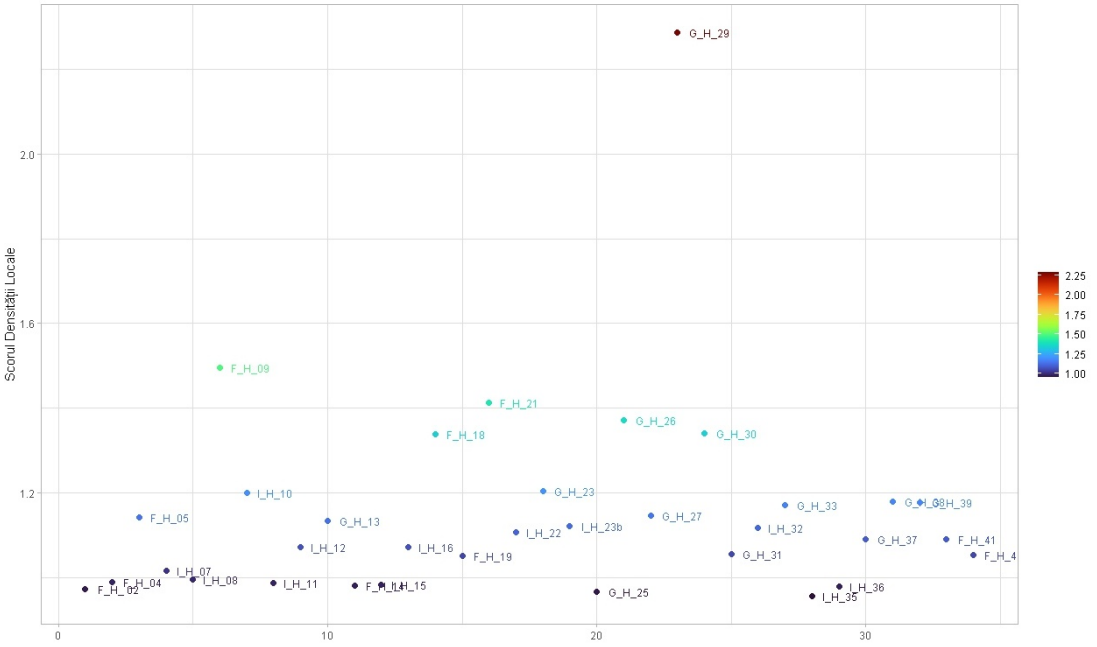
Table 2. Results of the evaluation of internal validity and stability of the groups identified following clustering.

Table 3. Results of the variance analysis between clusters.

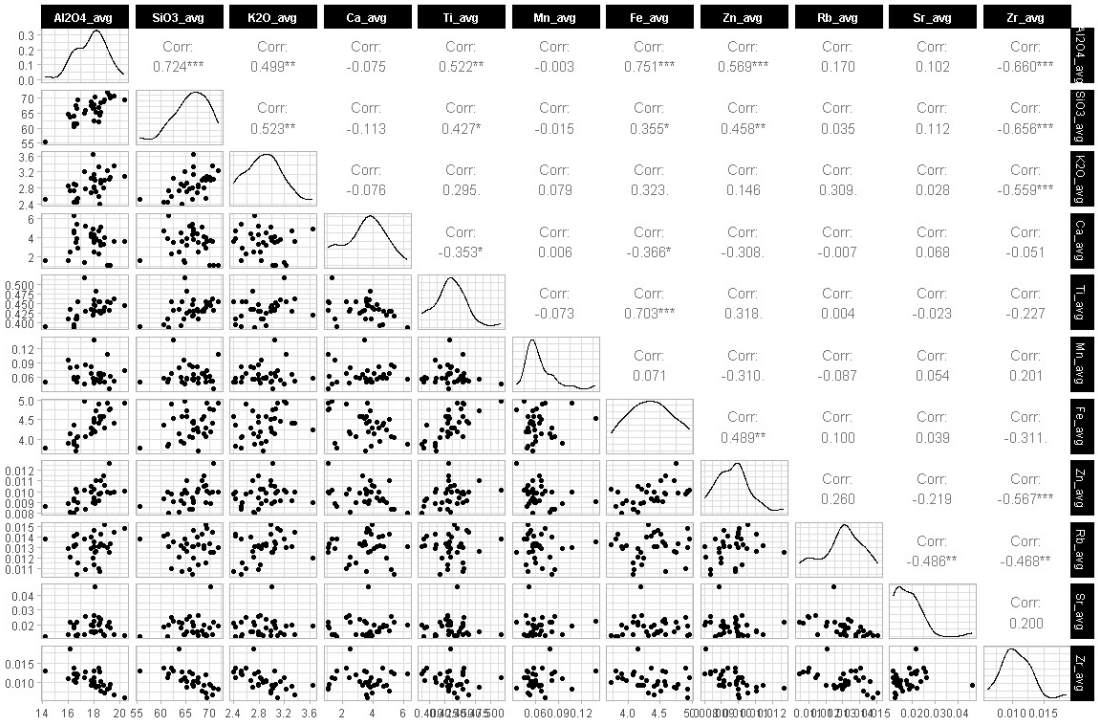
Table 4. Results of the variance analysis among the clusters' chemical elements.



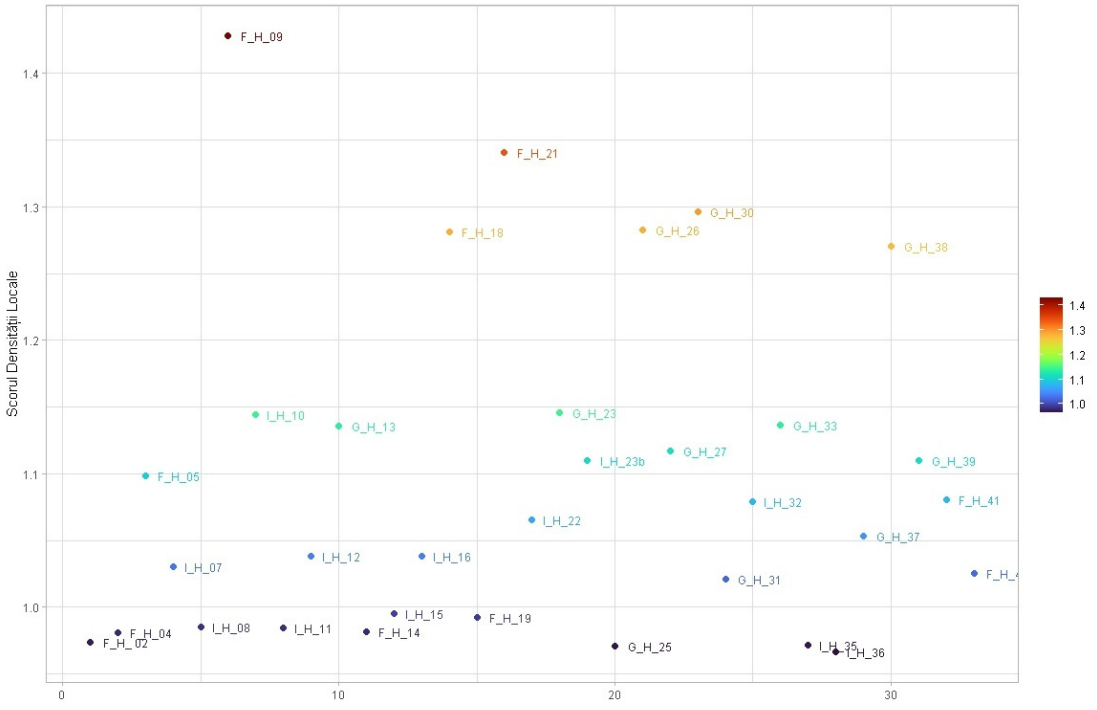
Grafic 1. Analiza exploratorie cu reprezentarea distribuției valorilor fiecărui element și a corelațiilor perechilor de elemente.



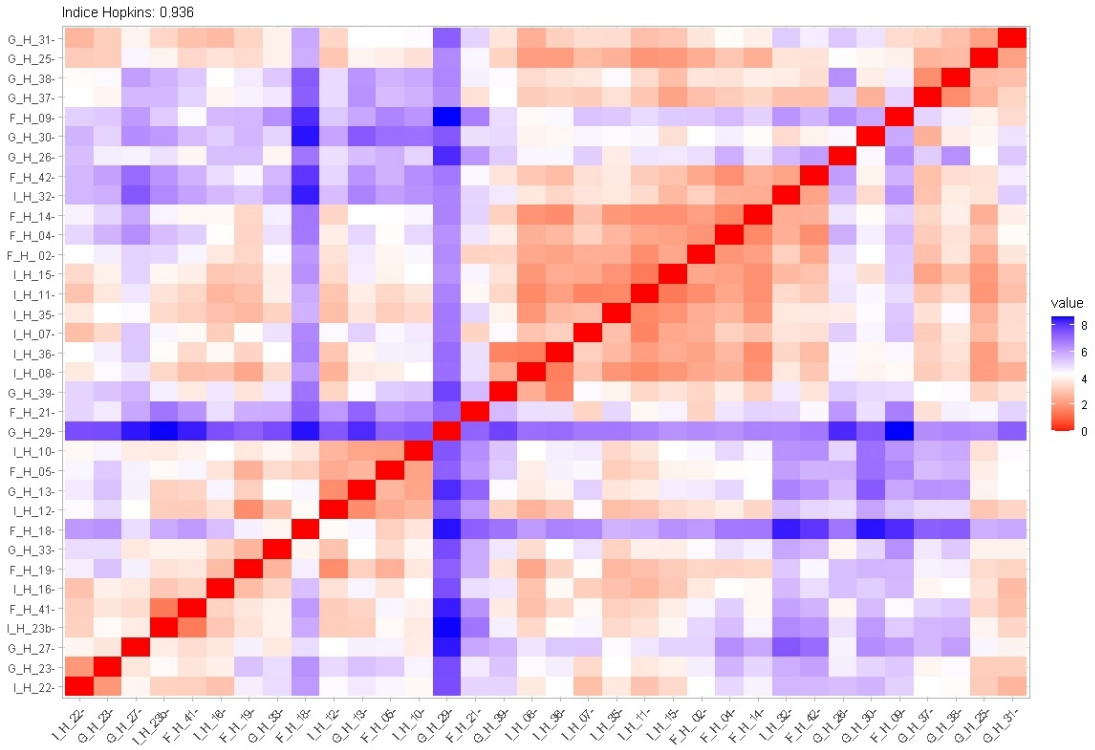
Grafic 2. Identificarea valorilor extreme în funcție de scorul de densitate locală.



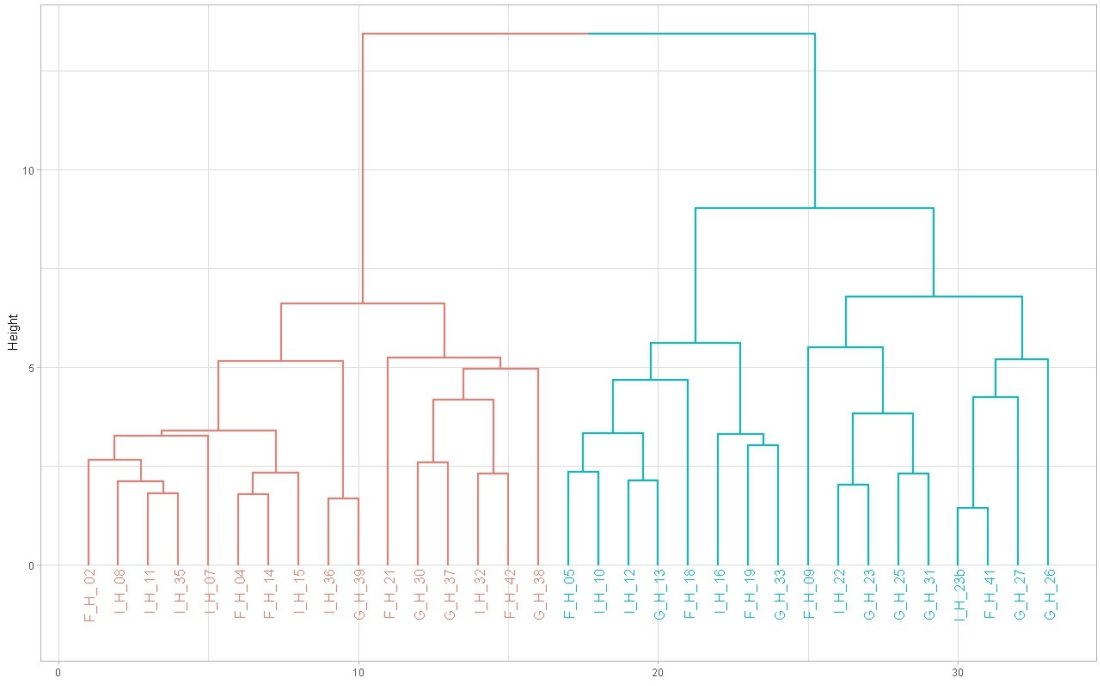
Grafic 3. Analiza exploratorie cu reprezentarea distribuției valorilor fiecărui element și a corelațiilor perechilor de elemente după eliminarea valorilor extreme.



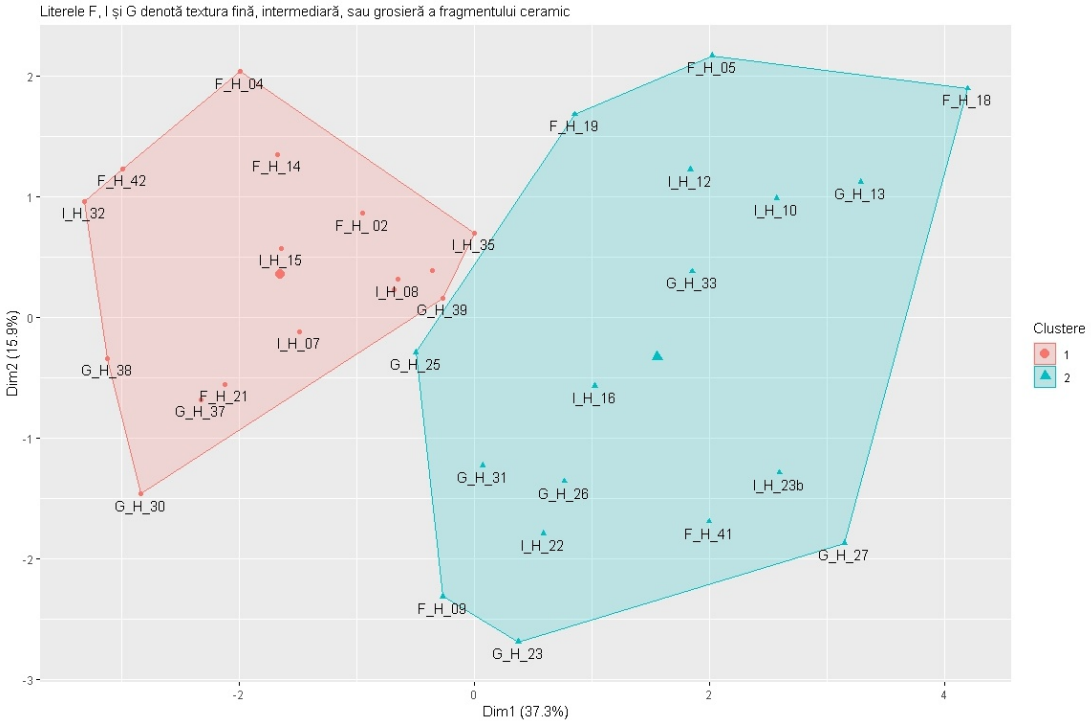
Grafic 4. Re-evaluarea valorilor extreme în funcție de scorul de densitate locală.



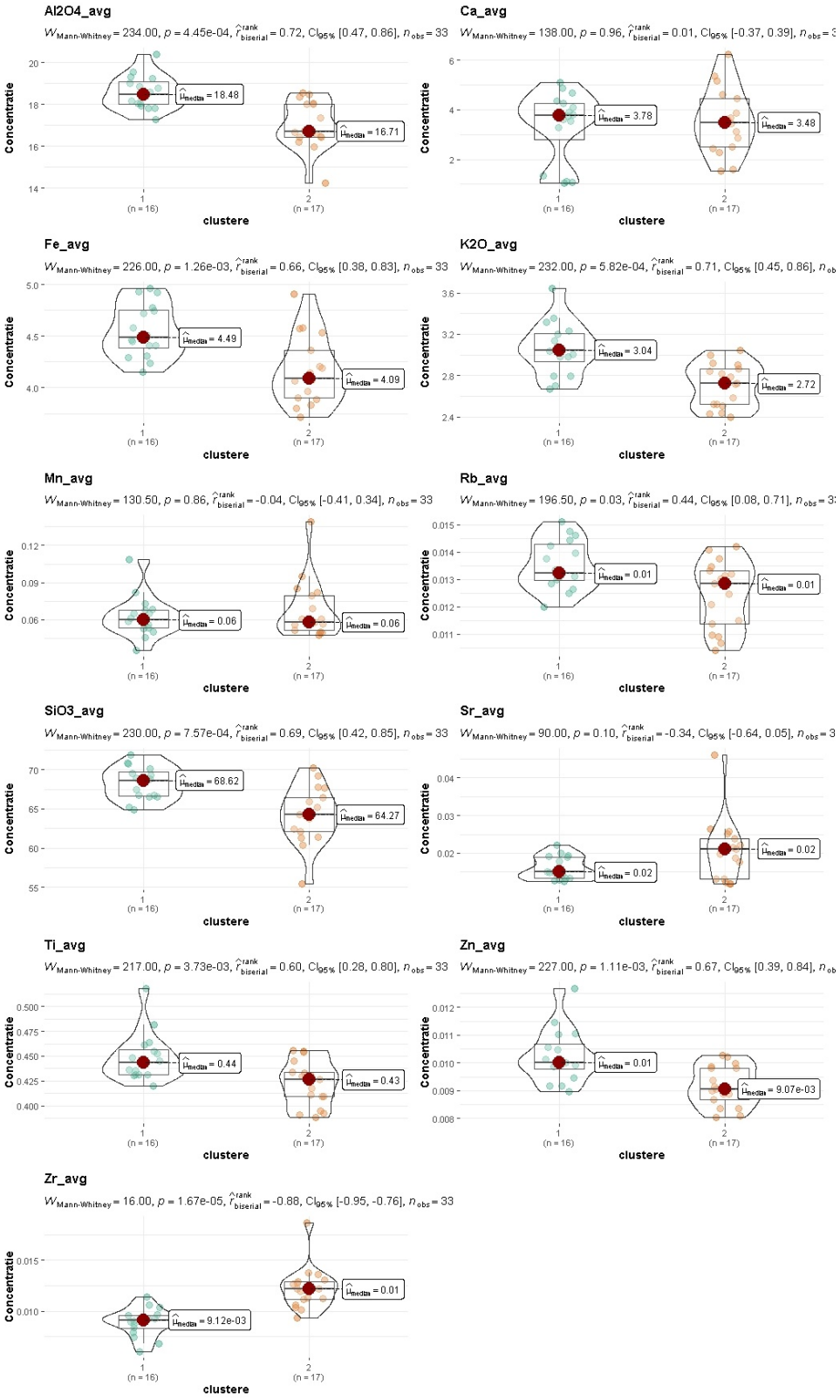
Grafic 5. Reprezentare grafică a matricei distanţelor între punctele setului de date.



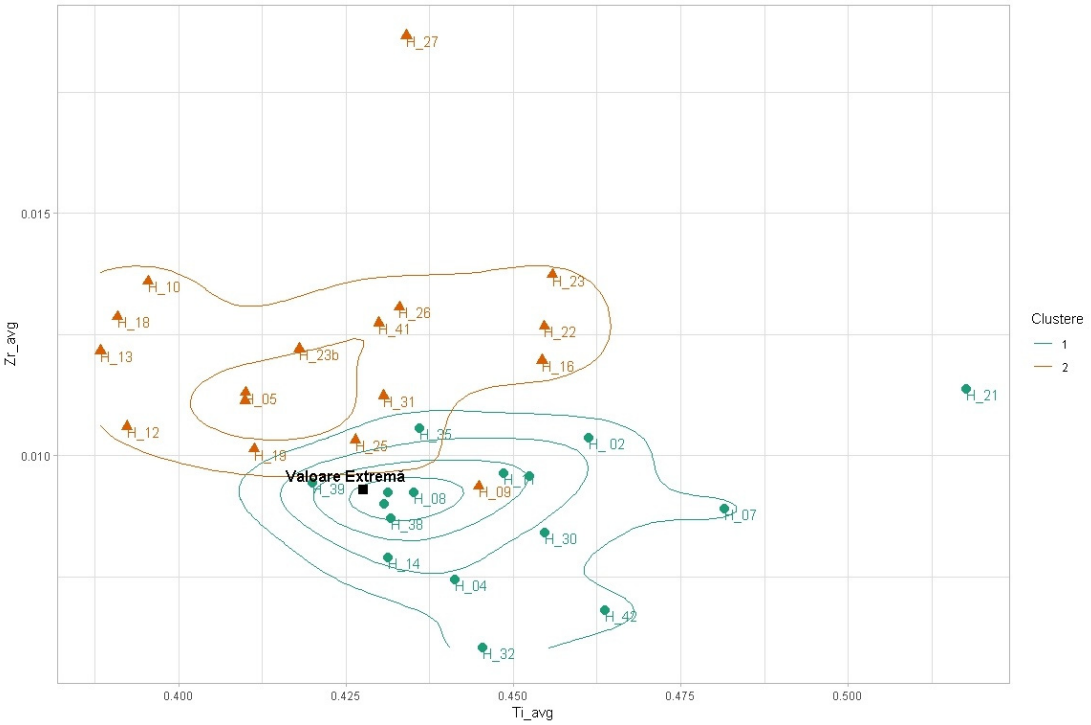
Grafic 6. Dendrograma rezultată în urma partiționării ierarhice a setului de date.



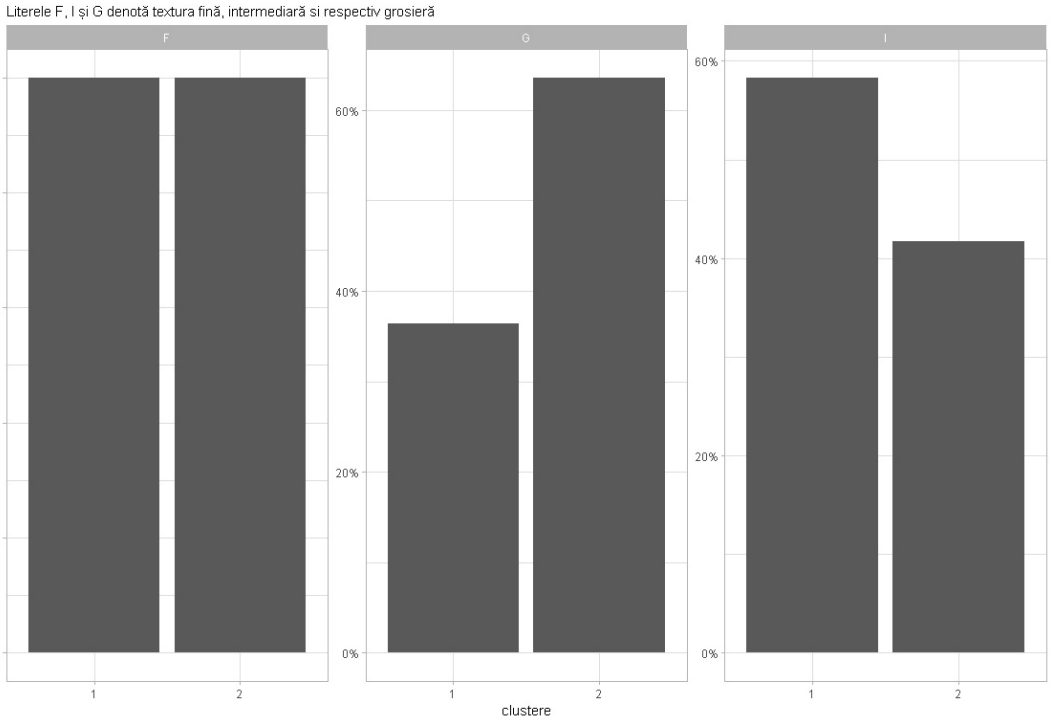
Grafic 7. Reprezentare grafică a poziționării probelor analizate pe primele două componente principale în funcție de clusterele identificați.



Grafic 8. Analiza comparativă a diferențelor perechi între concentrațiile elementelor chimice în funcție de clustere.



9. Grafic al distribuției probelor analizate în funcție de raportul Ti/Zr cu indicarea distribuției densității punctelor în funcție de clustere.



Grafic 10. Reprezentare grafică a distribuției tipurilor de ceramică în funcție de cei doi clustere.

Tabel 1. Elementele chimice identificate cu o deviație standard relativă mai mică de 10%.

Proba / % Element	Al_2O_4	SiO_3	K_2O	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Zr
H_ 02	18,05	66,57	3,14	3,75	0,46	0,05	4,46	0,01	0,01	0,01	0,01
H_04	18,87	69,34	2,98	3,91	0,44	0,05	4,31	0,01	0,02	0,01	0,01
H_05	16,68	61,32	2,43	3,86	0,41	0,05	3,83	0,01	0,01	0,01	0,01
H_07	18,15	65,18	2,70	3,81	0,48	0,06	4,72	0,01	0,01	0,02	0,01
H_08	17,83	68,88	3,04	4,08	0,44	0,07	4,15	0,01	0,01	0,02	0,01
H_09	18,07	70,28	3,00	3,68	0,44	0,05	4,19	0,01	0,01	0,05	0,01
H_10	16,43	60,42	2,43	4,61	0,40	0,06	4,36	0,01	0,01	0,02	0,01
H_11	18,04	66,50	2,79	4,24	0,45	0,06	4,45	0,01	0,01	0,01	0,01
H_12	16,47	64,07	2,90	4,46	0,39	0,06	3,97	0,01	0,01	0,02	0,01
H_13	16,45	61,41	2,72	6,22	0,39	0,06	3,89	0,01	0,01	0,02	0,01
H_14	18,58	68,46	2,98	5,09	0,43	0,07	4,51	0,01	0,01	0,02	0,01
H_15	18,79	68,78	2,79	3,30	0,43	0,07	4,58	0,01	0,01	0,01	0,01
H_16	16,74	69,25	2,53	2,87	0,45	0,06	4,07	0,01	0,01	0,01	0,01
H_18	14,24	55,47	2,52	1,59	0,39	0,05	3,80	0,01	0,01	0,01	0,01
H_19	16,60	67,66	2,87	3,48	0,41	0,06	3,72	0,01	0,01	0,01	0,01
H_22	18,48	64,27	2,40	3,57	0,45	0,05	4,58	0,01	0,01	0,02	0,01
H_23	18,37	62,10	2,58	2,27	0,46	0,07	4,91	0,01	0,01	0,03	0,01
H_23b	16,71	66,42	2,51	5,35	0,42	0,08	4,06	0,01	0,01	0,02	0,01
H_25	18,53	65,18	2,92	3,11	0,43	0,06	4,57	0,01	0,01	0,02	0,01
H_26	18,01	62,40	3,04	3,45	0,43	0,14	4,54	0,01	0,01	0,02	0,01
H_27	16,20	63,74	2,71	2,49	0,43	0,08	4,14	0,01	0,01	0,02	0,02
H_29	19,00	65,65	2,82	1,64	0,43	0,05	4,79	0,12	0,02	0,01	0,01
H_30	19,03	71,91	3,23	1,06	0,45	0,11	4,93	0,01	0,01	0,02	0,01
H_31	18,00	67,74	2,82	2,44	0,43	0,05	4,20	0,01	0,01	0,03	0,01
H_32	20,39	69,53	3,08	3,61	0,45	0,07	4,93	0,01	0,01	0,01	0,01
H_33	15,98	64,62	2,84	1,51	0,41	0,10	3,90	0,01	0,01	0,01	0,01
H_35	17,84	67,51	2,67	4,34	0,44	0,08	4,29	0,01	0,01	0,01	0,01
H_36	18,38	66,75	3,32	4,67	0,43	0,07	4,41	0,01	0,01	0,02	0,01
H_37	19,31	70,11	3,05	1,10	0,45	0,06	4,77	0,01	0,01	0,02	0,01
H_38	19,25	70,87	3,01	1,04	0,43	0,04	4,74	0,01	0,01	0,02	0,01
H_39	17,92	66,69	3,65	4,85	0,42	0,06	4,24	0,01	0,01	0,02	0,01
H_41	17,35	65,97	2,78	5,16	0,43	0,09	4,09	0,01	0,01	0,03	0,01
H_42	19,56	70,71	3,35	3,55	0,46	0,05	4,41	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabel 2. Rezultatele evaluării validității interne și stabilității în urma grupării în clustere.

Metoda de partiționare			
agnes			
Număr de clustere testate			
2 3 4 5 6 7 8			
Scoruri optime			
	Scor	Metoda	Nr. Optim Clustere
APN	0.0000	agnes	2
AD	2.1165	agnes	8
ADM	0.0000	agnes	2
FOM	1.6790	agnes	2
Connectivity	8.1258	agnes	2
Dunn	0.9534	agnes	2
Silhouette	0.2793	agnes	2

Tabel 3. Rezultatele analizei variației între clustere.

Analiza Generală a Variației în Urma Partiționării în Două Clustere

	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	314.92	314.919	1e+06	1.7e-05 ***
Reziduale	30	454.10	15.137		
Semnificația codurilor: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					

Tabel 4. Rezultatele analizei variației între elementele chimice ale clusterelor.

Analiza Variației Elementelor Chimice în Urma Partiționării în Două Clustere

Răspuns Al_2O_4_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	17.70	17.700	470129	0.0002127 ***
Reziduale	30	32.01	1.067		
Răspuns SiO_3_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean Sq Iter	Pr(Prob)	
clustere	1	146.19	146.189	485633	0.0002059 ***
Reziduale	30	262.04	8.735		
Răspuns K_2O_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	1.0914	1.09137	1e+06	6.5e-05 ***
Reziduale	30	1.5387	0.05129		
Răspuns Ca_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	0.183	0.18264	51	0.7843
Reziduale	30	52.978	1.76593		
Răspuns Ti_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	0.0028561	0.00285610	7088	0.01397 *
Reziduale	30	52.978	1.76593		
Răspuns Mn_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	0.0003899	0.00038986	61	0.623
Reziduale	30	0.0121848	0.00040616		
Răspuns Fe_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	0.66328	0.66328	7052	0.01404 *
Reziduale	30	2.92643	0.09755		
Răspuns Zn_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	1.0326e-05	1.0326e-05	225589	0.0004433 ***
Reziduale	30	2.1462e-05	7.1540e-07		

Răspuns Rb_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	7.6740e-06	7.6736e-06	4404	0.02225 *
Reziduale	30	3.8723e-05	1.2908e-06		
Răspuns Sr_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	0.00018223	1.8222e-04	2076	0.04624 *
Reziduale	30	0.00118879	3.9626e-05		
Răspuns Zr_avg :					
	Df	R Sum	Sq R Mean	Sq Iter	Pr(Prob)
clustere	1	9.9230e-05	9.923e-05	1e+06	< 2.2e-16 ***
Reziduale	30	8.8241e-05	2.941e-06		
Semnificația codurilor: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					