

APLICAȚII ALE PXRF ȘI ALE ANALIZELOR STATISTICE MULTIVARIATE ÎN ARHEOMETRIE: STUDIUL DE CAZ ASUPRA CERAMICII CUCUTENIENE DE LA RĂZBOIENI–DEALUL BOGHIU (JUD. IAȘI)

George BODI^{*}, Radu Gabriel PÎRNĂU^{**},
Felix-Adrian TENCARIU^{***}, Andrei ASĂNDULESEI^{****}

Cuvinte cheie: Cucuteni, ceramică, pXRF, statistică, lanț operator

Keywords: Cucuteni, pottery, pXRF, statistics, chaîne opératoire

Introducere

Spectroscopia prin fluorescență cu raze X portabilă (pXRF) s-a impus ca un instrument eficient pentru analiza ceramicii preistorice, oferind perspective unice asupra compoziției elementale și provenienței materialelor ceramice. Printre principalele puncte forte ale pXRF se numără caracterul nedistructiv al metodei, care o face indispensabilă pentru studiul obiectelor de patrimoniu, unde conservarea probei este critică. Spre deosebire de alte tehnici analitice ce impun prelevări distructive, pXRF permite colectarea de date chimice fără a altera integritatea obiectului cercetat. Portabilitatea aparatului sporește utilitatea metodei, facilitând studii de teren care ar fi logistic dificil de realizat cu metode de laborator convenționale¹. Eficiența analitică a pXRF asigură achiziția rapidă de date cu preparare minimă, facilitând studii pe scară largă, precum cercetări asupra distribuției regionale a ceramicii sau serii cronologice de mari dimensiuni. Capacitatea de a detecta elementele rare, utilizate adesea ca indicatori ai unor surse geologice specifice, este esențială în studiile de proveniență, contribuind la identificarea originii

^{*} Academia Română, Filiala Iași – Institutul de Arheologie, IAȘI.

^{**} Academia Română, Filiala Iași – Centrul de Cercetări Geografice, IAȘI.

^{***} Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași – Centrul Arheoinvest, Institutul de Cercetări Interdisciplinare, IAȘI.

^{****} Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași – Facultatea de Istorie, IAȘI.

¹ Bow, Simek, Wagner 2025; Saeed, Faiz 2025.

resurselor de lut și la reconstituirea rețelelor comerciale antice². Progresele tehnologice recente au îmbunătățit precizia și fiabilitatea pXRF, consolidându-i statutul ca metodă de referință în caracterizarea materialelor arheologice.

Cu toate acestea, aplicațiile pXRF au și limite de care trebuie ținut cont. Analiza exclusivă a suprafeței poate genera erori. Compoziția chimică a suprafeței artefactului ceramic poate fi modificată de procese de alterare, contaminare ambientală, depuneri minerale, sau procese de manufacturare³. Acest fapt ridică semne de întrebare referitoare la acuratețea și reprezentativitatea rezultatelor pXRF în analizele de compoziție realizate pe suprafață. În plus, eterogenitatea materialelor ceramice, determinată de rețete de argile, aditivi și procedee de ardere variate, poate complica interpretarea datelor, iar distribuția mineralelor în interiorul probelor poate conduce la variabilitate în măsurători. Din acest motiv, am și optat pentru efectuarea analizelor noastre în secțiunea fragmentelor ceramice, adaptându-ne metodologia pentru a minimiza aceste neajunsuri.

O altă limitare a pXRF constă în natura semi-cantitativă a datelor furnizate, astfel încât, deși performanțele instrumentelor moderne oferă o precizie îmbunătățită, cuantificarea exactă depinde încă de utilizarea unor standarde de calibrare și proceduri analitice validate⁴.

Metodele statistice multivariate s-au dovedit indispensabile pentru abordarea complexității datelor pXRF și depășirea limitărilor acestora. Tehnici precum analiza componentelor principale (PCA) și analiza clusterilor facilitează gestionarea dimensionalității mari a informațiilor elementale, identificând tipare și grupând probele în funcție de caracteristicile chimice comune. Aceste abordări sunt deosebit de utile în diferențierea dintre variabilitatea naturală și diferențele semnificative din compoziția ceramicii, susținând studiile de proveniență și reconstrucția rețelelor de distribuție. De exemplu, metodele multivariate au permis distincții fine între sursele de lut și centrele de producție, chiar și în prezența unor seturi de date relativ limitate⁵.

Astfel, în cadrul acestui articol vom explora posibilitățile oferite de utilizarea pXRF în caracterizarea ceramicii cucuteniene prin analizarea unui lot provenit din situl cucutenian de la Războieni–*Dealul Boghiu* (com. Ion Neculce, jud. Iași), încadrat în faza Cucuteni A₃. Acesta ocupă un promontoriu bine delimitat de meandrele pârâului Valea Oii/Recea, afluent al Bahluieșului. Situl este cunoscut încă din anii '30 ai secolului trecut, când au fost realizate primele sondaje, care, împreună cu materialele arheologice

² Klesner *et alii* 2025; Johnson *et alii* 2025; Reddington Davis 2025.

³ Frankel, Webb 2012; Kim *et alii* 2024; Stoner, Shaulis 2021.

⁴ Daszkiewicz *et alii* 2020; Hein *et alii* 2021; Hunt, Speakman 2015; LeMoine, Halperin 2021; Odelli *et alii* 2020.

⁵ Amicone *et alii* 2020; Angourakis *et alii* 2018; Burton *et alii* 2018; El Halim *et alii* 2020; Eslami, Wicke, Rajabi 2020; Hein, Kilikoglou 2024; Marino *et alii* 2022; Stapfer *et alii* 2019; Tanasi *et alii* 2020.

de suprafață – ceramică pictată, unelte litice și figurine antropomorfe – au confirmat caracterul său eneolitic⁶. Cercetările recente, prin metode geofizice și săpături de control, au permis conturarea planimetrice și identificarea unor complexe, între care locuințe și șanțuri de apărare, demonstrând însă și afectarea sitului de factori naturali și de tranșeele celui de-al Doilea Război Mondial⁷. Studiile arheometrice precedente asupra ceramicii au completat aceste date, confirmând rolul important al așezării în dinamica comunităților Cucuteni din bazinul Bahluietului⁸.

Analiza este importantă din două motive. În primul rând, abordările sistematice ale utilizării pXRF-ului în investigarea ceramicii cucuteniene sunt rare, deși există un interes crescut și constant pentru înțelegerea tehnicilor de producere a acestora și, implicit, a rolului socio-economic jucat de această categorie de artefacte⁹. În al doilea rând, ceramica provenită din așezarea de la Războieni, campania 2017, a beneficiat deja de o prezentare preliminară a caracteristicilor sale morfologice și a unor opțiuni specifice lațului operator de producție, identificându-se trei alegeri tehnologice diferite, fără însă a fi posibilă și o definire a posibilelor surse de materii prime utilizate¹⁰.

Materiale și metodă

Lotul analizat constă în 28 de fragmente ceramice selectate astfel încât să asigure reprezentativitatea tuturor speciilor ceramice observate în cadrul analizei macroscopice. Probele au fost secționare cu un fierăstrău cu lamă diamantată pentru obținerea de secțiuni groase. Apoi, acestea au fost șlefuite manual pe foi abrazive de carbură de siliciu cu granulații succesive (300, 600, 1200, 2000 și 5000), conform procedurilor identificate în literatura de specialitate¹¹. La încheierea procesului de șlefuire, probele au fost spălate sub jet de apă deionizată purificată pentru a elimina complet reziduurile de material abraziv. Îndepărtarea completă a posibilelor contaminanți (în special a particulelor abrazive desprinse de pe foile de șlefuire) a fost verificată microscopic, utilizând măririi de la 5× la 50×.

Compoziția elementală a probelor a fost determinată prin fluorescență cu raze X cu dispersie de energie (ED-XRF), utilizând un spectrometru portabil Bruker Tracer S1 Titan 800 cu anod de rodiu (Rh) și tensiune de operare de 50 kV. Analiza s-a realizat în modul GeoExploration, cu trei faze de detecție la 15 kV, 30 kV și 50 kV, câte 20 s per

⁶ Asăndulesei 2017.

⁷ Vornicu *et alii* 2018.

⁸ Bodi, Tencariu 2020.

⁹ A se vedea de exemplu: Bodi *et alii* 2017; Constantinescu *et alii* 2005; Constantinescu *et alii* 2007; Dănilă *et alii* 2018; Mățău *et alii* 2013; Mățău *et alii* 2019; Oancea *et alii* 2017; Oancea *et alii* 2023.

¹⁰ Bodi, Tencariu 2020. De asemenea, pentru o privire de ansamblu asupra investigațiilor și rezultatelor acestora, a se vedea Vornicu *et alii* 2018.

¹¹ Burton *et alii* 2018; Frahm 2018; LeMoine, Halperin 2021.

fază, însumând 60 s pentru fiecare citire. Durata recomandată de achiziție nu a fost modificată, deoarece verificările preliminare au arătat că timpii mai mari nu cresc semnificativ precizia analitică, fapt confirmat și de literatura de specialitate¹². Acuratețea și precizia au fost monitorizate periodic prin utilizarea probei de referință standard CS-M2, furnizată de producător. Datele brute obținute au fost exportate pentru prelucrare statistică ulterioară.

Din punctul de vedere al strategiei analitice, pentru fiecare probă au fost efectuate între trei și cinci citiri, în funcție de omogenitatea observată a matricei ceramice. Fragmentele ceramice au fost repositionate aleatoriu între citiri, evitându-se suprapunerea zonelor analizate. Concentrațiile elementelor chimice au fost calculate ca medii aritmetice ale tuturor citirilor pentru fiecare probă. Această abordare minimizează influența particulelor de dimensiuni mari provenite de la degresanți sau componente non-plastice ale materiei prime¹³.

În urma analizei au fost detectate 44 de elemente, de la magneziu până la uraniu. Doar 11 dintre acestea au îndeplinit criteriile de acuratețe și precizie (abatere standard relativă < 10%), conform recomandărilor din literatură, fiind astfel reținute pentru analiza statistică finală¹⁴ (Tabelul 1).

Analiza statistică finală a fost implementată în soluția *open source* R, versiunea 4.5.1 „Great Square Root”¹⁵, cu utilizarea mediului de dezvoltare integrat RStudio, versiunea 2025.5.1.513 „Mariposa Orchid”¹⁶. Pachetele majore suplimentare utilizate au fost, pentru analize statistice, *dbscan* versiunea 1.2.2¹⁷, *clValid* versiunea 0.7¹⁸, *factoextra* versiunea 1.0.7¹⁹, *ImPerm* versiunea 2.1.4²⁰, *FactoMineR* versiunea 2.12²¹ și *tidyverse* versiunea 2.0.0²², iar pentru vizualizări, *ggplot2* versiunea 3.5.2²³ și *factoextra*.

În ceea ce privește fluxul analitic propriu-zis, pentru a preveni influența negativă a valorilor extreme asupra etapelor ulterioare de analiză, s-a efectuat într-o primă fază o evaluare exploratorie univariată și multivariată a datelor²⁴ (Grafic 1). În spațiul

¹² Newlander *et alii* 2015.

¹³ Stapfer *et alii* 2019; Fornacelli *et alii* 2021; Jones, Campbell 2021; LeMoine, Halperin 2021; Simsek Franci, Colombaro 2022.

¹⁴ Desroches *et alii* 2018; Eslami, Wicke, Rajabi 2020; Marino *et alii* 2022.

¹⁵ R Core Team 2025.

¹⁶ Posit Team 2025.

¹⁷ Hahsler, Piekenbrock, Doran 2019.

¹⁸ Brock *et alii* 2008.

¹⁹ Kassambara, Mundt 2020.

²⁰ Wheeler, Torchiano 2016.

²¹ Le, Josse, Husson 2008.

²² Wickham *et alii* 2019.

²³ Wickham 2016.

²⁴ Barnett, Lewis 1978; Everitt *et alii* 2011; Hennig, Meila 2016.

multivariat, valorile atipice au fost identificate prin algoritmul *Local Outlier Factor* (LOF), preferat pentru capacitatea sa de a detecta anomalii fără a se baza exclusiv pe distanțe sau distribuții predefinite²⁵. LOF a fost aplicat pe setul complet de date, iar probele cu scor mai mare de 1,5 (probele 2, 4, 13 și 31) s-au evidențiat clar și au fost eliminate din analiza ulterioară (Grafic 2).

Dată fiind incertitudinea privind numărul de surse de materie primă, s-a optat pentru o partiționare în clustere de tip ierarhic aglomerativ, algoritmul AGNES, care nu impune ipoteze prealabile despre numărul de grupuri sau forma clusterelor și permite identificarea eventualelor valori extreme rămase în urma analizei exploratorii²⁶.

Tendența de grupare în clusteri a fost cuantificată cu indicele Hopkins, care s-a situat la 0,88, semnând o structurare puternică în grupuri²⁷, concluzie susținută și de vizualizarea matricei distanțelor (Grafic 3).

Dendrograma AGNES (Grafic 4) sugerează că orice partiționare începând de la doi și până la patru clustere poate fi considerată ca fiind rezonabilă. Evaluarea internă însă, prin indicii APN (*Average Proportion of Non-overlap*), ADM (*Average Distance between Means*) și Dunn, indică trei ca fiind numărul optim de grupuri²⁸ (Tabel 2).

Pentru a verifica validitatea partiționării setului de date, s-a aplicat un test ANOVA non-parametric bazat pe permutări cu un număr maxim de 1.000.000 de reiterări, pentru a determina probabilitatea ca diferențele între clusteri să apară întâmplător²⁹. Rezultatele (Tabel 3) au evidențiat faptul că probabilitatea ca diferențele elementale dintre cele trei grupuri să constituie rezultatul hazardului este apropiată de zero, indiferent dacă ne uităm la diferențele globale dintre clusteri sau dacă evaluăm diferențele între variațiile concentrațiilor fiecărui element chimic.

Rezultate și discuții

După stabilirea numărului de grupuri, pentru vizualizarea și interpretarea diferențelor s-a utilizat analiza componentelor principale (PCA) cu indivizi suplimentari. Deosebirea față de o PCA simplă constă în faptul că în acest caz setul de date activ utilizat pentru calcularea vectorilor și valorilor proprii transformărilor liniare specifice PCA constă doar din acele probe ceramice care au fost atribuite unui cluster, dar, pentru a obține o interpretare corectă și completă, vizualizarea grafică a rezultatelor va conține și valorile extreme, neincluse în calculul inițial, dar proiectate în același spațiu

²⁵ Breunig *et alii* 2000; Kotu, Deshpande 2019; Smiti 2020.

²⁶ Kaufman, Rousseeuw 2005; Hennig, Meila 2016; Waggoner 2020.

²⁷ Hopkins, Skellam 1954; Lawson, Jurs 1990.

²⁸ Datta, Datta 2003; Waggoner 2020.

²⁹ Berry, Johnston, Mielke 2019.

factorial³⁰. Pentru setul de date activ, în vederea efectuării PCA, variabilele au fost standardizate prin centrare la media coloanelor și scalare la deviația standard³¹. Această abordare metodologică asigură rigurozitate în detectarea valorilor extreme, stabilirea structurii de grupuri și validarea statistică a rezultatelor pentru interpretarea originii materiei prime.

În urma examinării graficului ce ilustrează relațiile variabilelor și probelor analizate cu Componentele Principale 1 și 2 (Grafic 5) observăm că Componenta Principală 1, care explică 36% din variația setului de date activ, discriminează în special între clusterul 3 și clusterelor 1-2, în timp ce Componenta Principală 2, care reflectă 26% din variație, definește în special diferențele dintre clusterelor 1 și 2.

Astfel, clusterul 3, care are doar doi membri, se deosebește de clusterelor 1 și 2 prin relația de corelație inversă mai puternică observabilă în special în cazul titanului și potasiului față de Componenta Principală 1. În același timp, observăm și că proiecția probei numărul 4 în spațiul definit de PCA o situează în apropierea clusterului 3. Aceeași proximitate relativă este vizibilă și în Graficul 6, care oferă vizualizarea raportului dintre procentajele de titan și zirconiu. În această situație, putem presupune, ca ipoteză de lucru, apartenența probei 4 la clusterul 3, clasificarea sa ca valoare extremă în cadrul analizei exploratorii constituind probabil o consecință a numărului mic de probe utilizat în analiză, dar posibil și a faptului că lucrăm cu o limită inițială a deviației standard relative de 10%. Bineînțeles, validitatea acestei ipoteze nu va putea fi verificată decât prin extinderea lotului investigat. În ceea ce privește materia primă, atât raportul dintre titan și zirconiu, care constituie amprenta rocii mamă, cât și un conținut mai redus de minerale bogate în potasiu sugerat de procentajele scăzute de oxizi de potasiu, putem spune că este foarte probabil ca aceasta să fie distinctă de cea a clusterelor 1 și 2.

Diferențele dintre clusterelor 1 și 2 sunt definite de Componenta Principală 2, care exprimă în special variațiile dintre grupuri în cazul calciului, stronțului, zincului, zirconiumului și siliciului. Astfel, clusterul 1 este caracterizat de o corelație pozitivă a valorilor concentrațiilor de calciu, stronțiu și zinc cu Componenta Principală 2, dar și de o corelație negativă în cazul zirconiumului și siliciului. În cazul clusterului 2 situația este inversată, acesta caracterizându-se printr-o creștere a procentajelor de zirconiu și siliciu, și o scădere a celor de calciu și stronțiu. Pentru interpretarea acestei stări de fapt trebuie să înțelegem, în primul rând, faptul că relația de corelație pozitivă dintre calciu și stronțiu reprezintă reflecția puternicei afinități dintre aceste două elemente: distribuția stronțului în calcare și dolomite este dată de capacitatea ionilor de stronțiu de a-i substitui pe cei de calciu în cadrul acestor roci sedimentare comune³² în spațiul nostru

³⁰ Abdi, Williams 2010.

³¹ Shennan 1988; Drennan 2009.

³² Brand, Morrison, Campbell 1999.

de referință³³. În același timp, pentru relația de corelație pozitivă dintre zirconiu și siliciu și concentrațiile crescute ale acestora în cadrul clusterului 2 pot exista cauze multiple. În primul rând, deși zirconiu este considerat un material inert, și drept urmare este utilizat ca element diagnostic în geochimie³⁴, acesta se întâlnește în natură sub formă de oxid (ZrO_2), adesea asociat cu oxizi de siliciu³⁵, explicându-se astfel relația de corelație pozitivă parțială cu oxizii de siliciu. De asemenea, relația cvasi-ortogonală a vectorilor aferenți aluminiului și siliciului ne sugerează faptul că oxizii de siliciu care definesc diferențele dintre clusterul 1 și 2 nu intră în componența alumino-silicaților care formează fracțiunea argilooasă a matricei ceramice, ci indică mai degrabă prezența particulelor de mică sau cuarț.

Ținând cont de această observație, dar și de faptul că relația de corelație dintre zirconiu și siliciu constituie o caracteristică definitorie a clusterului 2 în opoziție cu clusterul 1, am putea presupune că cele două elemente pot fi asociate unor practici de purificare a materiei prime prin levigare/decantare³⁶, ce au drept rezultat îndepărtarea particulelor de cuarț din matricea clusterului 1. Totuși, relația de corelație inversă a celor două elemente cu procentajele aferente calciului nu ne permite avansarea acestei ipoteze. Deși gravitația specifică a principalelor minerale aferente calciului (de ex. calcit, gips etc.) este mai mică decât cea a zirconului și a cuarțului³⁷, explicând astfel evoluția divergentă a procentajelor măsurate, această explicație nu ia în calcul caracterul puternic reactiv al calciului, tradus în cazul de față prin ușurința sa de dizolvare în apă, fapt care conduce în realitate la un comportament al calciului similar elementelor mai grele, acesta fiind îndepărtat din fracțiunea argilooasă în urma proceselor de purificare a materiei prime³⁸.

Astfel, singura concluzie rezonabilă care poate fi avansată este că în cazul clusterelor 1 și 2 sursele de materie primă sunt diferite, una fiind caracterizată de argile carbonatice, iar a doua prezentând, cel mai probabil, un conținut mai ridicat de particule de cuarț.

Concluzii

Analiza compozițională a ceramicii cucuteniene de la Războieni–Dealul Boghiu, realizată prin spectrometrie pXRF însoțită de o prelucrare statistică multivariată riguroasă a datelor obținute, a permis identificarea a trei grupuri distincte de probe,

³³ Nicu 2016; Ștefan 1989.

³⁴ Farges 1999.

³⁵ Božena 2022; Munker 2016.

³⁶ Eramo 2020.

³⁷ Haldar 2020.

³⁸ Blackman 1992; Mittlefehldt 1999.

fiecare reflectând diferențe notabile în compoziția elementală. Separarea acestora, validată prin teste statistice robuste, indică utilizarea unor surse variate de materii prime, confirmând ipoteza existenței unor practici tehnologice diferențiate în cadrul aceleiași comunități. Clusterul 1 se caracterizează prin valori ridicate ale calciului și stronțului, sugerând utilizarea unor argile carbonatice cu particule fine de calcar sau dolomite. Clusterul 2 evidențiază concentrații crescute de siliciu și zirconiu, indicând un procent mai mare de particule de cuarț. Clusterul 3, deși restrâns numeric, se deosebește semnificativ de celelalte prin corelații inverse între titan și potasiu, sugerând o sursă geologică diferită a lutului.

Prin integrarea pXRF cu metode statistice avansate, studiul de față demonstrează potențialul considerabil al acestui tip de abordare pentru caracterizarea ceramicii preistorice, contribuind semnificativ la înțelegerea variabilității tehnologice interne din cadrul culturii Cucuteni. În contextul mai larg al cercetărilor arheometrice, acest demers se aliniază direcțiilor internaționale actuale care valorifică versatilitatea și eficiența pXRF în studiile de proveniență și reconstrucție a lanțurilor operaționale (*chaînes opératoires*), dar și în evidențierea mobilității materiilor prime și a rețelelor de producție și distribuție în preistorie.

Totodată, cercetarea noastră relevă limitele inerente ale metodei, în special cele privind natura semi-cantitativă a datelor și posibila influență a eterogenității specifice argilelor utilizate în producția ceramicii, dar demonstrează că aceste limitări pot fi gestionate eficient printr-un protocol experimental riguros și o interpretare construită pe o fundație multivariată atent calibrată.

Pe baza rezultatelor obținute, direcțiile viitoare de cercetare ar trebui să includă: extinderea lotului analizat, pentru a confirma consistența clusterilor și a testa ipoteza apartenenței probei 4 la grupul 3; integrarea cu alte metode analitice (de exemplu, petrografie, SEM-EDS, difracție de raze X), în vederea unei caracterizări mai precise a fazelor minerale și a proceselor tehnologice implicate; precum și analize comparative regionale între situri cucuteniene apropiate cronologic, pentru a investiga circulația materiilor prime și relațiile tehnologice intercomunitare.

În ansamblu, acest studiu oferă o contribuție metodologică și interpretativă valoroasă la corpusul de cercetări privind ceramica preistorică din Europa de Sud-Est, extinde baza de date pXRF pentru ceramica cucuteniană cu un lot inedit în contextul studierii surselor de materie primă și demonstrează relevanța integrării pXRF în cadrul unei abordări arheometrice complexe și contextualizate.

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.

Acknowledgements

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.

APPLICATIONS OF PORTABLE XRF AND MULTIVARIATE STATISTICS
IN THE ARCHAEOLOGICAL STUDY OF PREHISTORIC POTTERY:
CASE STUDY OF RĂZBOIENI–DEALUL BOGHIU SITE (IAȘI COUNTY)
(ABSTRACT)

This study explores the potential of portable X-ray fluorescence (pXRF) in the compositional characterization of Cucuteni A-phase pottery from the site of Războieni – Dealul Boghiu. A total of 28 ceramic sherds were analysed, with 11 elements retained based on a high analytical accuracy. Multivariate statistical techniques (calculation of the local outlier factor score (LOF), hierarchical clustering through AGNES, visualisation of results with the help of the principal component analysis (PCA)) were applied, revealing the presence of three distinct clusters, suggesting the use of different raw material sources. The clusters differ in their specific relationships between titanium, zirconium, calcium, and silicon oxides. These variations likely indicate the presence of both calcareous and siliceous clays. The results validate the applicability of pXRF, when coupled with a rigorous statistical analysis, in investigating prehistoric chaînes opératoires and the provenance of ceramic raw materials. This article contributes significantly to the archaeometric study of the Cucuteni culture and demonstrates the value of integrating portable instrumentation with modern quantitative methods into the prehistoric ceramic research.

LIST OF ILLUSTRATIONS:

- 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 and between the clusters' chemical elements.
- Graphic 1. Exploratory analysis illustrating the distribution of each element's values and the correlations among pairs of elements.
- Graphic 2. Identification of outliers based on the local density score.
- Graphic 3. Graphical representation of the distance matrix among the data points.
- Graphic 4. Dendrogram resulting from the hierarchical partitioning of the data set.
- Graphic 5. Graphical representation of the positioning of the samples analyzed on the first two principal components according to the identified clusters.
- Graphic 6. 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.

Bibliografie

- Abdi, Williams 2010, H. Abdi, L. J. Williams, *Principal component analysis*, in: WIREs Computational Statistics, 2(4), 2010, 433-459.
- Amicone *et alii* 2020, S. Amicone, K. P. Freund, P. Mancini, R. D'Oriano, C. Berthold, *New insights into Early Iron Age connections between Sardinia and Etruria: Archaeometric analyses of ceramics from Tavolara*, in: JASR, 33, 2020, 102452.
- Angourakis *et alii* 2018, A. Angourakis, V. Martínez Ferreras, A. Torrano, J. M. Gurt Esparraguera, *Presenting multivariate statistical protocols in R using Roman wine amphorae productions in Catalonia, Spain*, in: JAS, 93, 2018, 150-165.
- Asăndulesei 2017, A. Asăndulesei, *Inside a Cucuteni Settlement: Remote Sensing Techniques for Documenting an Unexplored Eneolithic Site from Northeastern Romania*, in: Remote Sensing, 9(1): 41.
- Barnett, Lewis 1978, V. Barnett, T. Lewis, *Outliers in Statistical Data*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1978.
- Berry, Johnston, Mielke 2019, K. J. Berry, J. E. Johnston, P. W. Mielke Jr., *A Primer of Permutation Statistical Methods*, Springer, Cham, 2019.
- Blackman 1992, M. J. Blackman, *The Effect of Human Size Sorting on the Mineralogy and Chemistry of Ceramic Clays*, in H. Neff (ed.), *Chemical Characterization of Ceramic Paste (Monographs in World Archaeology, no. 7)*, Prehistory Press, Madison, 1992, 113-124.

- Bodi, Tencariu 2020, G. Bodi, F.-A. Tencariu, *Caracterizarea morfologică a porozității ceramicii provenite din așezarea cucuteniană de la Războieni-Dealul Boghiu, campania 2017*, în B.-P. Niculică, S. Ignătescu, S.-C. Enea, A. Melniciuc (eds.), *Eternitatea Arheologiei: Studii în onoarea profesorului Dumitru Boghian la a 65-a aniversare*, Editura Mega, Cluj-Napoca, 2020, 211-246.
- Bodi et alii 2017, G. Bodi, A.-L. Vasiliu, A. V. Oancea, M. Olaru, *Investigație metodologică asupra posibilității caracterizării porozității ceramice cu ajutorul analizei automate a imaginilor digitale*, în: *CercIst*, XXXVI, 2017, 55-80.
- Bow, Simek, Wagner 2025, S. M. Bow, J. F. Simek, M. J. Wagner, *Portable X-Ray Fluorescence Analysis of Rock Art Paintings in Southern Illinois*, în: *Midcontinental Journal of Archaeology*, 50 (2), 2025, 89-122.
- Božena 2022, A. Božena, *Zircon, Zirconium, Zirconia – Similar Names, Different Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2022.
- Brand, Morrison, Campbell 1999, U. Brand, J. O. Morrison, I. T. Campbell, *Strontium in Sedimentary Rocks*, în: R. W. Fairbridge, C. P. Marshall (eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*, Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, Boston, London, 1999, 600-603.
- Breunig et alii 2000, M. M. Breunig, H.-P. Kriegel, R. T. Ng, J. Sander, *LOF: identifying density-based local outliers*, în: *ACM SIGMOD Record*, 29 (2), 2000, 93-104.
- Brock et alii 2008, G. Brock, V. Pihur, S. Datta, S. Datta, *cVaid: An R Package for Cluster Validation*, în: *Journal of Statistical Software*, 25 (4), 2008, 1-22.
- Burton et alii 2018, M. M. Burton, P. S. Quinn, A. Tamberino, T. E. Levy, *Ceramic composition at Chalcolithic Shiqmim, northern Negev desert, Israel: investigating technology and provenance using thin section petrography, instrumental geochemistry and calcareous nanofossils*, în: *Levant*, 50 (2), 2018, 237-257.
- Constantinescu et alii 2005, B. Constantinescu, R. Bugoi, G. Niculescu, D. Popovici, *Studies on Pigments for Ancient Ceramics and Glass, Cap. II-7*, în: M. Uda, G. Demortier, I. Nakai (eds.), *X-rays for Archaeology*, Springer, Dordrecht, 2005, 163-171.
- Constantinescu et alii 2007, B. Constantinescu, R. Bugoi, E. Pantos, D. Popovici, *Phase and chemical composition analysis of pigments used in Cucuteni Neolithic painted ceramics*, în: *DP*, XXXIV, 2007, 281-288.
- Daszkiewicz et alii 2020, M. Daszkiewicz, N. Gavrylyuk, K. Hellström, E. Kaiser, M. Kashuba, M. Kulkova, D. Nykonenko, G. Schneider, K. Winger, *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*, în: *PZ*, 95 (1), 2020, 238-266.
- Datta, Datta 2003, S. Datta, S. Datta, *Comparisons and validation of statistical clustering techniques for microarray gene expression data*, în: *Bioinformatics*, 19 (4), 2003, 459-466.

- Dănilă *et alii* 2018, E. Dănilă, L. Moraru, N. Dey, A. S. Ashour, F. Shi, S. J. Fong, S. Khan, A. Biswas, *Multifractal analysis of ceramic pottery SEM images in Cucuteni-Tripolye culture*, in: *Optik*, 164, 2018, 538-546.
- Desroches *et alii* 2018, D. Desroches, L. P. Bédard, S. Lemieux, K. H. Esbensen, *Suitability of using a handheld XRF for quality control of quartz in an industrial setting*, in: *Minerals Engineering*, 126, 2018, 36-43.
- Drennan 2009, R. D. Drennan, *Statistics for Archaeologists. A Commonsense Approach*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009.
- El Halim *et alii* 2020, M. El Halim, L. Daoudi, A. El Alaoui El Fels, L. Rebbouh, M. El Ouahabic, N. Fagel, *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: *JASR*, 32, 2020, 102422.
- Eramo 2020, G. Eramo, *Ceramic technology: how to recognize clay processing*, in: *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12, 2020, 164.
- Eslami, Wicke, Rajabi 2020, M. Eslami, D. Wicke, N. Rajabi, *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), 2020, 61-71.
- Everitt *et alii* 2011, B. S. Everitt, S. Landau, M. Leese, D. Stahl, *Cluster Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2011.
- Farges 1999, F. Farges, *Zirconium: Element and Geochemistry*, in: C. P. Marshall, R. W. Fairbridge (eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*, Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, Boston, London, 1999, 675.
- Fornacelli *et alii* 2021, C. Fornacelli, V. Volpi, E. Ponta, L. Russo, A. Briano, A. Donati, M. Giamello, G. Bianchi, *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, 2021, 11859.
- Frahm 2018, E. Frahm, *Ceramic studies using portable XRF: From experimental tempered ceramics to imports and imitations at Tell Mozan, Syria*, in: *JAS*, 90, 2018, 12-38.
- Frankel, Webb 2012, D. Frankel, J. M. Webb, *Pottery production and distribution in prehistoric Bronze Age Cyprus. An application of pXRF analysis*, in: *JAS*, 39, 2012, 1380-1387.
- Hahsler, Piekenbrock, Doran 2019, M. Hahsler, M. Piekenbrock, D. Doran, *dbSCAN: Fast Density-Based Clustering with R*, in: *Journal of Statistical Software*, 91 (1), 2019, 1-30.
- Haldar 2020, S. K. Haldar, *Introduction to Mineralogy and Petrology*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, Cambridge MA, 2020.
- Hein *et alii* 2021, A. Hein, A. Dobosz, P. M. Day, V. Kilikoglou, *Portable ED-XRF as a tool for optimizing sampling strategy: The case study of a Hellenistic amphora assemblage from Paphos (Cyprus)*, in: *JAS*, 133, 2021, 105436.

- Hein, Kilikoglou 2024, A. Hein, V. Kilikoglou, *Categorization of Archaeological Ceramics Based on Their Elemental Composition Using Self Organising Maps (SOM)*, in: A. Hein (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”, Athena, 2024, 116-122.
- Hennig, Meila 2016, C. Hennig, M. Meila, *Cluster Analysis: An Overview*, in: C. Hennig, M. Meila, F. Murtagh, R. Rocci (eds.), *Handbook of Cluster Analysis*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2016, 21-30.
- Hopkins, Skellam 1954, B. Hopkins, J. G. Skellam, *A New Method for determining the Type of Distribution of Plant Individuals*, in: *Annals of Botany*, 18 (70), 1954, 213-227.
- Hunt, Speakman 2015, A. M. W. Hunt, R. J. Speakman, *Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics*, in: *JAS*, 53, 2015, 1-13.
- Johnson *et alii* 2025, R. Johnson, B. Ibarra Asencios, J. Nesbitt, J. Sjöedahl M. J. Choi, *Ceramic Production and Exchange in the Chavín Heartland: An Archaeometric Study from Canchas Uckro (1100-800 BCE), Ancash, Perú*, in: *Archaeological and Anthropological Sciences*, in evaluate.
- Jones, Campbell 2021, R. Jones, L. Campbell, *Testing Composition by pXRF Analysis against Ceramic Shape, Style and Stamp: A Case Study from Samian Found on Hadrian's Wall*, in: M. Hegewisch, M. Daszkiewicz, G. Schneider (eds.), *Using pXRF for the Analysis of Ancient Pottery. An Expert Workshop in Berlin 2014*, Topoi, Berlin, 2021, 63-89.
- Kassambara, Mundt 2020, A. Kassambara, F. Mundt, *factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses*, 2020, <https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>.
- Kaufman, Rousseeuw 2005, L. Kaufman, P. J. Rousseeuw, *Finding Groups in Data. An Introduction to Cluster Analysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2005.
- Kim *et alii* 2024, H. Kim, J. Kim, J.-W. Park, Y. Oh, M. Conte, J. Park, S. Hong, J. Kim, *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: *JASR*, 54, 2024, 104419.
- Klesner *et alii* 2025, C. Klesner, R. Crawford, L. A. Losada, M. B. Arévalo, L. M. Campos-Quintero, F. Cárdenas Arroyo, M. C. M. Cabrera, P. A. M. Jaramillo, D. A. P. Fernández, J. Sáenz-Samper, M. A. Uribe-Villegas, M. Martínón-Torres, *Disentangling Technological Traditions: Comparative Analysis of Chânes Opératoires of Painted Pre-Hispanic Ceramics From Nariño, Colombia*, in: *Open Archaeology*, 11 (1), 2025, 20250038.
- Kotu, Deshpande 2019, V. Kotu, B. Deshpande, *Data Science. Concepts and Practice*. Cambridge, MA, Elsevier, 2019.

- Lawson, Jurs 1990, R. G. Lawson, P. C. Jurs, *New index for clustering tendency and its application to chemical problems*, in: *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 30, 1990, 36-41.
- Le, Josse, Husson 2008, S. Le, J. Josse, F. Husson, *FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis*, in: *Journal of Statistical Software*, 25 (1), 2008, 1-18.
- LeMoine, Halperin 2021, J.-B. LeMoine, C. T. Halperin, *Comparing INAA and pXRF analytical methods for ceramics: A case study with Classic Maya wares*, in: *JASR*, 36, 2021, 102819.
- Marino *et alii* 2022, M. D. Marino, W. D. Stoner, L. F. Fargher, M. D. Glascock, *Comparing three sample preparation techniques for portable X-ray fluorescence: A case study of Coarse Orange ceramic jars, Veracruz, Mexico*, in: *JASR*, 41, 2022, 103315.
- Măţău *et alii* 2013, F. Măţău, T. A. Salaoru, V. Nica, P. Postolache, A. Stancu, *Cucuteni Culture: A Systematic Physical Study of Pottery Shards*, in: *Journal of Advanced Research in Physics*, 4 (1), 2013, 011304.
- Măţău *et alii* 2019, F. Măţău, O. Chişcan, M. Pintilei, D. Garvăn, A. Stancu, *Technological Features of the Chalcolithic Pottery from Târpeşti (Neamţ County, Eastern Romania)*, in: *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 19 (3), 2019, 93-104.
- Mittlefehldt 1999, D. W. Mittlefehldt, *Calcium*, in: C. P. Marshall, R. W. Fairbridge (eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*, Dordrecht, Boston, London, Kluwer Academic Publishing, 1999, 51.
- Münker 2016, C. Münker, *Zirconium*, in *Encyclopedia of Geochemistry*, Springer, Cham, 2016 (https://link.springer.com/rwe/10.1007/978-3-319-39193-9_2641).
- Newlander *et alii* 2015, K. Newlander, N. Goodale, G. T. Jones, D. G. Bailey, *Empirical study of the effect of count time on the precision and accuracy of pXRF data*, in: *JASR*, 3, 2015, 534-548.
- Nicu 2016, I. C. Nicu, *Hydrogeomorphic Risk Analysis Affecting Chalcolithic Archaeological Sites from Valea Oii (Bahlui) Watershed, Northeastern Romania. An Interdisciplinary Approach*, Springer, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2016.
- Oancea *et alii* 2017, A. V. Oancea, G. Bodi, V. Nica, L. E. Ursu, M. Drobotă, C. Coţofană, A. L. Vasiliu, B. C. Simionescu, M. Olaru, *Multi-analytical characterization of Cucuteni pottery*, in: *Journal of The European Ceramic Society*, 37 (15), 2017, 5079-5098.
- Oancea *et alii* 2023, A. V. Oancea, G. Bodi, A. Cernescu, I. Spiridon, A. Nicolescu, M. Drobotă, C. Coţofană, B. C. Simionescu, M. Olaru, *Protective coatings for ceramic artefacts exposed to UV ageing*, in: *npj Materials Degradation*, 7, 2023, 21.
- Odelli *et alii* 2020, E. Odelli, V. Palleschi, S. Legnaioli, F. Cantini, S. Raneri, *Graph clustering and portable X-Ray Fluorescence: An application for in situ, fast and preliminary classification of transport amphoras*, in: *Spectrochimica Acta Part B*, 172, 2020, 105966.

- Posit Team 2025, Posit Team, *RStudio: Integrated Development Environment for R*, Boston, Posit Software, PBC MA, 2025.
- R Core Team 2025, R Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, 2025.
- Reddington Davis 2025, C. Reddington Davis, *A Peculiar Decoration: Production, Exchange, and Access to Usulután Pottery in the Late and Terminal Formative Southern Maya Region*, Yale University, teză de doctorat manuscris.
- Saeed, Faiz 2025, T. Saeed, Y. Faiz, *X-Ray Fluorescence Analysis of Archaeological Artefacts at Islamabad Museum (Pakistan)*, în: *Journal of the Pakistan Historical Society*, 73 (2), 2025, 11-39.
- Shennan 1988, S. Shennan, *Quantifying Archaeology*, Edinburgh University Press, Edinburgh, 1988.
- Simsek Franci, Colomban 2022, G. Simsek Franci, P. Colomban, *On-Site Identification of Pottery with pXRF: An Example of European and Chinese Red Stonewares*, în: *Heritage*, 5, 2022, 88-102.
- Smiti 2020, A. Smiti, *A critical overview of outlier detection methods*, în: *Computer Science Review*, 38, 2020, 100306.
- Stapfer et alii 2019, R. Stapfer, C. Heitz, M. Hinz, A. Hafner, *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*, în: *JASR*, 25, 2019, 217-238.
- Stoner, Shaulis 2021, W. D. Stoner, B. J. Shaulis, *Chemical Mapping to Evaluate Post-Depositional Diagenesis among the Earliest Ceramics in the Teotihuacan Valley, Mexico*, în: *Minerals*, 11, 2021, 384.
- Ștefan 1989, P. D. Ștefan, *Geologia regiunii Dealul Mare-Hârlău și perspectivele în resurse minerale utile*, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, teză de doctorat în manuscris, 1989.
- Tanasi et alii 2020, D. Tanasi, R. H. Tykot, F. Pirone, N. C. Vella, *Non-destructive pXRF analysis of Middle Bronze and Iron Age pottery from Malta*, în: D. Tanasi, D. Cardona (eds.), *The Maltese Archipelago at the Dawn of History. Reassessment of the 1909 and 1959 excavations at Qlejgħa tal-Bahrija and other essays*, Archaeopress, Oxford, 2020, 109-120.
- Vornicu et alii 2018, D.-M. Vornicu, G. Bodi, A. Asăndulesei, F.-A. Tencariu, *Recent Investigations in the Chalcolithic Settlement of Războieni-Dealul Boghiu*, în: S. Țurcanu, C.-E. Ursu (eds.), *Materiality and Identity in Pre- and Protohistoric Europe. Homage to Cornelia-Magda Lazarovici*, Editura Karl A. Romstorfer, Suceava, 2018, 367-395.
- Waggoner 2020, P. D. Waggoner, *Unsupervised Machine Learning for Clustering in Political and Social Research*, Cambridge University Press, Cambridge, 2020.

- Wheeler, Torchiano 2016, B. Wheeler, M. Torchiano, *lmPerm: Permutation Tests for Linear Models*, 2016 (<https://CRAN.R-project.org/package=lmPerm>).
- Wickham 2016, H. Wickham, *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*, Springer, New York, 2016.
- Wickham *et alii* 2019, H. Wickham, M. Averick, J. Bryan, W. Chang, L. D'Agostino McGowan, R. François, G. Golemund, A. Hayes, L. Henry, J. Hester, M. Kuhn, T. Lin Pedersen, E. Miller, S. M. Bache, K. Müller, J. Ooms, D. Robinson, D. P. Seidel, V. Spinu, K. Takahashi, D. Vaughan, C. Wilke, K. Woo, H. Yutani, *Welcome to the {tidyverse}*, in: *Journal of Open Source Software*, 4 (43), 2019, 1686.

Tip	Proba	Al ₂ O ₄	SiO ₃	K ₂ O	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Zr
F	R_01	18.087	60.798	2.433	7.281	0.435	0.071	4.390	0.010	0.009	0.020	0.011
I	R_02	25.304	73.682	3.859	1.931	0.571	0.085	5.597	0.010	0.012	0.011	0.004
I	R_03	18.046	60.822	2.842	6.530	0.433	0.076	4.370	0.009	0.009	0.020	0.013
F	R_04	13.158	50.945	1.735	3.490	0.355	0.074	3.451	0.009	0.009	0.015	0.017
F	R_05	17.195	62.340	2.653	4.217	0.450	0.085	4.444	0.009	0.011	0.017	0.014
G	R_06	20.972	69.076	2.873	1.351	0.525	0.092	4.872	0.010	0.009	0.012	0.014
F	R_07	17.946	67.745	2.054	4.876	0.444	0.058	4.194	0.009	0.007	0.016	0.011
F	R_08	19.704	63.969	2.718	4.706	0.470	0.062	4.502	0.009	0.011	0.015	0.010
I	R_09	18.672	62.020	2.501	5.129	0.461	0.070	4.651	0.010	0.010	0.022	0.012
F	R_10	18.077	61.966	2.615	6.587	0.451	0.063	4.378	0.010	0.011	0.019	0.010
F	R_11	17.817	62.151	2.374	5.623	0.441	0.069	4.290	0.010	0.009	0.015	0.011
F	R_12	15.162	57.621	2.192	4.672	0.369	0.071	3.430	0.009	0.010	0.013	0.014
I	R_13	20.467	68.889	3.199	3.663	0.468	0.066	5.172	0.012	0.014	0.013	0.006
F	R_14	17.006	68.555	2.645	2.703	0.492	0.064	4.372	0.008	0.010	0.011	0.012
I	R_16	19.707	66.784	3.010	3.247	0.472	0.104	4.500	0.010	0.013	0.015	0.009
F	R_17	19.838	68.596	3.231	2.735	0.477	0.070	4.522	0.009	0.013	0.014	0.010
G	R_18	19.677	64.959	2.754	5.185	0.464	0.059	4.469	0.010	0.010	0.019	0.011
G	R_19	21.068	65.553	2.538	3.995	0.487	0.060	4.602	0.011	0.009	0.017	0.009
I	R_20	16.702	58.020	2.245	7.633	0.407	0.075	4.065	0.009	0.010	0.022	0.014
G	R_23	18.430	66.575	3.037	3.850	0.455	0.085	4.321	0.009	0.011	0.016	0.012
F	R_24	17.123	60.998	2.549	3.090	0.449	0.077	4.135	0.008	0.011	0.013	0.014
F	R_25	17.754	64.179	2.692	1.843	0.448	0.061	4.188	0.009	0.011	0.009	0.014
G	R_26	18.426	65.594	2.909	1.573	0.478	0.070	4.484	0.009	0.012	0.013	0.014
G	R_27	18.627	65.623	3.126	2.551	0.435	0.068	4.511	0.010	0.013	0.014	0.012
I	R_28	19.196	68.134	1.984	3.020	0.476	0.066	4.364	0.009	0.006	0.014	0.010
I	R_29	19.812	65.456	2.573	3.368	0.482	0.094	4.413	0.010	0.009	0.016	0.011
F	R_31	17.100	65.487	2.588	3.100	0.558	0.059	5.061	0.013	0.011	0.010	0.012
G	R_32	18.434	73.542	2.422	1.782	0.473	0.083	4.004	0.008	0.009	0.013	0.018

Tabel 1. Procentajele medii ale elementelor chimice identificate cu o deviație standard relativă mai mică de 10%

Criterii de validare	Număr de clustere testate						
	2	3	4	5	6	7	8
APN	0.0033	0.0017	0.0189	0.0349	0.0417	0.0239	0.0245
AD	8.3473	7.4228	7.0121	6.5011	5.5203	4.7337	4.0732
ADM	0.0520	0.0436	0.1637	1.8958	0.5496	0.2355	0.2247
FOM	1.3613	1.2576	1.2662	1.2346	1.1247	1.0126	0.9096
Conectivitate	4.7468	10.2103	10.7437	21.9631	23.2964	26.4306	30.9508
Dunn	0.5662	0.6388	0.6388	0.4984	0.4984	0.4984	0.5599
Silueta	0.3683	0.2987	0.2294	0.2005	0.1765	0.1923	0.2170
Scoruri optime							
APN	Scor	Metoda	Clustere				
AD	0.0017	agnes	3				
ADM	4.0732	agnes	8				
FOM	0.0436	agnes	3				
Conectivitate	4.7468	agnes	2				
Dunn	0.6388	agnes	3				
Silueta	0.3683	agnes	2				

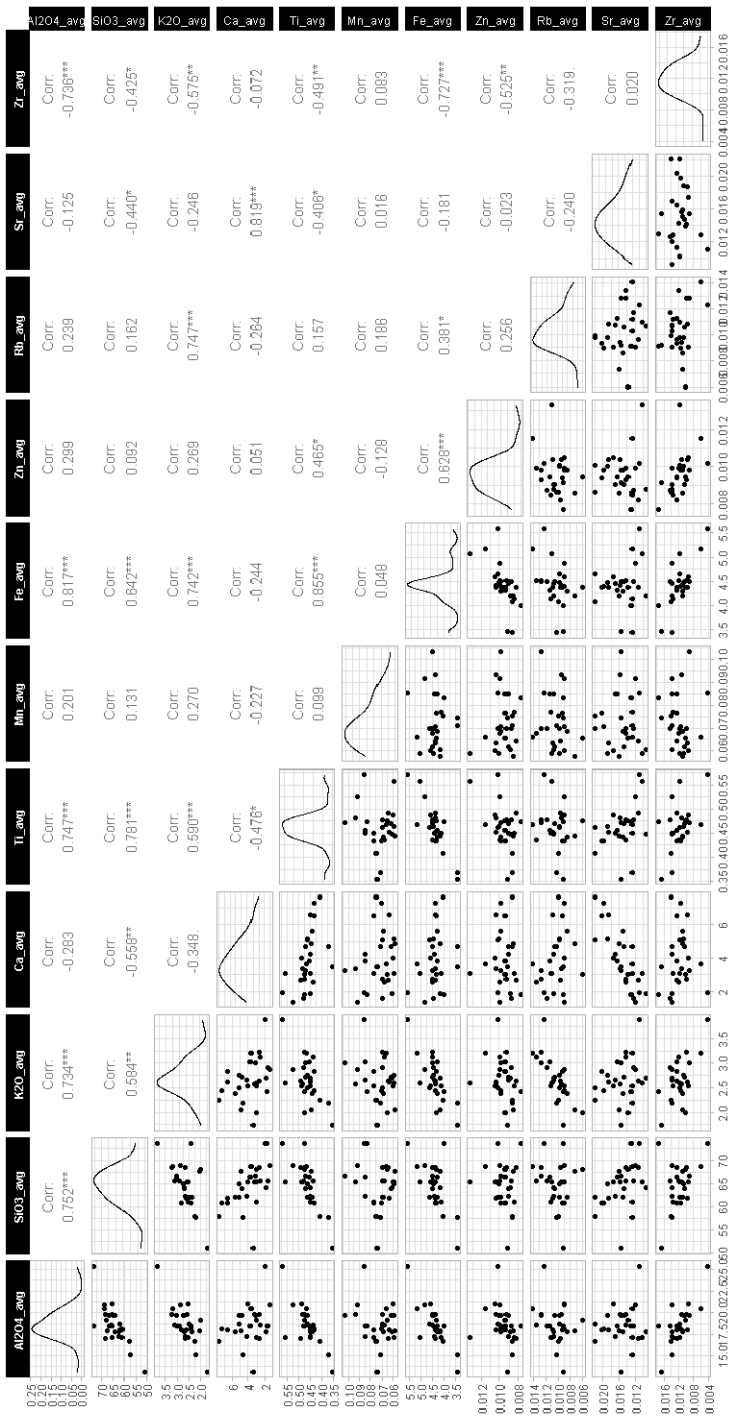
Tabel 2. Rezultatele evaluării validității și a stabilității interne a clusterilor

Analiza generală a variației în urma partiționării în trei clustere					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	151.95	75.975	1e+06	1.6e-05***
Reziduale	21	216.43	10.306		
Analiza variației elementelor chimice în urma partiționării în trei clustere					
Răspuns Al ₂ O ₃ :					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	14.407	7.2034	1e+06	< 2.2e-16***
Reziduale	21	28.726	1.3679		
Răspuns SiO ₂ :					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	138.88	69.439	1e+06	< 2.2e-16***
Reziduale	21	186.53	8.882		
Răspuns K ₂ O:					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	0.94789	0.47394	1e+06	< 2.2e-16***
Reziduale	21	1.45034	0.06906		
Răspuns Ca:					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	46.409	23.2044	1e+06	< 2.2e-16***
Reziduale	21	28.274	1.3464		
Răspuns Ti:					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	0.011549	0.0057745	1e+06	< 2.2e-16***
Reziduale	21	0.010202	0.0004858		

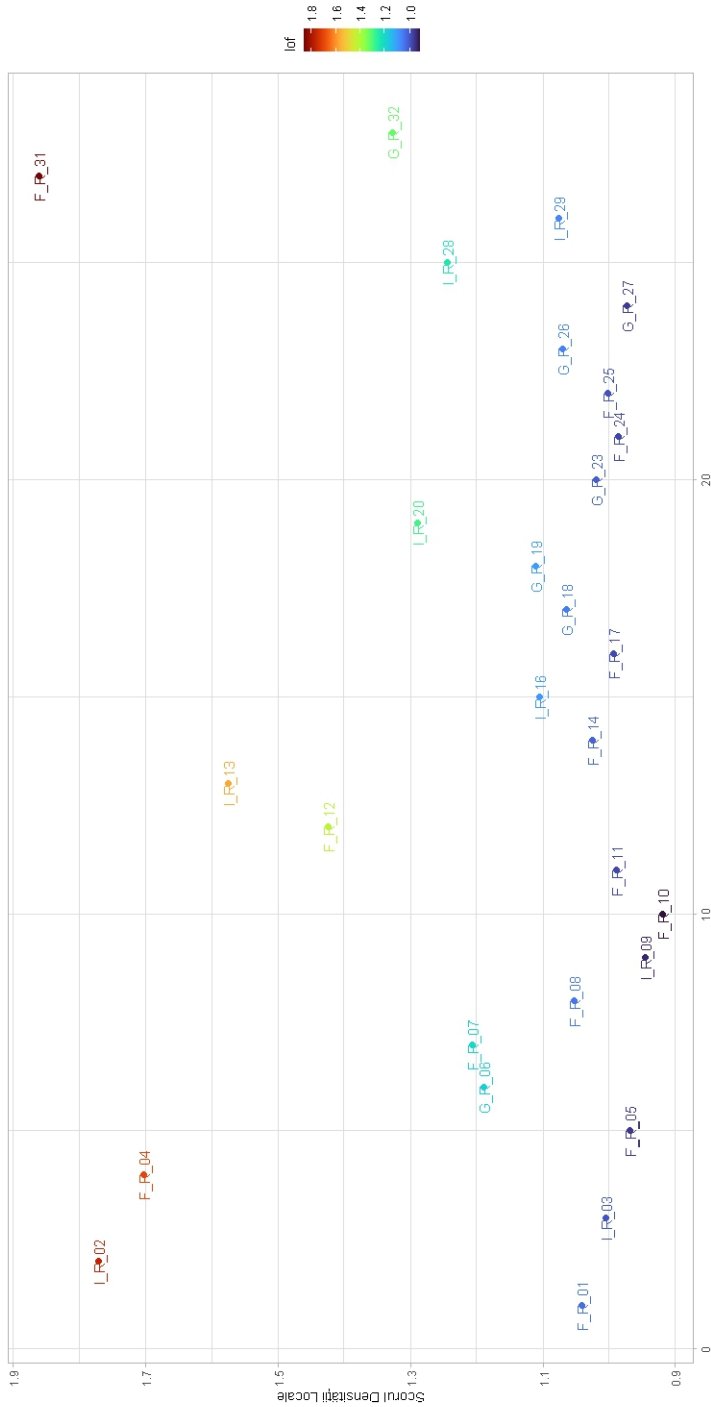
<i>Răspuns Mn:</i>					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	0.0010652	0.00053260	1e+06	< 2.2e-16***
Reziduale	21	0.0022392	0.00010663		
<i>Răspuns Fe:</i>					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	0.80253	0.40127	1e+06	< 2.2e-16***
Reziduale	21	0.92128	0.04387		
<i>Răspuns Zn:</i>					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	2.8257e-06	1.4128e-06	1e+06	3.7e-05***
Reziduale	21	1.0408e-05	4.9563e-07		
<i>Răspuns Rb:</i>					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	2.1360e-05	1.0680e-05	1e+06	< 2.2e-16***
Reziduale	21	4.4063e-05	2.0982e-06		
<i>Răspuns Sr:</i>					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	9.3711e-05	4.6856e-05	1e+06	< 2.2e-16***
Reziduale	21	1.6588e-04	7.8990e-06		
<i>Răspuns Zr_avg:</i>					
	Df	R Sum Sq	R Mean Sq	Iter.	Pr(Prob)
Cluster	2	3.1020e-05	1.5510e-05	1e+06	1e-06***
Reziduale	21	6.2007e-05	2.9527e-06		

Semnificația codurilor: 0 **** 0.001 *** 0.01 ** 0.05 ' 0.1 ' ' 1

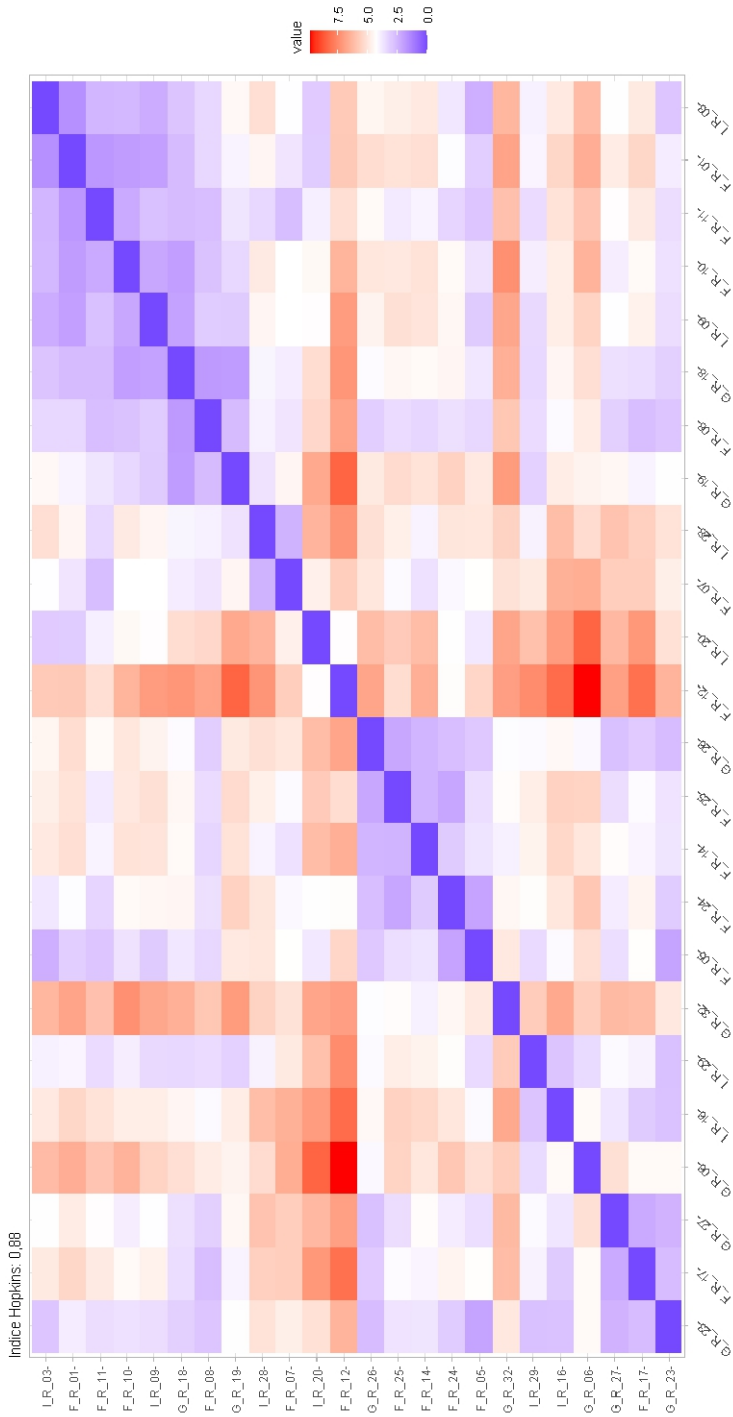
Tabel 3. Rezultatele analizei variației între cluster și între elementele chimice ale clusterelor



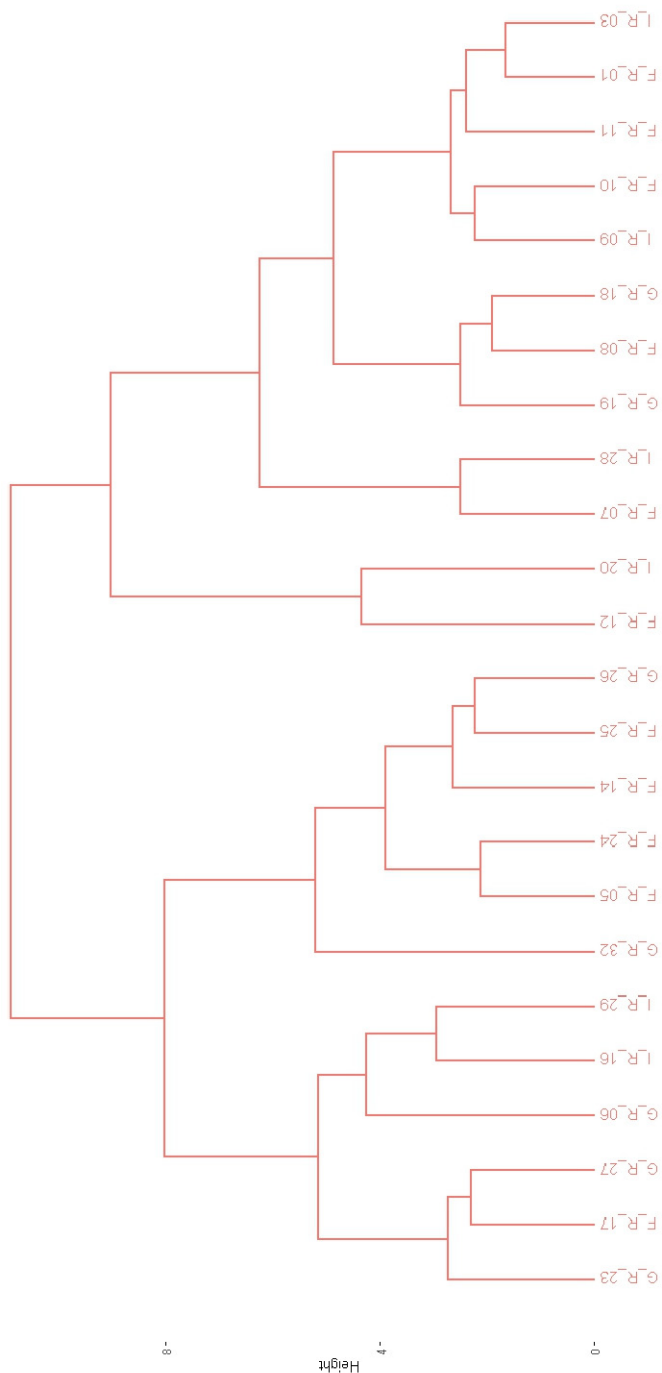
Grafic 1. Analiza exploratorie cu reprezentarea distribuției valorilor fiecărui element și a corelațiilor perechilor de elemente



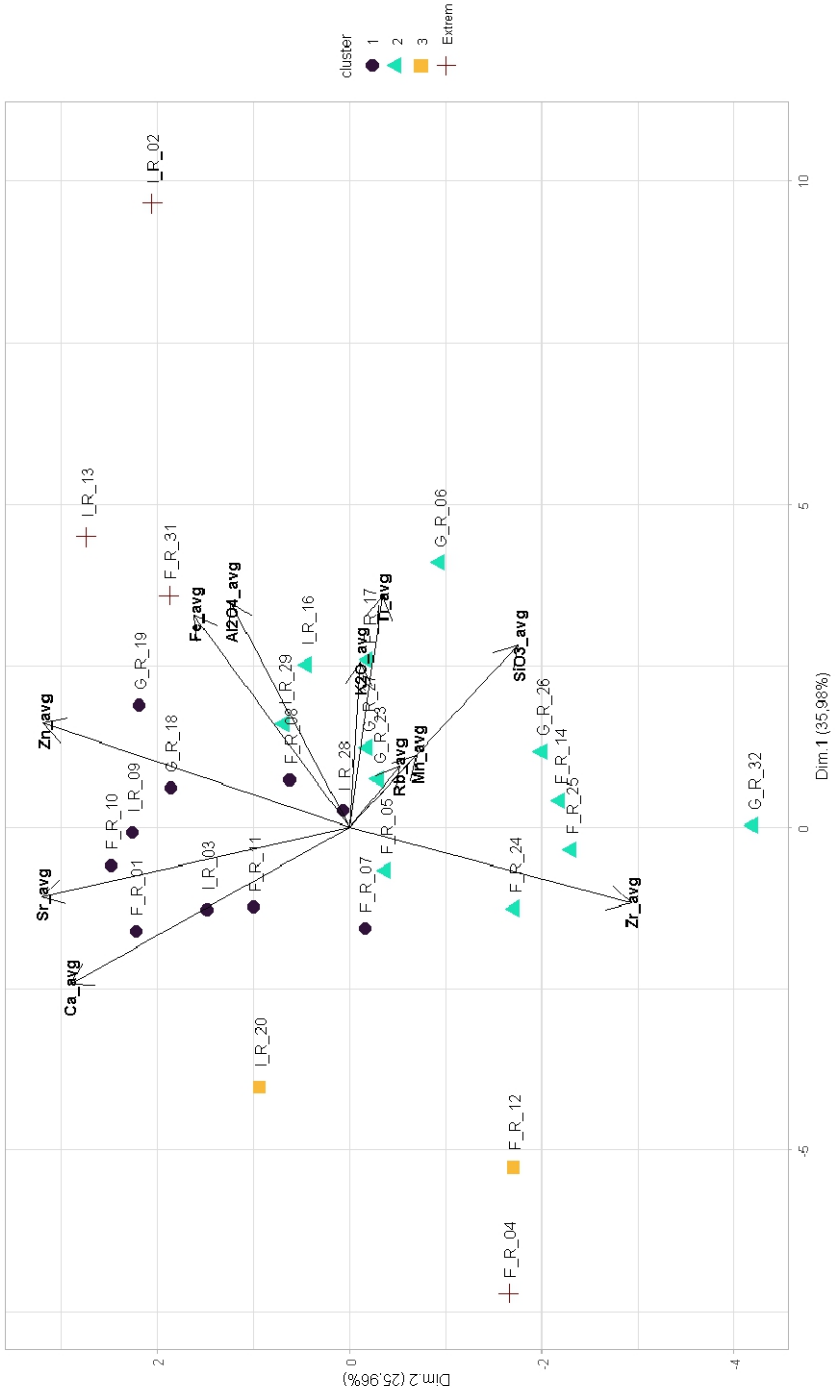
Grafic 2. Identificarea valorilor extreme în funcție de scorul de densitate locală



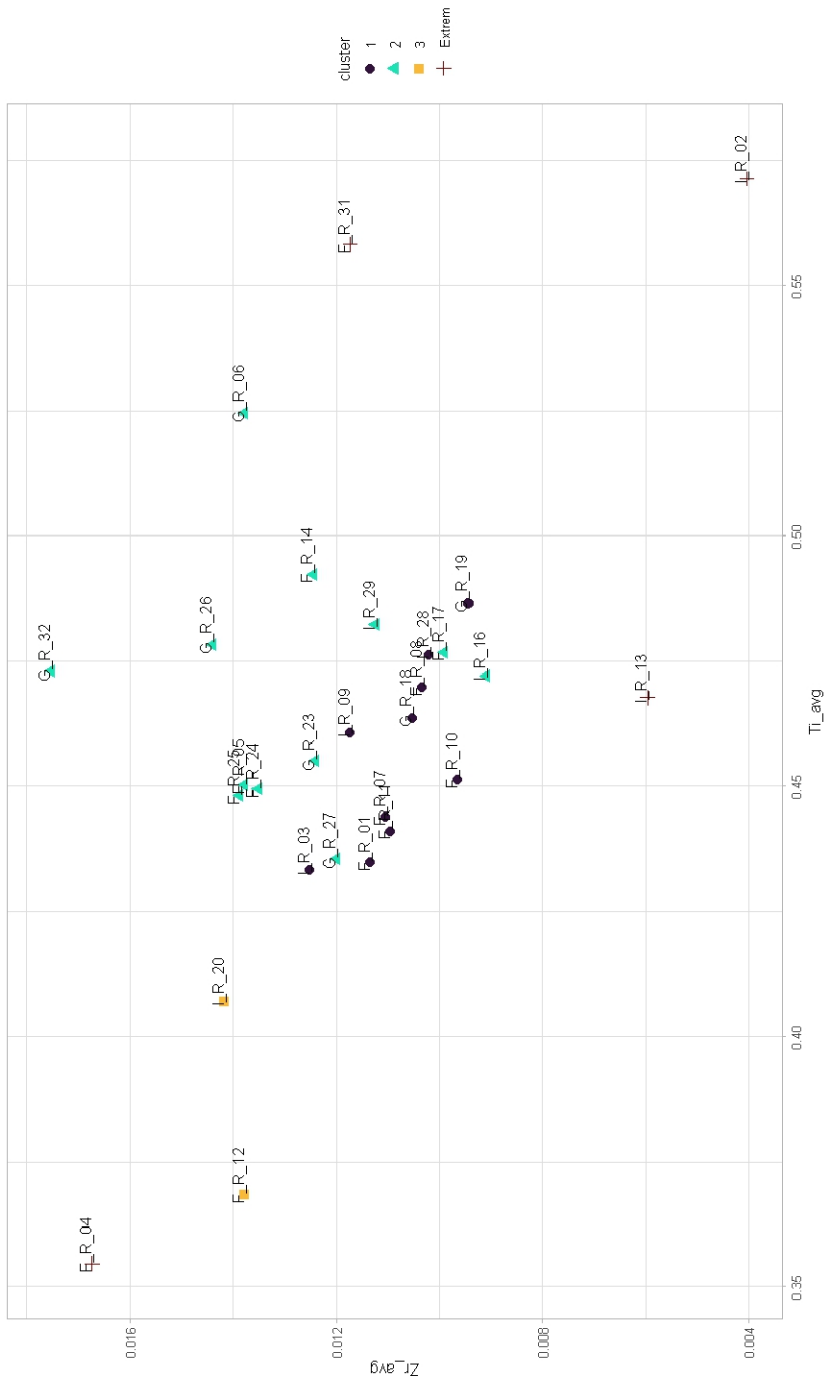
Grafic 3. Reprezentare grafică a matricei distanțelor între punctele setului de date



Grafic 4. Dendrograma rezultată în urma partiționării ierarhice a setului de date



Grafic 5. Reprezentare grafică a poziționării probelor analizate pe primele două componente principale în funcție de clusterele identificate



Grafic 6. Grafic al distribuției probelor analizate în funcție de raportul Ti/Zr cu indicarea distribuției densității punctelor în funcție de clustere