

Elisa Maccadanza*, Fabio Brugnara**, Fabio Santaniello***,
Luca Tubiana**, Fabio Saggioro*, Marco Zanatta**

2.3 Determinazione della provenienza di manufatti in pietra ollare mediante tecniche spettroscopiche: approccio metodologico e risultati

1. Introduzione

Il termine “pietra ollare” identifica un insieme di rocce metamorfiche intensamente sfruttate sin dall'età del ferro per la produzione di stoviglie, pentole e contenitori da cucina in genere. L'inalterabilità agli agenti atmosferici e agli alimenti, l'alta refrattarietà termica e la resistenza alle variazioni di temperatura, la bassa porosità, la bassa durezza, quindi la facile lavorabilità, e la disponibilità del materiale hanno garantito a questo materiale un successo che, con una massima fioritura nel Medioevo, perdura fino ad oggi.

Dal punto di vista archeologico, il ritrovamento di un manufatto in pietra ollare rappresenta una vera e propria miniera d'informazioni. L'analisi morfologica può determinare le tecnologie di produzione e la loro evoluzione che ha portato nei secoli alla realizzazione di oggetti sempre più raffinati¹. Lo studio delle forme e dei contesti di ritrovamento può essere usato per sostanziare ipotesi sull'uso domestico o artigianale. Infine, l'analisi di residui e incrostazioni sui reperti può fornire informazioni su abitudini alimentari² e attività artigianali³, spalancando letteralmente una finestra sulla vita quotidiana di periodi storici spesso poco documentati. Questi aspetti sono riassunti in *fig. 1* dove è visibile un contenitore pressoché integro (a), diverse tipologie di lavorazione, dalle più semplici alle più raffinate (b-e), e un frammento con un'incrostazione (f).

Oltre a questi aspetti, legati ad un uso specifico, la pietra ollare può essere vista come un bene di largo consumo che può permettere di studiare le

interconnessioni commerciali. Formata nel mantello terrestre, in una fascia tra i 5 e i 50 km di profondità⁴, la pietra ollare raggiunge la superficie attraverso processi di dinamica della litosfera e orogenesi. Questo rende i suoi affioramenti comuni ad una regione dell'arco Alpino che va dalle Alpi Marittime fino alla Stiria⁵ ma, sebbene il nome e le proprietà macroscopiche siano grossomodo uguali, le varie zone estrattive si differenziano per una diversa composizione mineralogica del materiale grezzo che non è sostanzialmente alterata né dalla lavorazione, né dall'uso.

La correlazione tra mineralogia e origine nella pietra ollare è stata studiata in modo sistematico a partire dagli anni '80. In particolare, grazie ad un'accurata analisi petrografica su campioni provenienti da oltre quattrocento affioramenti, Tiziano Mannoni, in collaborazione con il Centro di Analisi Mineralogica della Sezione di Scienze della Terra dell'Università di Losanna, è arrivato a identificare 11 gruppi litologici principali⁶. Questa classificazione è riportata in *tab. 1*, gruppi A-L. Recentemente, questo lavoro è stato ulteriormente raffinato da Stefano De Leo e Paolo Castello, i quali hanno aggiunto altri 3 gruppi relativi alla Valle d'Aosta (vedi *tab. 1*, gruppi M-O)⁷. Un esempio del rapporto tra caratteristiche macroscopiche, composizione minerale e origine è mostrato in *fig. 1*. Il frammento in (g) può essere classificato come di tipo F ed ha una probabile origine in Val Malenco mentre quello in (h) è un esempio di materiale del tipo D proveniente dalla Val Chiavenna o dalla Val Bregaglia.

Considerando il territorio italiano nel periodo medievale, è sempre più chiaro che i prodotti in pietra ollare hanno avuto un'ampia geografica estesa a tutti i ceti sociali. Questi contenitori litici possono essere considerati a tutti gli effetti dei prodotti di largo consumo⁸ e le evidenze archeologiche ne attestano la presenza nei più disparati

* Dipartimento Culture e Civiltà, Università di Verona.

** Dipartimento di Fisica, Università di Trento.

*** Dipartimento di Lettere, Università di Trento.

1. Per quanto la sua tecnica di lavorazione si caratterizzi per l'estrema conservatività legata alle caratteristiche del materiale litico, ad oggi, risulta possibile, mantenendo datazioni generiche espresse nell'ordine dei secoli, proporre l'evoluzione, così come delle forme e dei sistemi di lavorazione dei recipienti in pietra ollare, si devono DONATI 1986; BOLLA 1991a; LUSUARDI SIENA, SANNAZARO 1994; MALAGUTI 2005.

2. Per lo studio dei resti organici legati all'uso alimentare della pietra ollare si vedano, AROBBA, MURIALDO 1986, pp. 248-249; ID. 2001, p. 628; DE CARLO *et al.* 2017, p. 260; REGERT, LANGLOIS 2016; MONACO *et al.* 2023.

3. La presenza di minerali ricristallizzati a seguito di reazioni dovute a processi metasomatici pirotecnici può risultare una prova del loro uso come crogioli MINI *et al.* 2016, pp. 141-146.

4. PFEIFER, SERNEELS 1986, pp. 150-151 e ID. 1987, pp. 8-9.

5. MANNONI, MESSIGA 1980, p. 502.

6. Lo studio petrografico è stato condotto in sezione sottile al microscopio ottico polarizzatore (OPM), MANNONI, PFEIFER, SERNEELS 1987, p. 8.

7. CASTELLO, DE LEO 2007, p. 54.

8. Vedi *infra* Maccadanza, p. 175-184.

Gruppo	Litotipo	Grana	Colore	Durezza	Localizzazione	Minerali principali
A (I)	Serpentinoscisti	-	Verde bianco	Media	Valli del Ticino e del Toce	Serpentini, clorite, talco, tremolite/diopside, opaco $\pm$ olivina - carbonato.
B (III)	Rocce talcoso carbonatiche contenenti anfibolo	Grossolana	Grigio verde chiaro	Bassa	Valli del Ticino e del Toce, Canton Ticino	Talco, carbonati (magnesite, dolomite, calcite), clorite, anfibolo (tremolite, antofillite), minerali opachi $\pm$ olivina.
C (IIIa)	Rocce talcoso carbonatiche	Grossolana	Grigio verde chiaro	Bassa	Valtellina, Val d'Ossola e Valle Antigorio	Talco, carbonati, clorite, minerali opachi.
D(IIIb)	Rocce talcoso carbonatiche	Fine	Grigio verde chiaro	Bassa	Val Bregaglia, Val Chiavenna, Val dei Grigioni e Val Malenco	Talco, carbonati, clorite, minerali opachi.
E	Talcoscisti con anfibolo	-	Grigio verde chiaro	Bassa	Valli del Ticino e del Toce, Canton Ticino	Talco, carbonati, anfiboli, minerali opachi.
F (IVb)	Cloritoscisti	Fine	Verde	Bassa	Valle d'Aosta, Val Sesia e Val Malenco	Clorite, minerali opachi $\pm$ epidoto, apatite, titanite, granato, cloritoide.
G (IVa)	Cloritoscisti	Grossolana	Verde	Bassa	Valle d'Aosta e Val d'Ayas	Clorite, minerali opachi, talco $\pm$ epidoto, apatite, titanite, granato, cloritoide.
H (V)	Meta-gabbri (granuliti)		Verde scuro	Medio alta	Valli del Ticino e del Toce	Pirosseno, anfiboli, talco, spinello $\pm$ olivina, mica e plagioclasio.
I	Anfiboloscisti		Verde scuro grigio	Medio alta	Valle d'Aosta, Canton Ticino	Anfiboli (tremolite, antofillite), clorite, minerali opachi $\pm$ talco, mica, quarzo, epidoto.
K	Olivinoscisti		Grigio bianco	Alta		Olivina, talco, clorite, minerali opachi $\pm$ carbonato e serpentini.
L	Prasiniti		Verde	Alta	Valle d'Aosta	Clorite, epidoto, minerali opachi $\pm$ albite, mica, quarzo.
M	Cloritoscisti anfibolici	Fine	Verde	Bassa	Valle d'Aosta	Clorite, anfiboli sodici e calcichi, minerali opachi $\pm$ granato, epidoto, quarzo, mica bianca, talco, apatite.
N	Cloritoscisti anfibolici granatiferi	Grossolana	Verde $\pm$ chiazato	Bassa	Valle d'Aosta	Clorite, anfiboli calcico, granato $\pm$ epidoto.
O	Miscascisti cloritici o cloritico anfibolici	Fine	Grigio argenteo	Bassa	Valle d'Aosta	Mica bianca, minerali opachi $\pm$ biotite, clorite, anfibolo, epidoto.

tab. 1. Classificazione della pietra ollare introdotta da MANNONI, PFEIFER, SERNEELS 1987 (gruppi A-L) e completata da CASTELLO, DE LEO 2007 (gruppi M-O).

contesti: villaggi⁹, centri commerciali e portuali¹⁰, centri di potere locali quali castelli¹¹ e monasteri¹², e anche nelle città¹³.

Su queste premesse si può intuire come la pietra ollare rappresenti un *proxy* ideale per lo studio delle interconnessioni commerciali. Quindi, un approfondito studio litologico di reperti provenienti da vari siti su un ampio intervallo cronologico, può mostrare l'evoluzione e il successo delle diverse aree estrattive e delle diverse catene distributive. Semplificando, come nel gioco in cui unendo i puntini appaiono le figure, le informazioni geografiche ottenute dall'analisi mineralogica della pietra ollare

unite con quelle cronologiche desumibili dagli scavi può restituire una chiara immagine delle vie commerciali e la loro evoluzione nel tempo.

Se inizialmente l'analisi litologica era basata essenzialmente su metodi petrografici, successivamente, specialmente a partire dagli anni 2000 in poi, questi sono stati affiancati da altre tecniche analitiche per studiare la composizione elementare e la litologia. Nel primo caso sono state usate la spettroscopia di fluorescenza di raggi-X (XRF), la spettroscopia a dispersione di energia accoppiata alla microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS), le analisi di elementi maggiori e in traccia con tecniche di plasma induttivamente accoppiato a spettroscopia di massa (ICP-MS) o a spettroscopia ad emissione ottica (ICP-OES). Invece, per determinare le fasi minerali sono state usate tecniche di diffrazione di raggi-X su polveri (XRD), spettroscopia infrarossa (FTIR) o spettroscopia Raman¹⁴. Tuttavia, la necessità di laboratori attrezzati, il tempo e il costo

9. Alcuni esempi possono essere riconosciuti nei villaggi medievali di Nogara (MALAGUTI 2011), Piadena (MALAGUTI 2005) e Sant'Agata Bolognese (ALBERTI 2014).

10. Un esempio è il centro portuale di Comacchio che svolse un ruolo fondamentale nella redistribuzione territoriale dei contenitori in pietra ollare dell'area delle Alpi centrorientali, ALBERTI 2021.

11. Esempio sono i *castra* di Monte Barro (ALBERTI 2001) e di Laino (NOBILE DE AGOSTINI 2018) e anche la Rocca di Monselice (MALAGUTI 2017).

12. Chiaro esempio sono il Monastero di San Benedetto (MALAGUTI, MORETTI 2019) a Leno e di San Silvestro a Nonantola (ALBERTI 2018).

13. Alcuni esempi si trovano a Milano (BOLLA 1991a), Como (NOBILE DE AGOSTINI 2018; SEDINI 2022) e Cremona (DE MASI 2018).

14. Si ricordano i contributi di SANTI *et al.* 2005, SANTI *et al.* 2009, BAITA *et al.* 2013, MINI *et al.* 2016; DA PRA *et al.* 2018; MINI *et al.* 2021.

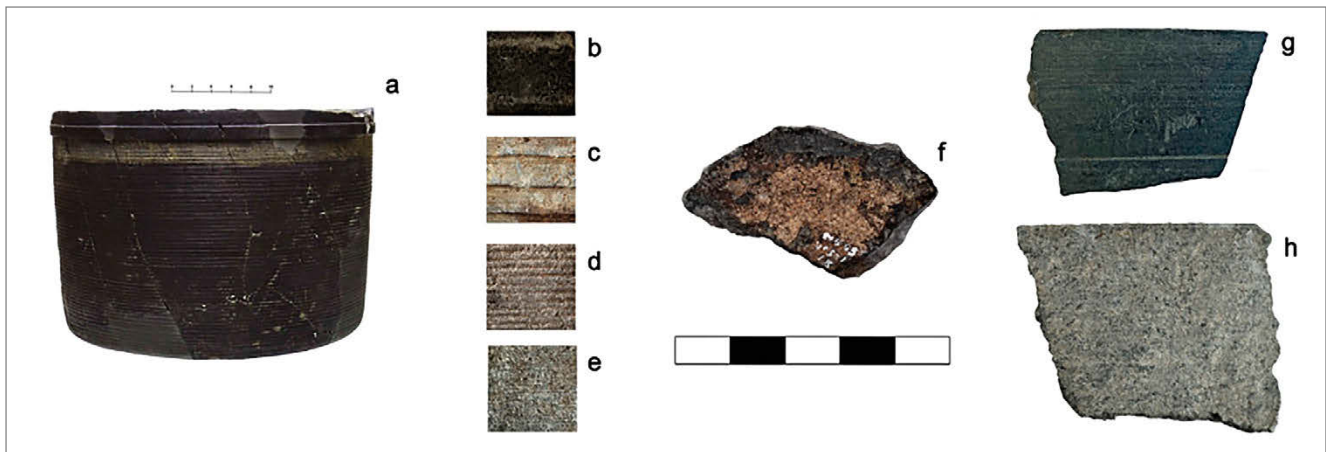


fig. 1. Alcuni esempi di reperti in pietra ollare: (a) Contenitore integro ritrovato a Parma (CONVERSI 2018); particolare della lavorazione della pietra ollare, da (b) a (e) si ha un infittimento delle righe sulla superficie con il passaggio da una lavorazione via via più raffinata; (f) incrostazioni organiche su un reperto proveniente dal sito di Nogara; frammento di contenitore in pietra ollare con colorazione verde (Cremona) (g) e grigio chiara (Piuro) (h).

delle analisi e la difficoltà nel lavorare con grandi moli di dati, hanno fortemente influito sulle campagne dedicate all'acquisizione e allo studio di grandi quantità di dati, limitandone l'applicazione a pochi reperti selezionati con il rischio di introdurre errori sistematici dovuti a *bias* nella scelta degli stessi¹⁵.

In questo capitolo è presentato un protocollo per determinare l'origine della pietra ollare partendo dal presupposto di voler analizzare grandi insiemi di reperti. L'approccio proposto è basato sulla spettroscopia di fluorescenza di raggi-X e sulla spettroscopia Raman i cui risultati sono combinati con metodi di *machine learning* (ML) per ottenere le fasi minerali e, combinando questo dato con quello relativo alle aree estrattive, determinarne l'origine.

Il lavoro presentato si focalizza sull'alto Medioevo, periodo di massima diffusione della pietra ollare, e sulle interazioni commerciali tra siti di pianura e la zona produttiva delle Alpi Retiche, in particolare l'area della Val Chiavenna, Val Bregaglia, Val Malenco e Val Lanterna. L'estrazione, la lavorazione e il commercio della pietra ollare hanno rappresentato nei secoli una fonte di grande ricchezza per gli abitanti di queste valli che ha permesso il fiorire di ricchi borghi come l'abitato di Piuro, tra i maggiori centri produttivi della zona.

2. Determinare la provenienza della pietra ollare: Il protocollo di misura

Definire un protocollo di misura è un'operazione complicata che deve necessariamente partire da una chiara formulazione del problema, cioè dell'insieme delle domande archeologiche a cui i risultati

sperimentali devono fornire una risposta. Nello specifico, l'obiettivo finale è usare la pietra ollare come *proxy* per definire le interconnessioni commerciali nel periodo dell'alto Medioevo. Questo significa determinare la composizione mineralogica di reperti ritrovati in vari siti e confrontarla con quella tipica delle zone estrattive per attribuire a ciascun frammento un'origine quanto più possibile ben definita. L'approccio può essere quindi schematizzato in tre fasi principali:

- determinazione della mineralogica dei reperti;
- attribuzione del reperto ad una specifica area estrattiva sulla base della litologia;
- definizione delle connessioni commerciali sulla base della distribuzione del materiale.

Queste operazioni nascondono però diversi problemi che devono necessariamente essere affrontati e risolti. Il primo è il problema dei "grandi numeri" ovvero la scalabilità del protocollo ad un grande numero di campioni. Infatti, per un tipico sito dell'alto Medioevo non è inconsueto parlare di centinaia di frammenti¹⁶, ciascuno dei quali deve essere analizzato o meno secondo un criterio tale da evitare *bias* legati alla scelta. Inoltre, la determinazione della sola mineralogia è pressoché inutile in mancanza di un confronto, ovvero di un *database* quanto più ampio e accurato possibile che fornisca le informazioni sulla composizione tipica delle rocce provenienti dalle diverse zone estrattive¹⁷. Questo implica un doppio lavoro: da un lato

15. L'unico lavoro ad oggi pubblicato che ha cercato di superare questo limite è l'analisi della pietra ollare proveniente dal contesto di Saint Martin de Corléans (AO), DA PRA *et al.* 2018.

16. Presso il sito di Santa Giulia di Brescia sono stati rinvenuti 950 frammenti per un arco cronologico esteso dal V al XV secolo (ALBERTI 1999), presso diversi scavi svolti nel *castrum* di Castelseprio sono stati trovati 302 frammenti databili tra IV-XIII secolo (GUGLIEMMETTI 2013; SANNAZARO 2017) e anche presso l'abitato di S. Agata Bolognese circa 1300 frammenti sono da ricondurre alla vita del sito tra X-XI secolo (ALBERTI 2014).

17. BRUGNARA *et al.* c.s.

l'analisi dei siti archeologici, dall'altra lo studio di un significativo numero di campioni provenienti dalle zone estrattive. La qualità del risultato finale è strettamente legata alla completezza di questi ultimi dati.

Il protocollo di analisi vero e proprio può quindi essere visto come una catena composta da due tipi di anelli. I primi sono le diverse tecniche analitiche, ciascuna con in *input* un campione e un *set* di parametri sperimentali e in *output* un dato sperimentale. Tipicamente, questo non è immediatamente utilizzabile e richiede una fase di "riduzione", ovvero un'analisi preliminare, per rimuovere contributi spuri o strumentali ed evidenziare l'informazione ottenuta. Questa è l'*input* della seconda tipologia di anelli che formano l'analisi dati, cioè l'insieme delle procedure che permettono di correlare tra loro i risultati ottenuti ed estrarre le informazioni.

Nello specifico, la metodologia proposta si basa su 5 fasi.

1. Catalogazione dei campioni. La schedatura consiste nell'attribuzione ad ogni reperto di un identificativo univoco (ID) e il suo inserimento in un *database* contenente tutti i metadati (ad esempio: sito, unità stratigrafica, tipologia, cronologia stimata, ecc.).
2. Analisi preliminare. Questa prima fase di analisi è basata su misure XRF e permette una caratterizzazione elementare di tutti i campioni. La tecnica è sufficientemente veloce da poter essere applicata a tutti i campioni in un tempo ragionevole.
3. Selezione dei campioni significativi. Questa fase si basa sul confronto tra la composizione elementare dei reperti e quella delle cave con il metodo della *principal component analysis* (PCA). In questo modo si raggruppano i campioni da analizzare per selezionare un sottoinsieme significativo da sottoporre ad un'analisi più accurata.
4. Determinazione della mineralogia. Questa fase è basata su misure di spettroscopia Raman. La determinazione delle fasi minerali viene effettuata in modo statistico acquisendo più misure sullo stesso campione; questo approccio, decisamente *time consuming*, viene applicato solo sull'insieme dei campioni identificati al punto precedente;
5. Attribuzione d'origine dei reperti. L'ultima fase è basata ancora sulla PCA e su altri metodi ML. L'obiettivo è integrare il confronto fatto al punto 2, raffinando l'analisi dell'origine dei reperti con la litologia determinata al punto 4. In questo blocco è possibile integrare l'analisi con informazioni tipologiche estratte dai metadati associati a ciascun campione.

Questo approccio è schematicamente rappresentato in *fig. 2*.

È importante notare che il punto 3 del protocollo si basa sull'ipotesi di poter estrarre da ogni insieme di reperti simili un sottoinsieme che ne sia rappresentativo da sottoporre ad analisi più accurata. Inoltre, ogni punto deve prevedere delle procedure di verifica e di test per evitare che errori sistematici inficino la bontà del risultato finale.

3. Tecniche analitiche e di analisi dati

Il protocollo di misura è basato su due tecniche analitiche, la spettroscopia di fluorescenza di raggi-X (XRF) e la spettroscopia Raman, e sulla *principal component analysis* (PCA), uno dei classici algoritmi di *machine learning* per affrontare problemi di riduzione della dimensionalità. In questa sezione saranno presentati brevemente queste tecniche e la loro implementazione nel quadro del protocollo d'analisi illustrato in *fig. 2*.

3.1 Spettroscopia di fluorescenza di raggi-X

La spettroscopia di fluorescenza di raggi-X è una tecnica elementare, ovvero una tecnica che permette di determinare la composizione in termini di atomi di un campione¹⁸.

Il funzionamento schematico della fluorescenza a raggi-X è mostrato in *fig. 3*. Il campione viene irraggiato con raggi-X prodotti da una sorgente di energia abbastanza alta. Interagendo con gli atomi, i raggi-X vengono assorbiti e per effetto fotoelettrico viene emesso un elettrone dalle *shell* atomiche più interne. L'emissione di questo fotoelettrone lascia un buco nella configurazione elettronica e questo viene "riempito" prontamente da un elettrone di un livello superiore. Nella transizione, l'elettrone perde energia e questa viene emessa come un ulteriore fotone X con energia caratteristica della transizione tra i due livelli. In sostanza, irraggiando un materiale con raggi-X si ottiene un'emissione secondaria di raggi-X che hanno energie caratteristiche che così permettono di identificare gli elementi al suo interno (vedi *fig. 2*).

Le misure sui campioni di pietra ollare sono state acquisite presso il Laboratorio Bagolini del Dipartimento di Lettere, Università di Trento, usando un apparato portatile Hitachi X-MET8000. Lo strumento è stato usato in configurazione da banco, cioè con un apposito schermaggio a protezione dell'operatore. Il fascio di raggi-X è prodotto con un tubo da 4 W ad anodo di rodio operato in due configurazioni:

- 8 kV, 95 μ A;
- 45 kV, 15 μ A.

18. Si veda ad esempio BEZUR *et al.* 2020.

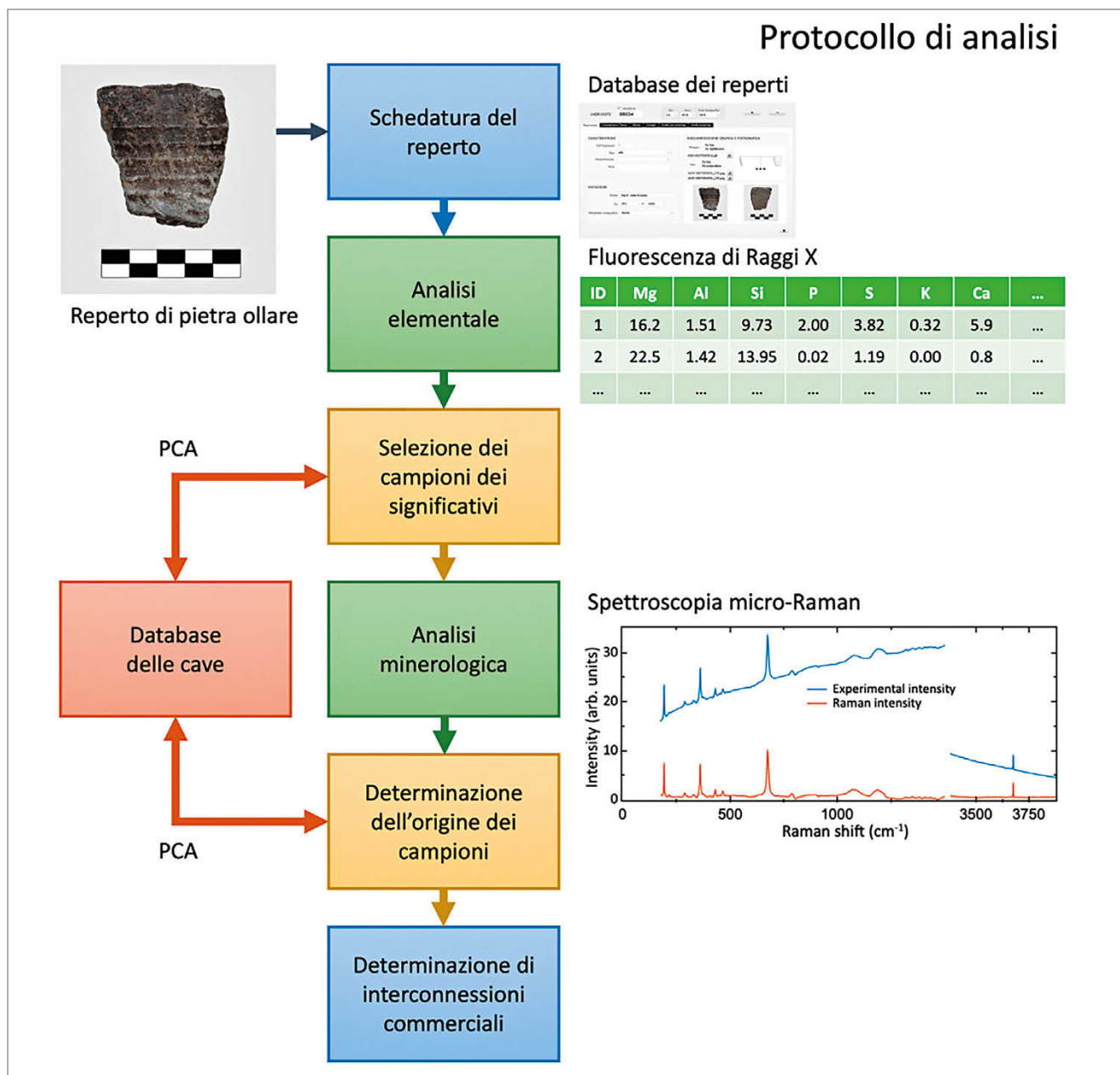


fig. 2. Schema del protocollo di analisi.

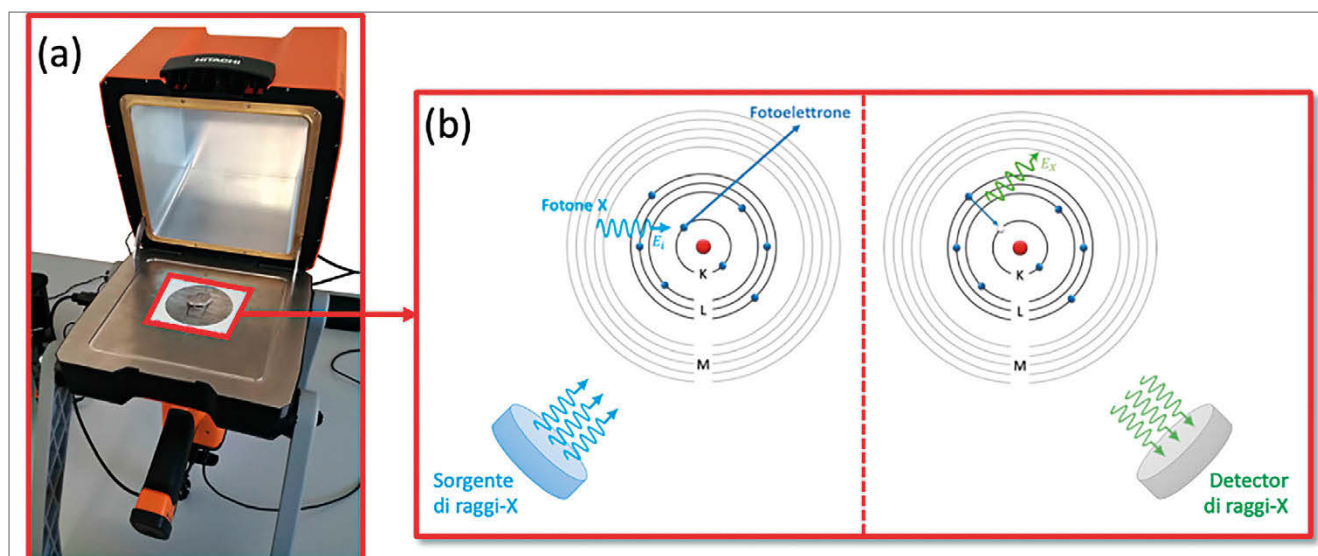


fig. 3. (a) Hitachi X-MET 8000 in configurazione da banco con l'apposito schermaggio. Il campione è posizionato sul foglio di prolene evidenziato in rosso. (b) Rappresentazione schematica dei principi dell'XRF.

Nel primo caso viene usata l'emissione di raggi-X per *Bremstrahlung* mentre nel secondo caso sono presenti anche le linee caratteristiche del rodio. I raggi-X emessi per fluorescenza dal campione sono raccolti con un *silicon drift detector* (SDD) e un tempo di integrazione di circa 60 s a misura. Lo spot dei raggi-X sul campione è definito da un collimatore e corrisponde a circa 3 mm². Per ogni campione sono stati acquisiti almeno due spettri XRF, uno per faccia, per verificare l'omogeneità del campione.

L'analisi degli spettri di fluorescenza così ottenuti è fatta con il software dello strumento in modalità *mining*. Questo sfrutta un approccio a *fundamental parameters* (FP) che, modellizzando il sistema come una matrice rocciosa, tiene conto degli effetti di assorbimento, sia sul fascio primario che sul fascio secondario. Il risultato dell'analisi è la composizione elementare espressa in percentuale in peso (wt%). Queste percentuali tengono conto in maniera efficace degli elementi leggeri (es. ossigeno) che non possono essere osservati tramite l'XRF. In generale, nell'analisi sono stati considerati 7 elementi, cioè: Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Ti.

3.2 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman¹⁹ è una tecnica analitica che permette, tra le altre cose, di identificare la presenza di una fase minerale analizzando le frequenze delle vibrazioni molecolari del materiale²⁰.

In un esperimento di spettroscopia Raman, il campione viene illuminato da una sorgente luminosa molto intensa con frequenza ben definita, tipicamente un laser; la luce diffusa dal campione viene quindi raccolta e analizzata in frequenza ottenendo il cosiddetto spettro Raman. La maggior parte della radiazione diffusa dal campione viene riemessa alla stessa frequenza della radiazione incidente (*scattering* Rayleigh), una piccola parte della luce interagisce con le vibrazioni molecolari nel materiale e viene riemessa con una frequenza maggiore (processo *energy gain*, *scattering* Raman anti-Stokes) o con una frequenza minore (processo *energy-loss*, *scattering* Raman Stokes). La radiazione riemessa viene raccolta ad un determinato angolo, e, analizzandone le frequenze con uno spettrometro, si determina l'insieme delle vibrazioni caratteristiche di un materiale. Tipicamente, il confronto dello spettro Raman misurato con gli spettri contenuti in *database* consentono l'identificazione del materiale²¹. La *fig. 4(c)* mostra

schematicamente il processo di *scattering* Raman. Un particolare tipo di spettroscopia Raman è il cosiddetto micro-Raman. In questo caso lo spettrometro è accoppiato ad un microscopio che conferisce al sistema risoluzione spaziale. Infatti, sia la luce incidente che la luce diffusa passano attraverso un microscopio che consente di focalizzarsi su una porzione microscopica del campione, tipicamente di area 1 mm². In questo caso la luce diffusa viene analizzata in *backscattering*, cioè ad un angolo di diffusione di 180°.

Le misure presentate in questo lavoro sono acquisite presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento con uno spettrometro Raman Horiba Jobin-Yvon Aramis accoppiato ad un microscopio Olympus. Il sistema sfrutta la riga a 632,8 nm di un laser He-Ne con una potenza incidente di circa 10 mW. La radiazione diffusa dal campione è analizzata dallo spettrometro usando un reticolo di diffrazione di 300 righe/mm e la luce è raccolta da un sensore CCD raffreddato ad aria. La scelta di questo reticolo permette, a scapito della risoluzione, di misurare in un'unica acquisizione lo spettro in una regione che va da 175 cm⁻¹ fino a 3750 cm⁻¹, cioè tale da comprendere tutte le vibrazioni tipiche dei minerali.

La spettroscopia Raman è considerata una tecnica non distruttiva perché le misure possono essere acquisite senza una particolare preparazione del campione. Tuttavia, nel caso della pietra ollare, le misure sono state acquisite su polveri macinando piccoli frammenti di campione in un mortaio d'agata (1 cm³ circa). In questo modo, il campione misurato può essere considerato omogeneo quindi, acquisendo misure su una griglia random, si può inferire la composizione minerale, almeno statistica. Le misure sono state acquisite con un obiettivo ×100LWD (*long working distance*, cioè con distanza di lavoro di 3,4 mm) e una spot size di circa 1 mm². Usando lo *stage* motorizzato per la traslazione xyz, per ogni campione sono stati acquisiti 100 spettri su una griglia 10×10 equispaziata con passo 100 μm. L'origine della griglia è stato fissato in modo casuale garantendo quindi che i punti siano acquisiti in posizioni casuali.

L'analisi preliminare dello spettro Raman, cioè la sottrazione del *background* di luminescenza e di eventuali *spikes* dovuti a raggi cosmici, è stata eseguita con un algoritmo automatizzato appositamente sviluppato²². Allo stesso modo, il confronto tra lo spettro misurato e i *database* mineralogici è stato fatto usando una misura di somiglianza generalizzata per spettri multicomponenti.

19. Per evitare confusione, la tecnica sperimentale viene chiamata spettroscopia Raman mentre il processo fisico di scattering anelastico della luce che origina gli spettri Raman è chiamato diffusione o *scattering* Raman.

20. Si veda ad esempio EDWARDS, VANDENABEELE, COLOMBAN 2023.

21. Tipici *database* usati per l'identificazione dei minerali sono il *data-*

base RRUFF (LAFUENTE *et al.* 2015; <https://rruff.info/>) o il *database* ROD (EL MENDILI *et al.* 2019; <https://solsa.crystallography.net/rod/>).

22. BRUGNARA *et al.* c.s.

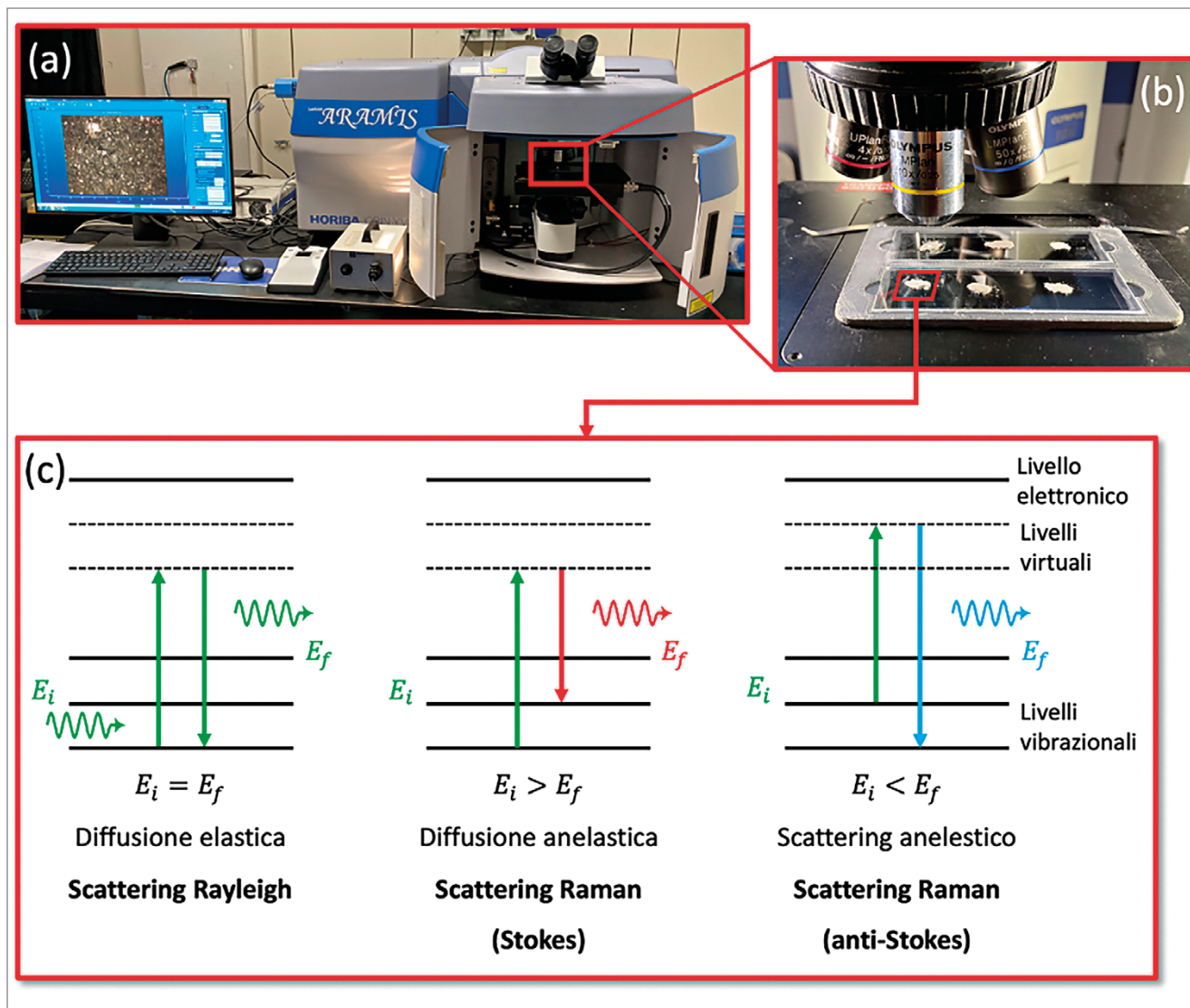


fig. 4. (a) Spettrometro micro-Raman Horiba Jobin-Yvon Aramis. (b) Ingrandimento del portacampioni sullo stage motorizzato xyz; si noti che il portacampioni è caricato con sei polveri di campioni ottenute da campioni di pietra ollare. (c) Rappresentazione schematica dei processi di scattering Rayleigh e Raman, Stokes e anti-Stokes.

3.3 Principal component analysis

La *principal component analysis* (PCA) è un metodo di *machine learning* (ML) usato per analizzare grandi insiemi di dati caratterizzati da un'elevata dimensionalità, cioè da un grande numero di parametri per ogni singola osservazione²³. L'obiettivo della PCA è quello di ridurre la dimensionalità del dato mantenendo con la minima perdita di informazione. La PCA consiste quindi in una trasformazione lineare dalle variabili iniziali verso un nuovo sistema di coordinate dove la maggior parte della variazione può essere espressa da meno dimensioni rispetto al dato iniziale.

Per esemplificare consideriamo l'esempio dei dati XRF. Per ogni campione il *software* produce una lista delle concentrazioni in massa per ogni elemento dall'idrogeno ($Z = 1$) all'uranio ($Z = 92$).

Questo significa che per ogni osservazione abbiamo 92 variabili, cioè 92 dimensioni. Ovviamente, alcuni elementi non sono visibili, oppure non sono presenti o lo sono in percentuali estremamente basse e solo su alcuni campioni. Considerando l'insieme degli elementi presenti in tutte le osservazioni è possibile ridurre significativamente la dimensionalità del dato ma questo rimane comunque un numero grande, ad esempio le 16 concentrazioni elementali usate. Applicando la PCA a questi dati è possibile concentrare la varianza del dato nelle prime componenti (PC1, PC2, ecc.) quindi visualizzare il dato con un grafico in 2 o 3 dimensioni, quantificando anche la perdita di informazione.

L'uso della PCA consente di effettuare confronti tra le diverse misure XRF evidenziando strutture nei dati, ad esempio *cluster*, che non sono visibili ad una prima occhiata. L'individuazione di questi *cluster*, e di conseguenza di eventuali punti isolati permette di individuare i campioni significativi. Infatti,

23. METHA *et al.* 2019.

la presenza di un *cluster* può evidenziare una somiglianza tra i reperti e quindi sottoporre solo pochi tra questi ad un'analisi successiva.

È interessante notare che lo spazio della PCA può essere creato su un insieme di dati e la trasformazione così ottenuta, applicata ad altri dati. Nel caso attuale questo è stato sfruttato costruendo gli spazi della PCA con i dati dei campioni di cave e proiettando su questi i dati ottenuti sui reperti ottenendo così l'identificazione geografica. Questa può essere poi raffinata applicando ulteriori metodi ML quali lo *hierarchical clustering* o il *k-means*.

4. Risultati preliminari: Nogara, Leno e Cremona

In questa sezione sono mostrati dei risultati preliminari sull'applicazione del metodo descritto in Sez. 4 a frammenti di pietra ollare provenienti da contesti diversi. I risultati delle analisi effettuate sono quindi confrontati con un *database* ottenuto con campioni di cave site nell'area della Val Bregaglia, Val Chiavenna, Val Malenco e Val Lanterna. Sebbene non centrale nel presente lavoro, l'importanza del *database* delle cave nell'analisi proposta ha reso necessario un accenno alla sua costruzione, vedi Sez. 5.1.

4.1 Il database delle cave

Punto cruciale per l'applicazione del protocollo descritto in Sez. 4 è la disponibilità di un *database* ottenuto sulle cave²⁴. Come anticipato nell'introduzione, questo è stato acquisito campionando un'area delle Alpi Retiche che sembra aver avuto la maggiore fortuna nello sfruttamento della pietra ollare durante il periodo medievale e i cui prodotti avevano diffusione a lungo raggio. Nello specifico, sono stati campionati affioramenti con chiari segni di sfruttamento nelle valli principali, come la Val Chiavenna e la Val Malenco, sia nelle loro propaggini più nord-orientali, la Val Bregaglia per la prima e la Val Lanterna per la seconda. In questo modo sono stati acquisiti un totale di 812 campioni geologici, recuperati direttamente da 29 cave distribuite in modo disomogeneo nelle diverse valli scelte. Mentre alcune cave sono state individuate sulla base di lavori già editi²⁵, altre sono state aggiunte all'insieme tramite ricognizione direttamente sul campo²⁶. Per ogni cava sono stati recuperati da 1 a 6 campioni circa, in base alle dimensioni della cava (in parete o in galleria o masso erratico) e differenziando i punti di campionamento per profondità e altezza. L'applicazione del protocollo sopra descritto ha permesso di creare una base di confronto su cui proiettare poi i dati analitici acquisiti sui frammenti archeologici.

4.2 Siti archeologici

Per l'analisi sono stati considerati 1036 frammenti di manufatti in pietra ollare stratigraficamente riconducibili ad un intervallo cronologico compreso tra VI e XI secolo e ritrovati in tre siti diversi tra loro: un villaggio, un monastero e un contesto urbano.

- **Villaggio di Nogara (VR)**²⁷, 664 frammenti. Si tratta in questo caso di un villaggio medievale scavato tra 2003 e 2008, le cui indagini hanno restituito traccia di diversi edifici, più volte rimaneggiati, sorti tra di IX-X secolo e posti lungo le sponde del fiume Tartaro nella bassa pianura veneta²⁸. Questo insediamento rurale nacque e fiorì tra IX-XIII secolo e il suo ruolo di porto fluviale dovette incidere notevolmente anche sulla redistribuzione dei prodotti in ollare.
- **Leno (BS)**²⁹, 229 frammenti recuperati dalle fasi altomedievali dell'area insediativa ed artigianale sorta a poca distanza dal monastero di S. Benedetto e oggetto d'indagine dal 2014 al 2017³⁰. In questo caso, nell'abbazia di fondazione regia si riconosce di un centro di controllo locale che ebbe un ruolo di gestione dei traffici commerciali nonché il potere di reindirizzarne i percorsi a suo favore;
- **Cremona**, 143 frammenti ritrovati nelle stratigrafie altomedievali dell'area scavata tra 2005-2008 presso l'odierna Piazza Marconi³¹. In questo caso il contesto rimanda ad una frequentazione medievale legata all'impianto della chiesa di San Giovanni, in un'area precedentemente interessata da un complesso abitativo romano e tardoantico. Strettamente connessa agli approdi sul fiume Po, Cremona si inserisce chiaramente nel ramificato tessuto commerciale che distribuiva agevolmente i contenitori in pietra ollare in pianura.

4.3 Analisi XRF

Come previsto dal protocollo, le misure XRF sono state effettuate su tutti i 1036 campioni. Nelle seguenti figure sono mostrati i risultati ottenuti proiettati sulle prime due coordinate dello spazio della PCA ottenuto dai campioni delle cave. Queste consentono di spiegare il 79% della varianza nei dati e quindi di analizzare accuratamente le variazioni di composizione elementare delle cave.

In *fig. 5* sono mostrati i risultati ottenuti a) per Nogara, b) per Leno e c) per Cremona.

Si può osservare come la maggior parte dei campioni tenda a raggrupparsi nella regione che identifica la pietra ollare della Val Bregaglia e Val

24. BRUGNARA *et al.* c.s.

25. BONAZZA, LAZZARINI, VACCARO 2000; CASTELLETTI 2018.

26. Vedi *infra* il contributo di Arioli, pp. 185-186.

27. MALAGUTI 2011.

28. SAGGIORO 2011.

29. Vedi MALAGUTI, MORETTI 2019.

30. SAGGIORO, BREDI, BOSCO 2019.

31. DE MASI 2018.

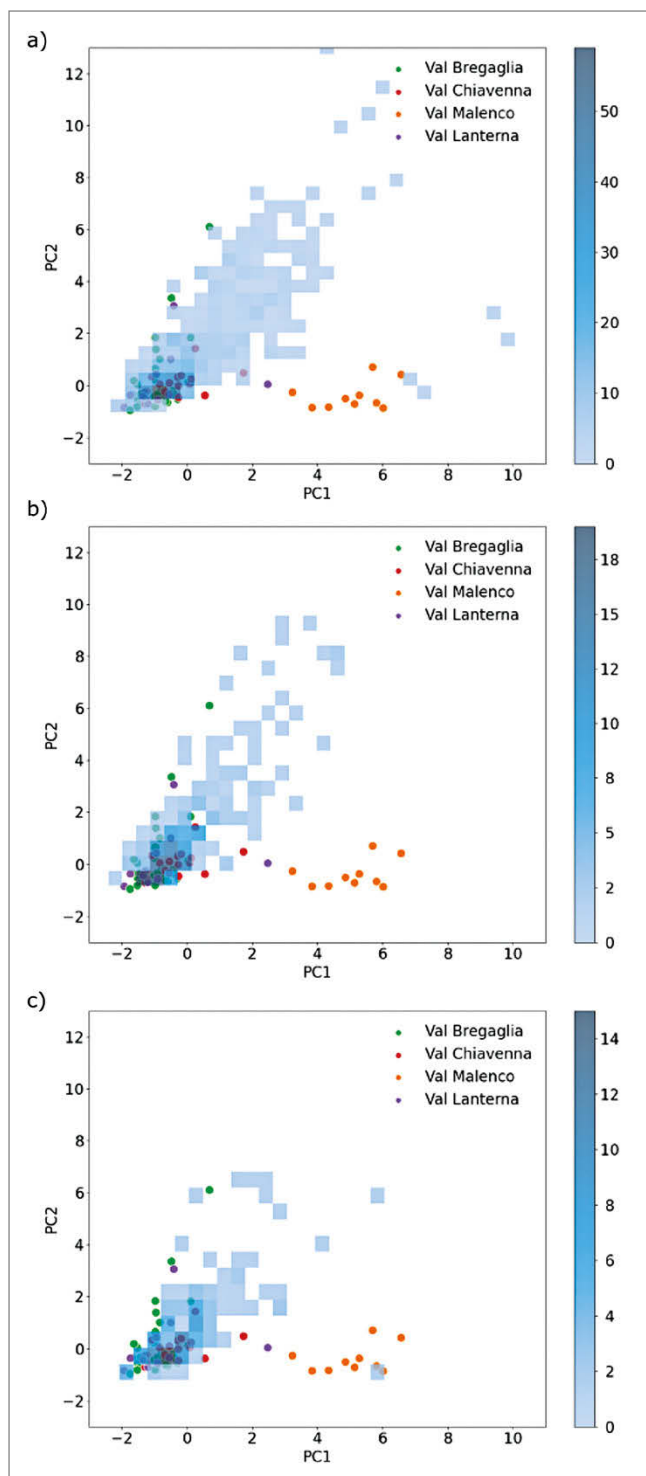


fig. 5. Risultati dell'analisi XRF sui reperti di siti di pianura proiettati sulle prime due componenti dello spazio della PCA ottenuto a partire dai campioni delle cave. I cerchi colorati rappresentano i dati delle cave (vedi legenda) mentre le zone colorate in blu rappresentano la distribuzione dei risultati sui reperti (il numero dei campioni è proporzionale al colore). In sequenza si trovano esposti i risultati ottenuti dai siti di Nogara (a), Leno (b), Cremona (c).

Chiavenna (talcoscisti a grana fine), testimoniando così la larga diffusione di questi prodotti nei tre contesti di pianura. In tutti i grafici si osserva la presenza di una "coda" di campioni che si sviluppa in direzione basso-alto e sinistra-destra. L'origine

di questa coda può essere dovuta alla necessità di considerare altri elementi o alla presenza di ulteriori siti produttivi non mappati, quindi di fatto all'incompletezza del *database* delle cave. È comunque da notare che la scelta dei campioni per l'analisi Raman privilegierebbe la zona della coda, lasciando alla determinazione delle fasi minerali la risposta circa l'origine e la composizione del materiale. Infine, è interessante notare come un frammento proveniente da Cremona si collochi nella zona che identifica la Val Malenco (cloritoscisti a grana fine).

Le tre figure mostrano come, già a partire dalle prime due componenti, la PCA consenta di raggruppare efficacemente i campioni permettendo di estrarre tra questi un sottoinsieme di campioni su cui effettuare le analisi Raman senza, perciò, perdere l'informazione globale contenuta nel sito. Il campione di Cremona (fig. 5c) posizionato nell'area della Val Malenco, anche visivamente diverso rispetto ai talcoscisti, mostra come già a questo *step* il metodo permetta di discriminare con buona accuratezza l'origine della pietra ollare tra cave note.

4.4 Analisi micro-Raman: alcuni risultati preliminari

Come descritto nella sezione 3.2, a partire dai risultati dell'analisi XRF, viene selezionato un sottoinsieme rappresentativo dei campioni su cui acquisire le misure micro-Raman. Mentre l'analisi completa dei tre siti va oltre lo scopo di questo capitolo³², in questa sezione vogliamo mostrare i risultati dell'analisi micro-Raman su tre campioni con caratteristiche particolarmente significative.

In fig. 6 sono mostrate le prime due componenti della PCA fatta sui dati XRF dei. I campioni scelti per l'analisi micro-Raman sono identificati con dei cerchi neri e sono:

- 262, frammento proveniente dal sito di Nogara (VR), posizionato nel *cluster* principale delle cave di Val Chiavenna e Val Bregaglia.
- 123, frammento proveniente dal sito di Leno (BS), posizionato grossomodo al centro della coda evidenziata in fig. 5b;
- 932, frammento proveniente dal sito di Cremona, posizionato nella zona delle cave della Val Malenco.

Di seguito sono riportate sia le mappe 10×10 con indicate le fasi minerali *i* identificate nei singoli spettri, sia l'istogramma con l'abbondanza delle stesse. Questa è intesa come numero di occorrenze *ni* della *i*-esima fase e non come percentuale in peso o in volume della fase stessa. È da notare che, mentre per ogni fase si può avere al massimo il 100% di abbondanza, cioè essere identificata su

32. MACCADANZA *et al.* c.s.

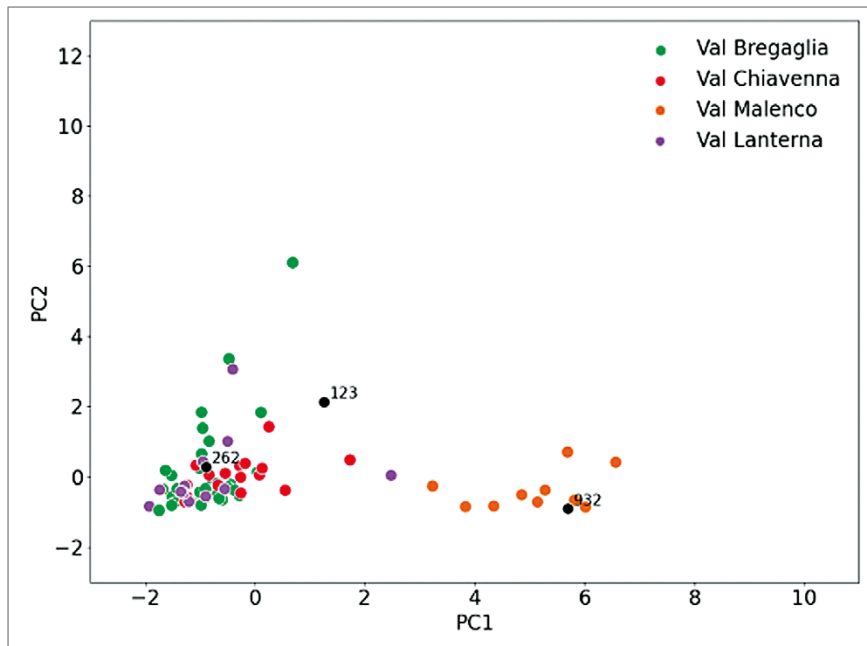


fig. 6. Rappresentazione delle prime due dimensioni della PCA ottenuta mediante XRF sui campioni di cava. I colori rappresentano le valli dove sono stati raccolti i campioni. I punti neri identificano i reperti per cui sono presentate le analisi micro-Raman. Il campione identificato con l'ID 123 proviene da Leno (BS), il campione 262 da Nogara (VR) mentre il campione 932 da Cremona.

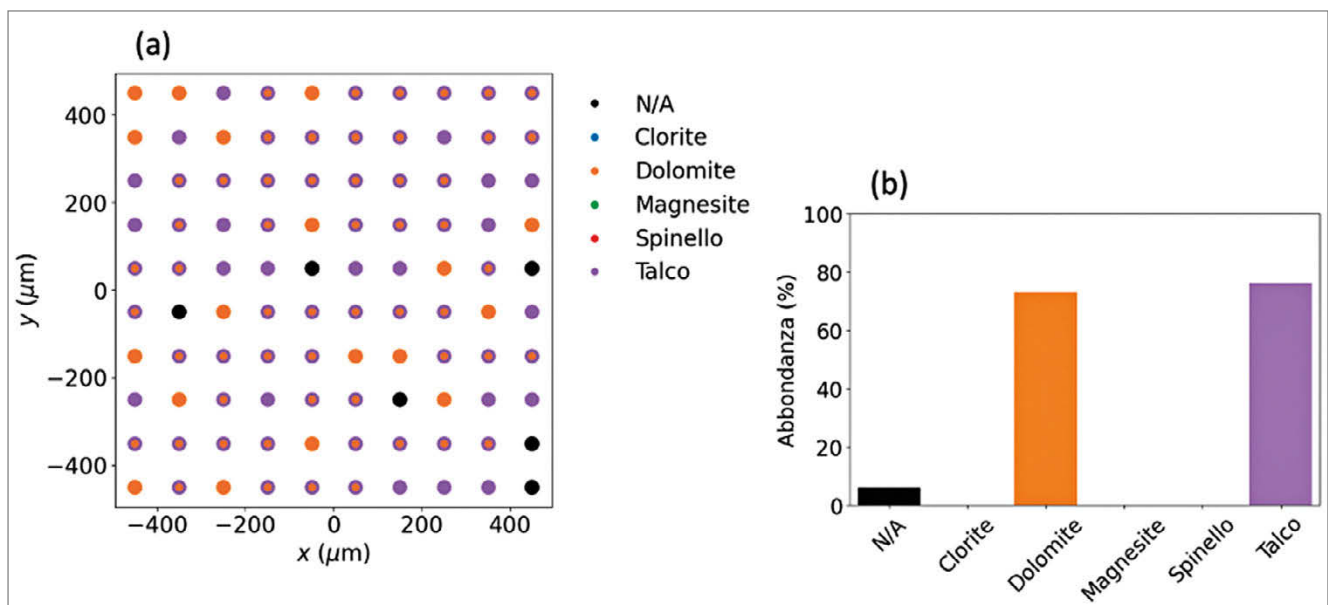


fig. 7. Campione 123 proveniente dal sito di Leno (BS). (a) Identificazione delle fasi minerali sulla mappa 10×10 e (b) istogramma con l'abbondanza statistica delle stesse.

tutti i punti, la somma delle fasi non è vincolata ad un numero fisso in quanto, per ogni punto possono essere osservate più fasi.

Nel caso del campione 123, l'analisi micro-Raman mostra la presenza prevalente di talco e magnesite con tracce di dolomite, vedi fig. 7(b). Questa combinazione è tipica della magnesite talcoscisto che costituisce la pietra ollare tipica della zona della Val Chiavenna e Val Bregaglia ed è identificato nel gruppo D della classificazione di Mannoni (vedi tab. 1). Per il secondo campione, 262, fig. 8(b) mostra un'abbondanza di talco accompagnato non da magnesite ma da dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Anche in questo caso, il campione si può identificare con il gruppo D della classificazione di Mannoni e si può ipotizzare un'origine nella zona di Val Chiavenna,

Val Bregaglia e Val Lanterna. Infine, il campione 923 mostra abbondanza di clorite, fig. 9(b). Per la zona delle Alpi Retiche, questa è caratteristica della Val Malenco e del gruppo F in tab. 1.

6. Conclusioni: verso la determinazione delle rotte commerciali

In questo capitolo abbiamo mostrato un possibile protocollo di analisi che permette di affrontare in modo integrale il problema del riconoscimento delle sorgenti di pietra ollare e quindi della definizione delle rotte commerciali. Il protocollo collega due tecniche analitiche, XRF e micro-Raman, attraverso algoritmi di *machine learning* per consentire la scalabilità del problema ad un grande

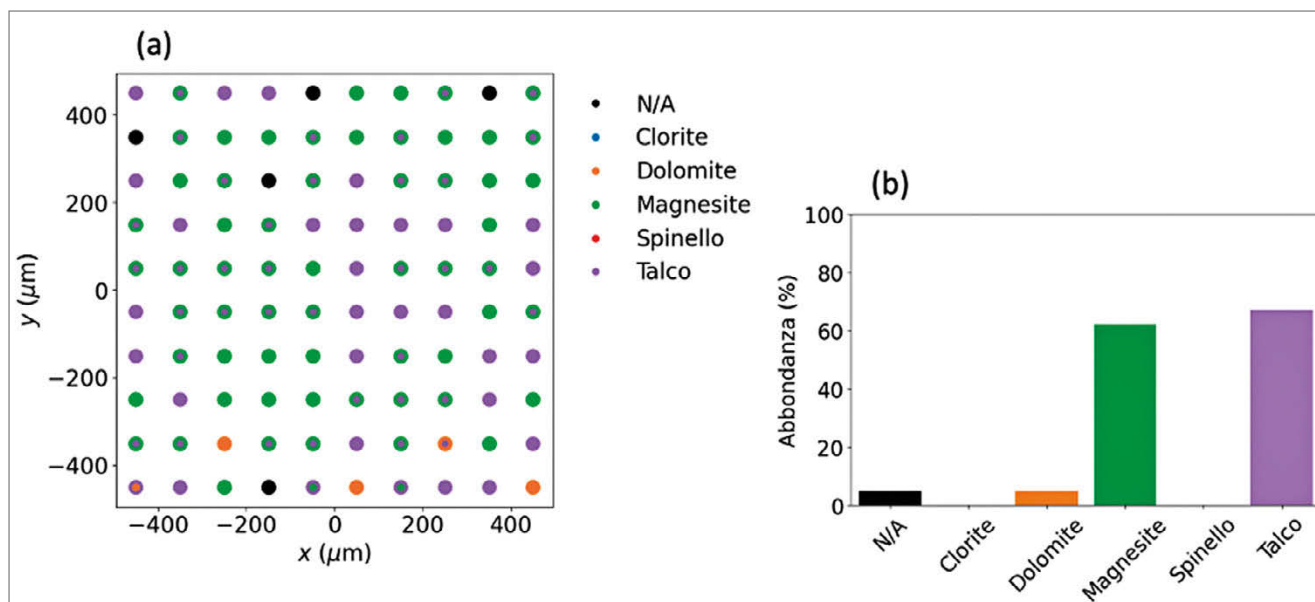


fig. 8. Campione 262 proveniente dal sito di Nogara (VR). (a) Identificazione delle fasi minerali sulla mappa 10×10 e (b) istogramma con l'abbondanza statistica delle stesse.

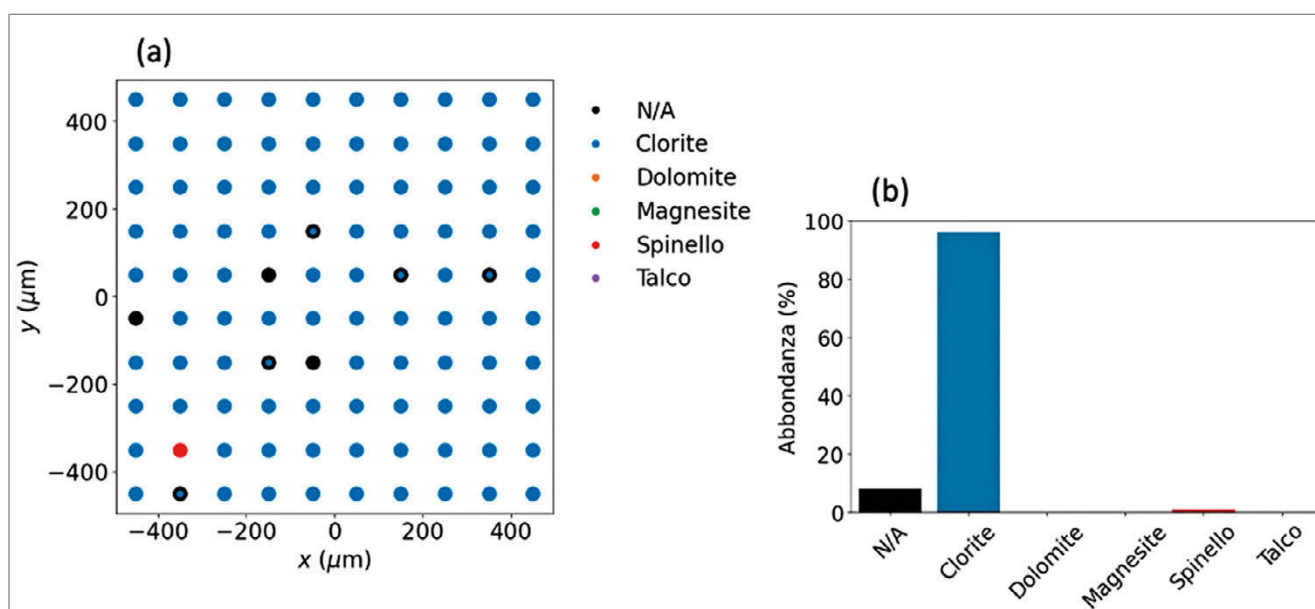


fig. 9. Campione 923 proveniente dal sito di Cremona. (a) Identificazione delle fasi minerali sulla mappa 10×10 e (b) istogramma con l'abbondanza statistica delle stesse.

numero di campioni senza introdurre *bias* dovuti all'osservatore.

I promettenti risultati preliminari mostrano la solidità delle assunzioni fatte. Dal punto di vista operativo, il volume di reperti trattati mostra che è possibile estendere l'analisi a tutti i reperti di un sito. Anzi, l'uso di strumentazione portatile permetterebbe di compiere l'analisi preliminare direttamente a margine dello scavo. Dal punto di vista dei risultati invece, già dalla fase preliminare è possibile evidenziare *cluster* significativi e quindi determinare l'origine geografica dei reperti analizzati. I risultati Raman integrano e approfondiscono quanto già trovato dalla fluorescenza, permettendo di

risolvere casi dubbi e definendo in modo più chiaro la posizione.

Tuttavia, questo deve essere considerato ancora come un lavoro in divenire. In particolare, per raggiungere l'obiettivo archeologico di determinare le interazioni commerciali è necessario estendere il *database* delle aree estrattive. Infatti, l'accuratezza del metodo è strettamente legata alla creazione dello spazio della PCA per le zone estrattive per cui è necessario un lavoro di completamento, possibilmente allargando la regione geografica coperta per comprendere anche le zone produttive verso ovest, Valle d'Aosta e Piemonte, verso nord, Svizzera, e Alpi Retiche.

Un problema interessante è quello dei casi limite, cioè la presenza di pietra ollare testimoniata in misura di pochi frammenti in siti a grande distanza dalle zone estrattive alpine. Esempi sono ritrovamenti in Puglia³³ o addirittura in Grecia³⁴ la cui analisi potrebbe dare indicazioni di commerci a grande scala.

33. SANNAZARO 1994b e in questo volume Maccadanza p. 175.

34. VALENTE 2019.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il Laboratorio Bagolini Archeologia, Archeometria, Fotografia (LABAAF) del dipartimento di Lettere dell'Università di Trento per la disponibilità nell'uso della strumentazione XRF e il Laboratorio di Struttura e Dinamica dei Sistemi Complessi (SDSC) del Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento per l'uso dell'apparato micro-Raman e delle *facilities* di preparazione campioni.