

# L'ANALISI DELLE POLICROMIE CON STRUMENTAZIONE PORTATILE NON DISTRUTTIVA: IL CASO DELLE TAVOLE LIGNEE DI ANTAGNOD

Lorenzo Appolonia, Dario Vaudan, Anna Piccirillo\*

## Spettrofotometria in fluorescenza di raggi X

Fluorescenza è il nome che si dà a quei fenomeni ottici nei quali un materiale colpito da radiazioni elettromagnetiche di certe lunghezze d'onda riemette radiazioni con lunghezze d'onda superiori a quelle della radiazione incidente.

In particolari condizioni operative la fluorescenza può essere provocata utilizzando come radiazione incidente raggi X (raggi primari). Se l'energia di questi raggi supera un certo valore minimo di soglia, caratteristico di ogni elemento, si verifica il fenomeno della fluorescenza ossia gli atomi dell'elemento colpito emettono raggi X di lunghezza d'onda maggiore (raggi secondari). La lunghezza d'onda dei raggi secondari è correlata al numero atomico dell'elemento interessato dal fenomeno e ne permette l'identificazione.

La fluorescenza di raggi X, strumento di indagine non distruttivo, consente quindi il rilevamento del contenuto di elementi per un numero illimitato di osservazioni [C. Seccaroni e altri, 2002].

Si tratta di un metodo di analisi che attualmente può essere eseguito con strumentazioni portatili. Il suo impiego è da intendere, però, come se si trattasse di uno strumento per una valutazione generale che può essere utilizzato come base per definire punti di particolare interesse dai quali poi prelevare campioni per l'analisi di tipo distruttivo. Consente una certa profondità di analisi, dell'ordine di qualche centinaia di metri, la quale dipende dalla capacità di penetrazione della radiazione primaria e dalla possibilità di uscita del raggio secondario.

I principali limiti della tecnica sono ascrivibili alla rapida diminuzione di energia di fluorescenza al diminuire del numero atomico. Questo comporta che gli elementi con numero atomico inferiore ad 11 non possono essere rilevati, limitando la determinazione di molti composti e, in particolar modo, dei composti organici. La necessità di conoscenze diagnostiche è ulteriormente limitata dal fatto che la tecnica è in grado di identificare i singoli elementi e non i composti da essi formati, questo può rendere difficile l'identificazione di composti a composizione simile, ma diversi nella struttura molecolare.

Le analisi di tipo quantitativo, inoltre, sono condizionate dall'effetto matrice e dalla distribuzione in profondità dell'elemento, la quale a sua volta può variare in funzione delle tipologie di elementi presenti e del loro assorbimento dei raggi X.

La tecnica, dunque, permette l'analisi elementare di una vasta gamma di materiali inorganici tra i quali metalli, leghe, materiali ceramici, pigmenti, vetri e dipinti, sia murali sia da cavalletto.

In relazione ai pigmenti la tecnica XRF può discriminare tra pigmenti di colore diverso se composti da elementi differenti, mentre nel caso di pigmenti di uguale colore e composizione chimica simile o contenenti una gran quantità di elementi leggeri, l'identificazione risulta più complessa.

La tecnica fornisce sempre una discreta quantità di energia sulla superficie e questo pone dei limiti alla sua

catalogazione, generale, di tecnica non distruttiva, in quanto può causare qualche problema di alterazione superficiale dei pigmenti con possibile, seppur minima e non visibile, riduzione degli spessori, tuttavia la sua operatività con tempi di analisi brevi può considerarsi a tutti gli effetti poco invasiva.

La sua applicazione sulle tavole di Antagnod ha avuto lo scopo di definire l'omogeneità delle cromie al fine di identificare eventuali incongruenze e di ridurre i punti necessari per il campionamento e specifici per lo studio delle tecniche pittoriche. Le analisi XRF hanno permesso, altresì, di identificare i pigmenti utilizzati e di confrontare punti identificati come originali o come ridipinture da parte delle restauratrici. La strumentazione utilizzata è uno spettrometro di fluorescenza modello LITHOS 3000 della ditta Assing S.p.a., i risultati sono riportati nelle tabelle a seguire.

## Spettroscopia di riflettanza diffusa nel visibile e vicino infrarosso

È una tecnica non distruttiva che permette di analizzare un campione misurando il rapporto fra l'intensità di una radiazione riflessa e l'intensità della riflessione diffusa da una superficie *standard*, tale valore viene definito riflettanza diffusa [M. Bacci e altri, 1998].

Si possono impiegare apparecchiature portatili direttamente sulla superficie di un dipinto. In questo modo è possibile ottenere delle informazioni superficiali, molto utili anche per valutare la variazione del colore di una superficie dopo un trattamento conservativo oppure, come nel nostro caso, per identificare alcuni dei pigmenti presenti in superficie.

Le analisi con questa tecnica sono state eseguite sulla tavola di Sant'Antonio Abate e San Sebastiano prendendo in considerazione differenti punti di colore rosso, in quanto si volevano confermare i dati della fluorescenza X e completarli con la ricerca di pigmenti a prevalente composizione organica, com'è il caso delle lacche.

La strumentazione utilizzata si è composta da uno spettrofotometro modello Corona Fiber Vis della Carl Zeiss Jena GmbH. I risultati ottenuti sono sintetizzati negli spettri di riflettanza della figura 1 e nella figura 2.

## Sezioni stratigrafiche

L'osservazione delle sezioni stratigrafiche, o sezioni lucide, rappresenta una delle tecniche più utilizzate per l'identificazione dei diversi elementi di un'opera pittorica, come per esempio la preparazione, l'imprimatura, gli strati pittorici, le vernici, la doratura e i ritocchi, sebbene essa sia da ritenersi una tecnica microdistruttiva (anche un millimetro di prelievo è sufficiente per l'analisi), molte esperienze hanno oramai confermato che resta l'unico metodo per ottenere le informazioni necessarie a definire la tecnica pittorica.

La tecnica prevede il prelievo di un campione che includa tutti gli strati pittorici, compresa la preparazione, quando è possibile.


Tavola: San Sebastiano e Sant'Antonio Abate (Foto D. Vandan)		Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	Hg	Au	Sr	Ag	S	Cr	Possibile attribuzione	
uz 01 verde della manica				xxx		xxx							Malachite o Verdigris	
uz 02 rosso del libro						xx	xxx							Cinabro e Biacca o Minio
uz 03 rosso stuccatura del libro		xx	xxx			xxx	xxx							Cinabro e Biacca o Minio e Ocra
uz 04 bianco del libro						xxx								Biacca
uz 05 doratura		xx	xxx					xxx	x					Oro
uz 06 rosso scuro della tettoia						xxx	xx							Minio, Cinabro e Biacca
uz 07 argento manico del bastone		x	x	x		xxx								
uz 08 incarnato mano Sant'Antonio Abate						xxx								Biacca
uz 09 bianco telo San Sebastiano						xxx								Biacca
uz 10 blu della freccia				xxx		xxx								Biacca e Azzurrite
uz 11 rosso delle gocce di sangue		x	x			xxx								Minio
uz 12 incarnato del costato						xxx								Biacca
uz 13 verde del prato		x		xxx		xxx								Malachite e Biacca
uz 14 marrone della freccia		x	xxx	x	tr	xx								Ocra e Biacca
uz 15 marrone/grigio croce Sant'Antonio Abate		xxx	xxx	x	tr									Ocra
uz 52 rosso mantello		x				xxx								Minio e Biacca
uz 53 rosso mantello						xxx								Minio e Biacca
uz 54 rosso mantello					xxx								Minio e Biacca	
uz 55 bianco telo di San Sebastiano, ridipintura				xxx	x								Bianco di Zinco e Biacca	
uz 56 bruno cintura	x	x	xxx		x									
uz 57 bruno piega manto	xx	x	x	xx	xxx									


Tavola: Annunciazione (Foto D. Vandan)		Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	Hg	Au	Sr	Ag	S	Cr	Possibile attribuzione	
uz 16 grigio lamina del bastone		xxx	xxx	xx		xxx				tr			Biacca	
uz 17 grigio lamina		xxx	xxx	x		xxx				x				Biacca e Argento
uz 18 blu manto				xxx		xxx								Azzurrite e Biacca

Tavola: Angelo Annunziante (Foto D. Vandan)		Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	Hg	Au	Sr	Ag	S	Cr	Possibile attribuzione	
uz 19 giallo della cornice						xxx								
uz 20 lacuna bianca del giallo della cornice		xxx				x								
uz 21 bianco della veste						xxx								Biacca
uz 22 ridipintura bianca					xxx									Bianco di Zinco
uz 23 verde mantello zona pulita				xxx		xxx								Malachite
uz 24 grigio piastrelle scale						xxx								Biacca
uz 25 rosso del mantello sotto la mano		xx	x	x	xxx									Rid. Bianco di Zinco
uz 26 verde esterno del mantello sotto la mano					xxx								x	Rid. Bianco di Zinco
uz 27 bianco del pollice bianco ridipinto					xxx									Bianco di Zinco
uz 28 giallo del bastone sopra la mano		xx	x			xxx			x					Biacca e doratura
uz 29 lacuna a fianco del bastone		xxx	xx		xx	xx								
uz 30 giallo del bastone sopra la mano		xxxz	x			x								
uz 31 lacuna a fianco del bastone		xxx	x		tr									
uz 32 bruno del fondo stuccatura		x	x		xx	xxx								
uz 33 giallo del fermaglio del mantello		xxx	xx	x		xx								
uz 34 rosso chiaro del mantello pulito		xxx	x	x		xx	xxx							Cinabro e Biacca o Minio
uz 35 rosso scuro del mantello pulito		xx	xx			x	xxx							Cinabro e Biacca o Minio
uz 36 arancione dell'ala		xxx	xxx	xx	xx	xxx								
uz 37 arancione dell'ala ridipinta		xx	xx	xx	xx	xxx								
uz 38 ala			x	x		xxx								
uz 39 ala sul tassello di pulitura	x	xx	xxx		xxx									
uz 40 verde dell'ala	x	xxx	xxx		xxx									
uz 41 rosso della cornice	xx				xx	xxx							Cinabro e Biacca o Minio	
uz 42 giallo scritta cornice					xxx									
uz 43 giallo scritta cornice	x				xxx									
uz 44 fiore della cornice	xxx	x			xx	xxx							Cinabro e biacca o Minio	
uz 45 fiore delle cornice	xx	x			xx	xxx							Cinabro e biacca o Minio	
uz 46 fiore della cornice	x	x			xx	xxx							Cinabro e biacca o Minio	
uz 47 nero del fondo	x	x	x		xxx								Biacca	
uz 48 nero del fondo	xxx	xxx	x	xxx	xxx								Ridipintura	
uz 49 bianco dell'ala dietro	xx	x	xxx	xx	x								Ridipintura	
uz 50 verde dell'ala tassello di pulitura	xx	xx	xxx		x								Malachite	
uz 51 nero del batacchio	xxx	xxx	xx		xxx								Biacca	



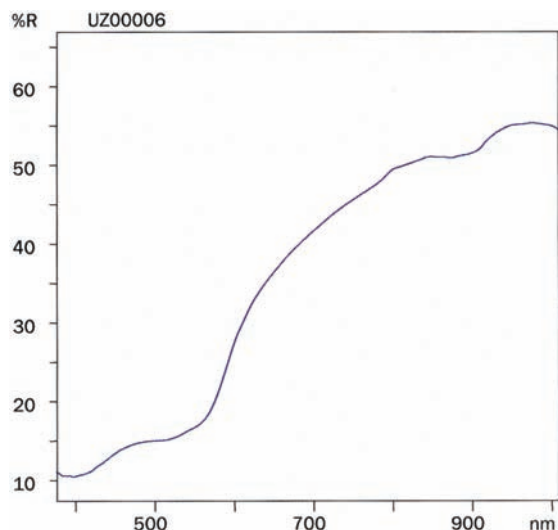
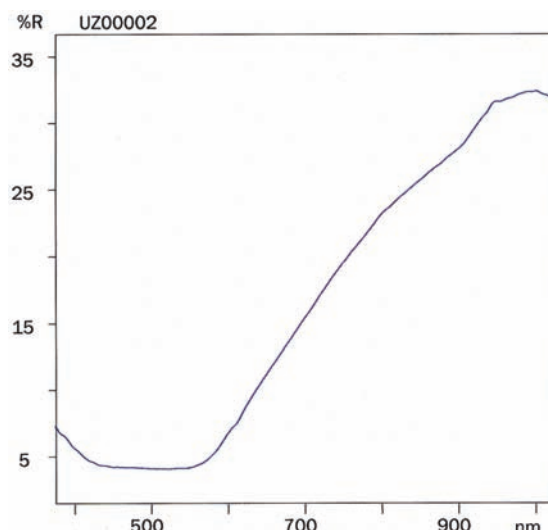
Tavola: Vergine (Foto D. Vaudan)		Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	Hg	Au	Sr	Ag	S	Cr	Possibile attribuzione	
uz 67 rosso del vestito		x				xxx							Biacca, Minio	
uz 68 rosso del vestito non pulito		x				xxx							Biacca, Minio	
uz 69 blu del libro				xxx		x								Azzurrite
uz 70 marrone del tavolo		x	xxx			xxx								Biacca, Ocra
uz 71 verde della brocca				xxx		xxx								Biacca e Malachite
uz 72 rosso della cornice		x				x	xxx							Cinabro
uz 73 giallo del fiore della cornice						x	xxx							

Tavola: Predella (Foto D. Vaudan)		Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	Hg	Au	Sr	Ag	S	Cr	Possibile attribuzione	
uz 58 aureola apostolo		xxx	x			x								
uz 59 predella		xxx	xx	x		xx								
uz 60 grigio della chiave		xxx	xx	x		xx								Biacca
uz 61 manico della chiave		xxx	xx			xx								Biacca
uz 62 verde del braccio			x	xxx		x								Malachite
uz 63 rosso del fiocco		x	x			x	xxx							Cinabro
uz 64 verde del vestito				xxx		x								Malchite
uz 65 aureola dell'ultimo apostolo a destra		xxx	xx			xx	xx	xxx						Doratura
uz 66 stuccatura sotto l'ascia		xxx	x											
uz 74 stuccatura angolo in alto a destra		xxx	xx											
uz 75 bianco della veste dell'apostolo						xxx								Biacca
uz 76 rosso della veste dell'apostolo		x	x			x	xxx							Cinabro
uz 77 rosso della veste dell'apostolo		x	x		xx	xxx								Ridipittura
uz 78 rosso della veste del penultimo apostolo		xx	xxx		x	xxx								Ridipittura



1. Spettri di riflettanza nel visibile di due punti della tavola di San Sebastiano e Sant'Antonio Abate.



Il campione UZ00006 mostra la presenza di una miscela di cinabro e ocra, mentre il campione UZ00002 appare più "semplice" in quanto non presenta gli assorbimenti dell'ocra ma solo del cinabro.

Il campione viene inglobato in resina, che viene lasciata indurire a freddo, e successivamente tagliato e levigato perpendicolarmente al piano della superficie fino a farne emergere la parte contenente il campione stesso.

La sezione così preparata può essere osservata al microscopio ottico in luce riflessa, sia con luce visibile sia ultravioletta.

L'indagine microscopica permette di riconoscere morfologia, colore e spessore di tutti gli strati presenti.

L'illuminazione con luce ultravioletta consente l'identificazione di sostanze organiche fluorescenti come oli, proteine o lacche, ma spesso è utile anche per l'osservazione migliore di alcuni strati sovrapposti dello stesso colore.

Il limite della tecnica può essere dato dalla sua dipendenza nella qualità e nella scelta del punto di campionamento che deve essere quindi molto accurata e per la selezione del quale è auspicabile l'impiego di tecniche non invasive, come quelle, sopra riportate o, in una fase ancora preliminare, con tecniche di riflettografia IR o UV. Le sezioni stratigrafiche, riportate nella figura 3, sono relative a dei campioni prelevati dalla tavola *Angelo Annunziante*, nella zona dell'ala che risulta essere stata più volte ritoccata nei diversi momenti di restauro delle tavole.

### Conclusioni

Il quadro analitico impiegato per lo studio delle tavole di Antagnod ha ribadito quanto oramai noto relativamente le potenzialità delle tecniche di analisi dette non distruttive.

Le analisi mediante fluorescenza a raggi X sono in grado di fornire, in modo rapido e completo, una mappatura dei pigmenti utilizzati, sia per quanto riguarda quelli originali e sia per quelli utilizzati nei restauri successivi, ma solo se questi sono differenziabili nell'elemento metallico che li caratterizza. Le misure hanno permesso, infatti, di confermare la presenza di alcuni restauri recenti, grazie all'individuazione di pigmenti moderni a base di bianco di zinco, risultato che ha confermato in modo inequivocabile quanto ipotizzato dai restauratori e, inoltre, ha permesso di individuare anche altre zone oggetto di ridipinture.

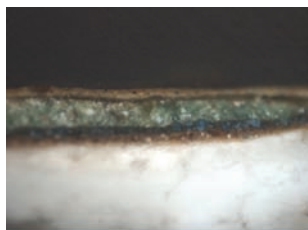
Il limite del metodo di analisi, come si può osservare dalle varie tabelle, tuttavia, riguarda la corretta attribuzione sulla presenza dei pigmenti presenti, in quanto l'individuazione dei singoli elementi non permette sempre una risposta univoca.

Il confronto con i risultati della spettroscopia di riflettanza mostra come, invece, questa tecnica sia più efficace nella definizione precisa del pigmento e permetta anche di identificare miscele di cromie, tuttavia, la definizione delle curve non è sempre così semplice nella sua interpretazione e mantiene limiti analitici legati alla valutazione dei bianchi, per i quali l'elevata riflettanza ne limita la distinzione, e per i neri, vittime del problema opposto di un grande assorbimento. Il problema dei bianchi viene risolto, per alcuni di essi, con l'ampliamento della banda spettrale verso il vicino infrarosso (NIR), ma anche in questo modo non tutti i bianchi sono discriminati e resta il problema dei pigmenti neri.

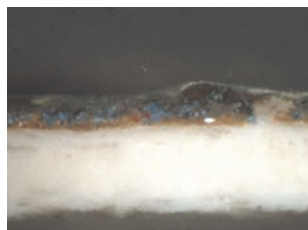
Le determinazioni effettuate con le tecniche non invasive, magari implementate con altre misure quali le riprese in luce ultravioletta o in riflettanza infrarossa o, ancora, la radiografia di raggi X, possono risultare sufficienti per una corretta individuazione delle problematiche che l'opera presenta prima dell'intervento, tuttavia, non si possono ritenere esaurienti se si vogliono informazioni specifiche sulla tecnica pittorica e sull'impiego dei vari pigmenti, sia puri e sia in miscela.

Campione		Attribuzione
Uz 000001		Ocra
Uz 000002		Cinabro
Uz 000003		Ocra rossa e Cinabro
Uz 000004		Cinabro
Uz 000005		Cinabro
Uz 000006		Ocra rossa e Cinabro

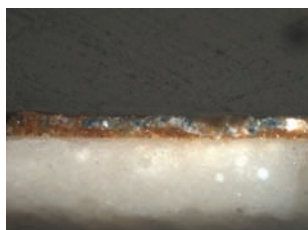
2. Tavola di San Sebastiano e Sant'Antonio Abate. Punti e risultati delle analisi con strumentazione in riflettanza nel visibile. (D. Vaudan)



UZ 01, strati individuati: pigmento bruno chiaro, resina o colla, pigmento verde, pigmento blu, fondo bruno di preparazione per il pigmento, preparazione bianca



UZ 02, strati individuati: pigmento blu, preparazione rosso bruna per il pigmento, preparazione bianca



UZ 03, strati individuati: pigmento blu, preparazione bruna per il pigmento, preparazione bianca

3. *Sezioni stratigrafiche di tre prelievi provenienti dalle ali dell'Angelo dell'Annunciazione. L'immagine della sezione è ottenuta con un ingrandimento 20x al microscopio.*  
(D. Vaudan)

L'osservazione delle sezioni (fig. 3) mostra come la tecnica di laboratorio possa fornire una visione più chiara e esplicativa del complesso insieme di strati e finiture. Strati come quelli di preparazione bruna che si vedono nelle sezioni, non compaiono dalle altre metodiche di analisi, anzi la loro composizione a base di ocre o materiali molto simili, può creare problemi quando si ha a che vedere con pigmenti con la stessa composizione atomica. La sezione, inoltre, permette di effettuare verifiche sulla distribuzione di sostanze organiche, come oli e proteine, utilizzate generalmente come leganti, aumentando la conoscenza verso i rischi delle puliture con solventi aggressivi per una di queste categorie di composti. Una serie di saggi specifici [L. Appolonia e altri, 1999], infatti, permette di aumentare il quantitativo delle informazioni su alcune stesure particolari o sulla presenza degli strati di biacca (carbonato di piombo), i quali, grazie alla grande capacità di assorbimento delle radiazioni X da parte del piombo, possono ridurre la capacità di penetrazione della radiazione X riducendo la possibile conoscenza degli strati sottostanti.

La generalizzazione di certe procedure analitiche deve sempre tenere conto dei limiti derivanti dalle metodologie applicate, al fine di permettere una migliore comprensione del dato ottenuto, ma, soprattutto, va spezzata la credenza attualmente di moda che si possano avere tutte le risposte conoscitive solo dall'applicazione di tecniche non invasive.

### Abstract

The application of some methods of non-destructive analyses, such as X-rays fluorescence (XRF) or reflectivity spread into the visible, is valued thanks to their application to a practical case of work. The different typologies of results are then compared with the traditional laboratory methods that consist in taking micro-samples. The value and potential of non-invasive techniques is identified in their initial mapping of all the pigments, through which chromatic coherence and incoherence can be tested in order to prepare a mapping plan. The possibility to detect metal components typical of modern pigments is also useful to ascribe the interventions to precise historical periods.

### Bibliografia

L. Appolonia, S. Volpin, *Le analisi di laboratorio applicate ai beni artistici policromi*, Collana I Talenti, Il Prato, Padova 1999.  
M. Bacci, M. Picollo, B. Radicati, A. Casini, F. Lotti, L. Stefani, *Non-destructive investigation of wall painting pigments by means of fibre-optic reflectance spectroscopy. Science and technology for cultural heritage*, 7, n. 1, 1998, pp. 73-81.  
C. Seccaroni, P. Moiola, *Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Nardini, Firenze 2002.

\*Chimico, collaboratrice esterna.