

**Analisi Diagnostiche su micro-prelievi di affreschi provenienti dalla Chiesa di Santa Lucia  
alle Malve, Matera**

**(28-29 Maggio 2020)**

**M. Cestelli Guidi, L. Pronti, M. Romani**

***INFN-Laboratori Nazionali di Frascati, via Enrico Fermi 54, 00044 Frascati (RM)***

## Sommario

|                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Set-Up utilizzati e condizioni sperimentali</b>                         | <b>3</b>  |
| <b>1. Micro-spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR)</b> | <b>3</b>  |
| <b>2. Micro-spettroscopia Raman</b>                                        | <b>3</b>  |
| <b>3. Microscopio a scansione elettronica e microanalisi (SEM-EDS)</b>     | <b>4</b>  |
| <b>Campione C1</b>                                                         | <b>5</b>  |
| <b>Campione C2</b>                                                         | <b>7</b>  |
| <b>Campione C3</b>                                                         | <b>9</b>  |
| <b>Campioni C4a e C4b</b>                                                  | <b>10</b> |
| <b>Bibliografia</b>                                                        | <b>13</b> |

## **Set-Up utilizzati e condizioni sperimentali**

I 5 frammenti di affresco sono stati inglobati in resina acrilica al fine di ottenere informazioni stratigrafiche tramite analisi di micro-spettroscopia FT-IR, micro-spettroscopia Raman e SEM-EDS.

### **1. Micro-spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR)**

La Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR) è una tecnica diagnostica non distruttiva e non invasiva (o microinvasiva) utilizzata per analizzare la composizione molecolare dei materiali, in particolare quella organica, non altrimenti rilevabile con altre tecniche diagnostiche. Le informazioni ottenibili possono essere sia di tipo qualitativo che quantitativo.

Le sezioni sono state analizzate con uno spettrometro FT-IR (Vertex 70V, Bruker Optik GmbH) accoppiato con un microscopio infrarosso (Hyperion 3000, Bruker Optics GmbH) e due rilevatori (MCT e FPA) raffreddati ad azoto liquido. Gli spettri sono stati raccolti in modalità di riflessione con un obiettivo 20X e sono stati eseguiti secondo le seguenti modalità:

- Detector singolo punto MCT (Mercury-Cadmium-Telluride),  $4\text{ cm}^{-1}$  di risoluzione spettrale, per 128 scansioni nel range  $4500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$
- Detector per imaging FPA (Focal Plane Array):  $8\text{ cm}^{-1}$  di risoluzione spettrale, per 128 scansioni, nel range  $2000\text{--}850\text{ cm}^{-1}$

Tutti gli spettri sono stati trasformati in spettri di assorbanza.

### **2. Micro-spettroscopia Raman**

La spettroscopia Raman, è una tecnica vibrazionale non invasiva e non distruttiva che si basa sulla interazione della radiazione elettromagnetica con la materia. In particolare, la radiazione emessa da un fascio laser di lunghezza d'onda compresa tra i 300 e 1064 nm interagisce con i moti rotovibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente. La radiazione emessa viene studiata attraverso uno spettrometro e lo spettro che si ottiene, detto spettro Raman, fornisce una impronta digitale della molecola in esame, permettendone l'identificazione.

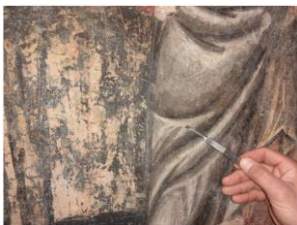
Le sezioni sono state analizzate utilizzando il sistema Raman Jasco NSR5100 con le seguenti modalità di misura:

- Intervallo spettrale:  $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$
- Risoluzione:  $1\text{ cm}^{-1}$
- Laser: diodo GaAlAs con lunghezze d'onda di eccitazione a 785 nm e 532 nm
- Potenza: 0.3mW

### **3. Microscopio a scansione elettronica e microanalisi (SEM-EDS)**

Il microscopio elettronico a scansione accoppiato con la microanalisi (SEM-EDS) consente di analizzare gli elementi chimici con numero atomico (Z) maggiore di 6. Le analisi sono state eseguite con un microscopio elettronico SNE200M microscope (SEC) accoppiato ad un detector per microanalisi QUANTAX 100 Advanced BRUKER EDX. La mappatura elementale è stata acquisita in basso vuoto e sulle sezioni metallizzate con oro. Le condizioni operative sono state 140X di ingrandimento e 30 KV.

## Campione C1

| Foto                                                                              | Punto di prelievo                                                                                                                                                      | Tipologia di prelievo           | Scopo                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
|  | Matera, Chiesa di Santa Lucia alle Malve:<br>parete destra, scena dell'Incoronazione della Vergine, veste santo a destra, stesura bianca con strato lucido sovrammesso | Prelievo di pellicola pittorica | Caratterizzazione dello strato sovrammesso |

## Risultati

Sul campione C1 sono state effettuate analisi di micro-spettroscopia FT-IR per immagini su due diverse aree della sezione (a e b) per individuare i materiali componenti la patina. Dalle analisi di entrambe le aree, mostrate in Fig.1 e Fig.2. è emerso che **la patina è costituita da silicati** (assorbimenti centrati a 1110 e 1240  $\text{cm}^{-1}$ ) e **carbonato di calcio** (1416  $\text{cm}^{-1}$ ).

C1

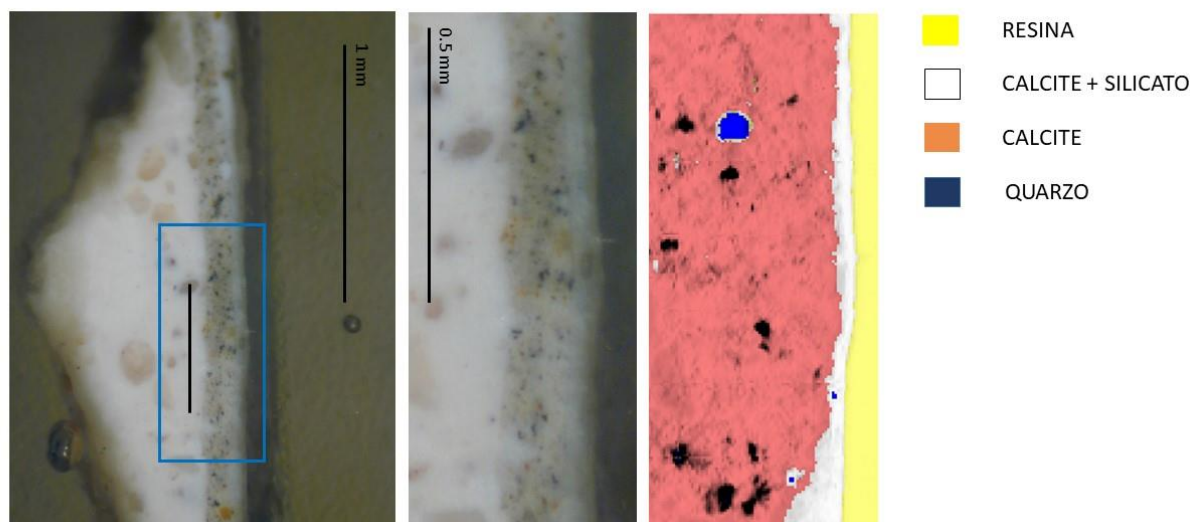
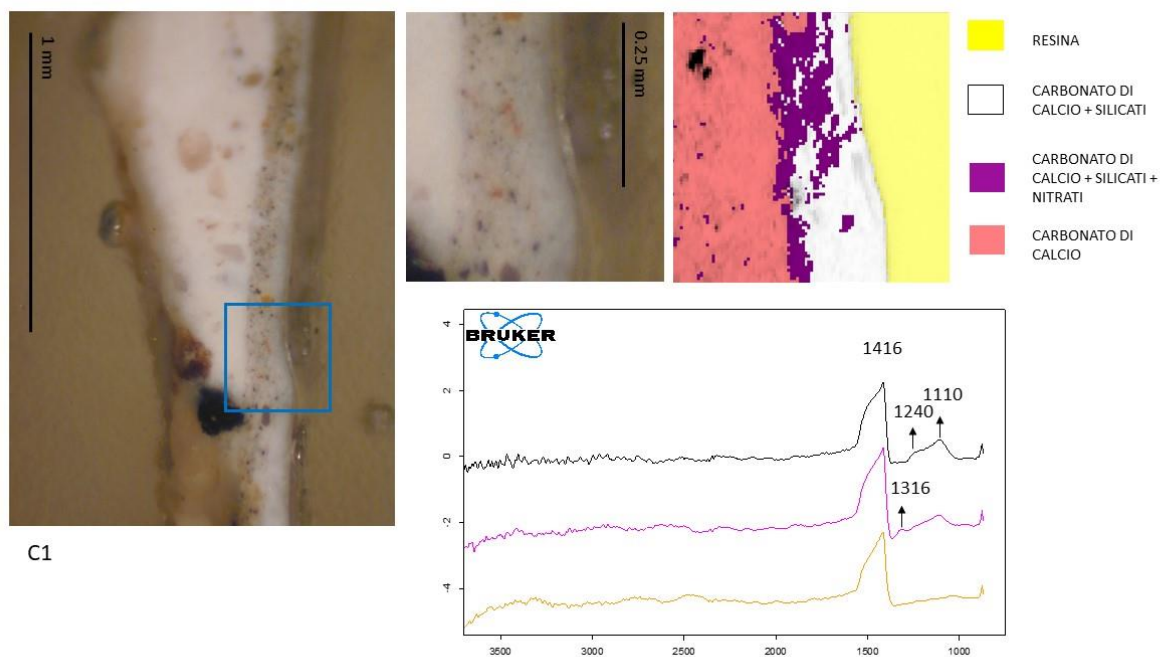


Fig.1: Analisi FTIR sul campione C1a

Nell'area analizzata in corrispondenza della patina è stata rilevata anche la presenza di **nitrat**i (1316  $\text{cm}^{-1}$ ), come mostrato in Fig.2.



*Fig.2: Analisi FT-IR sul campione C1b*

In base ai risultati ottenuti è presumibile che i silicati contenuti nella struttura muraria siano stati trasportati verso la superficie attraverso le infiltrazioni di acqua. Tale effetto a lungo termine può portare alla formazione di incrostazioni bianche di biossido di silicio (opale) o di silicato miscelato con altre sostanze, in particolare il calcio carbonato.

## Campione C2

| Foto                                                                              | Punto di prelievo                                                                                                                                                                   | Tipologia di prelievo           | Scopo                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|  | Matera, Chiesa di Santa Lucia alle Malve, parete destra, scena dell'Incoronazione della Vergine, veste azzurra San Giovanni Battista, stesura azzurra con strato lucido sovrammesso | Prelievo di pellicola pittorica | Caratterizzazione del pigmento e dello strato sovrammesso |

## Risultati

Sul campione C2 è stata effettuata un'analisi di micro-spettroscopia FT-IR per immagini per mappare la distribuzione dei materiali costituenti la patina. In Fig.3 viene mostrata la distribuzione di **carbonato di calcio** ( $1416\text{ cm}^{-1}$ ), **quarzo** ( $1120$  e  $1017\text{ cm}^{-1}$ ) e **silicati** ( $1110$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$ ).

C2

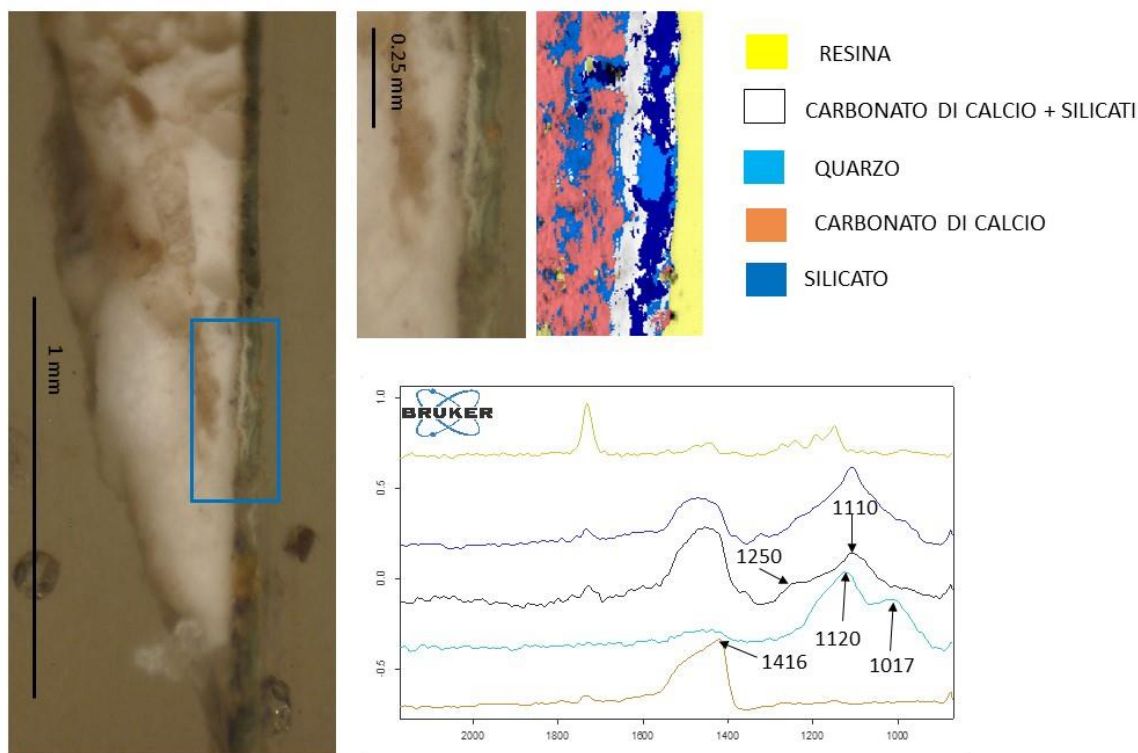
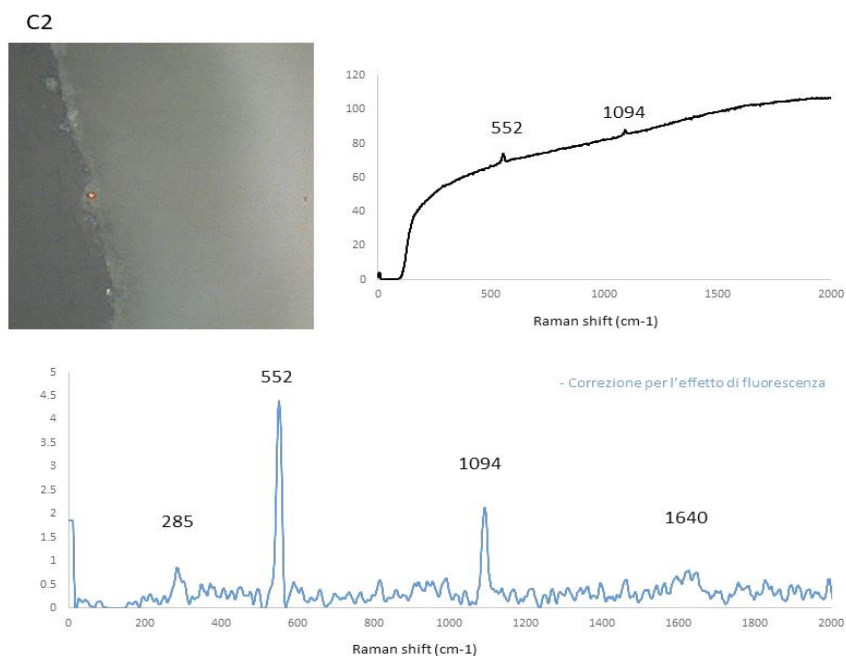


Fig.3: Analisi FT-IR del campione C2

Poiché la presenza dei silicati è stata trovata anche in corrispondenza della stesura del pigmento, si è deciso di procedere con una misura di spettroscopia Raman per l'identificazione.

L'analisi Raman ha permesso l'identificazione dei seguenti picchi Raman: 285, 550, 1094, 1640  $\text{cm}^{-1}$  (Fig.4), caratteristici del pigmento **blu oltremare**.



*Fig.4: Analisi micro Raman del campione C2.*

La presenza di silicati nello strato pittorico, identificati dagli spettri FT-IR, è pertanto da attribuire anche alla presenza del pigmento blu oltremare.



## Campione C3

| Foto                                                                              | Punto di prelievo                                                                                      | Tipologia di prelievo           | Scopo                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
|  | Matera, Chiesa di Santa Lucia alle Malve, parete sinistra, scena Madonna con Bambino, azzurro di fondo | Prelievo di pellicola pittorica | Caratterizzazione del pigmento |

### Risultati

Lo spettro FT-IR acquisito nel punto mostrato in Fig. 6 mostra le bande caratteristiche del pigmento **azzurrite**: 3430, 1530, 1470, 1436, 970  $\text{cm}^{-1}$ .

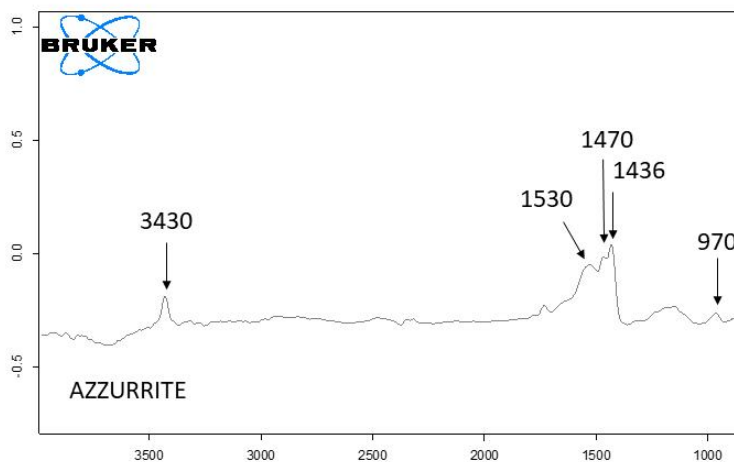
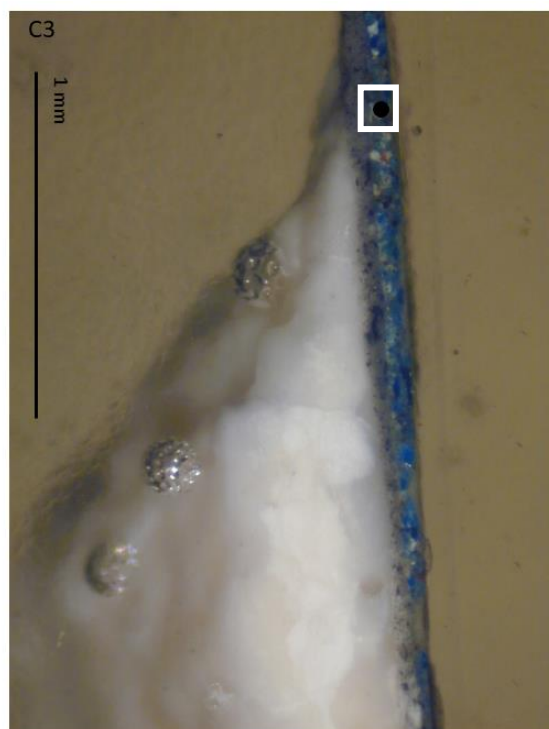


Fig.5: analisi FT-IR del campione C3

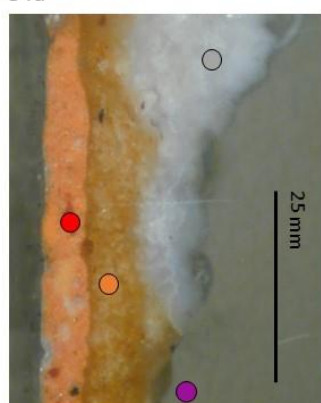
## Campioni C4a e C4b

| Foto                                                                              | Punto di prelievo                                                                                                                  | Tipologia di prelievo           | Scopo                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
|  | Matera, Chiesa di Santa Lucia alle Malve, parete sinistra, scena Arcangelo, rosso gemma dipinta veste, azzurro gemma dipinta veste | Prelievo di pellicola pittorica | Caratterizzazione del pigmento |

### Risultati Campione C4a

Gli spettri FT-IR (singoli punti) acquisiti sul campione C4a (Fig.7) mostrano la presenza di **caolinite** ( $3620, 3696 \text{ cm}^{-1}$ ), un minerale generalmente presente nelle ocre ma usato anche per diluire il colore, essendo bianco. Sono inoltre presenti **silicati** ( $1110 \text{ e } 1250 \text{ cm}^{-1}$ ) soprattutto nello strato più esterno (rosso).

C4a



resina  
Strato bianco  
Strato giallo  
Strato arancio

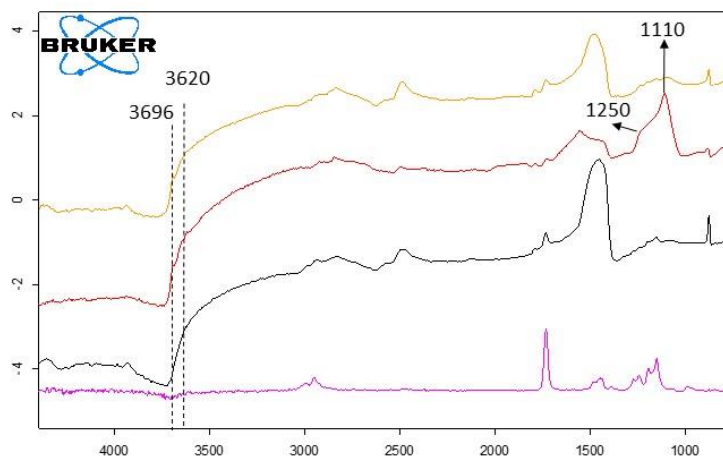


Fig.6: Analisi FT-IR del campione 4a

Le misure Raman hanno permesso l'identificazione del pigmento rosso come **minio** ( $123, 150, 317, 393, 552 \text{ cm}^{-1}$ ), come mostrato in Fig.8.

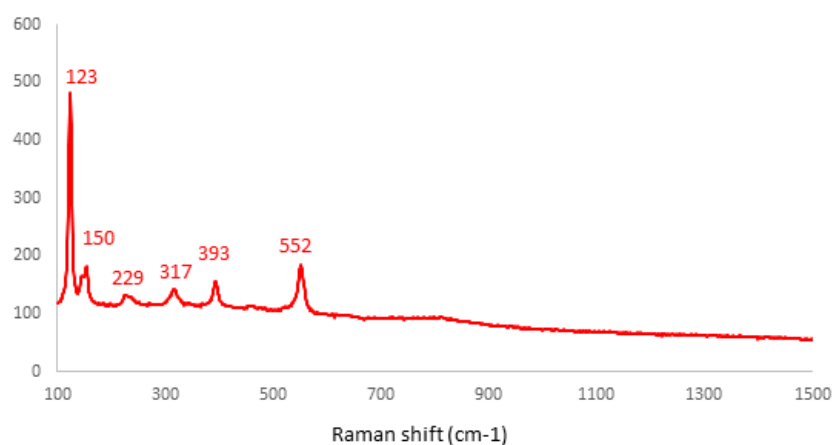


Fig.7: Spettro Raman del campione C4a acquisito in corrispondenza del pigmento rosso.

Dall'immagine al microscopio della stratigrafia è possibile presupporre che questo pigmento sia stato **posto a secco**. Lo strato giallo, invece sembra essere stato steso ad **affresco**, poiché i contorni sono irregolari.

Al fine di identificare il pigmento giallo al di sotto dello strato pittorico del campione C4a, sono state eseguite delle mappature elementali con SEM-EDS (Fig.9) che hanno confermato la presenza di **minio** nello strato di colore rosso, in quanto sono stati identificati piombo (Pb) e zolfo (S), e nello strato giallo, composti a base di ferro (Fe), attribuibili ad un'**ocra gialla**.

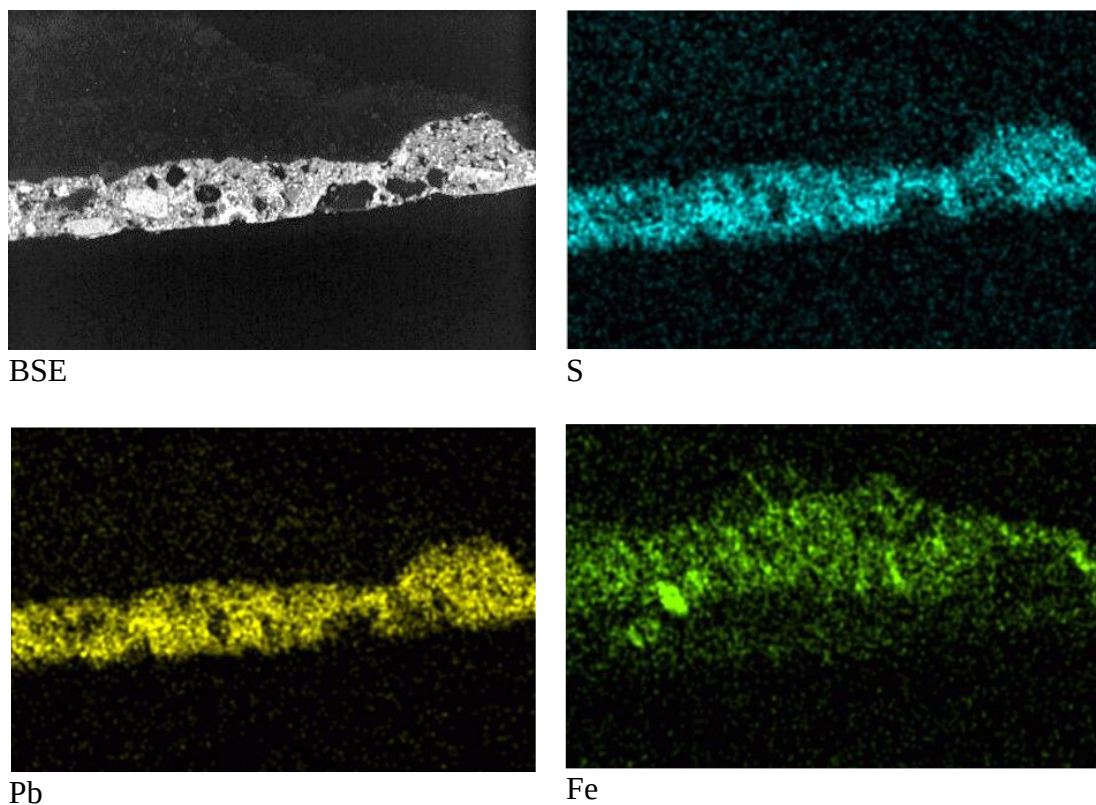


Fig.8: Analisi SEM del campione C4a.

## Risultati Campione C4b

L'analisi FT-IR (singoli punti) sul campione C4b, ha permesso l'identificazione del pigmento blu come **azzurrite** attraverso le bande centrate a 3430, 1530, 1470, 1436, 960  $\text{cm}^{-1}$ , mostrate in Fig.10.

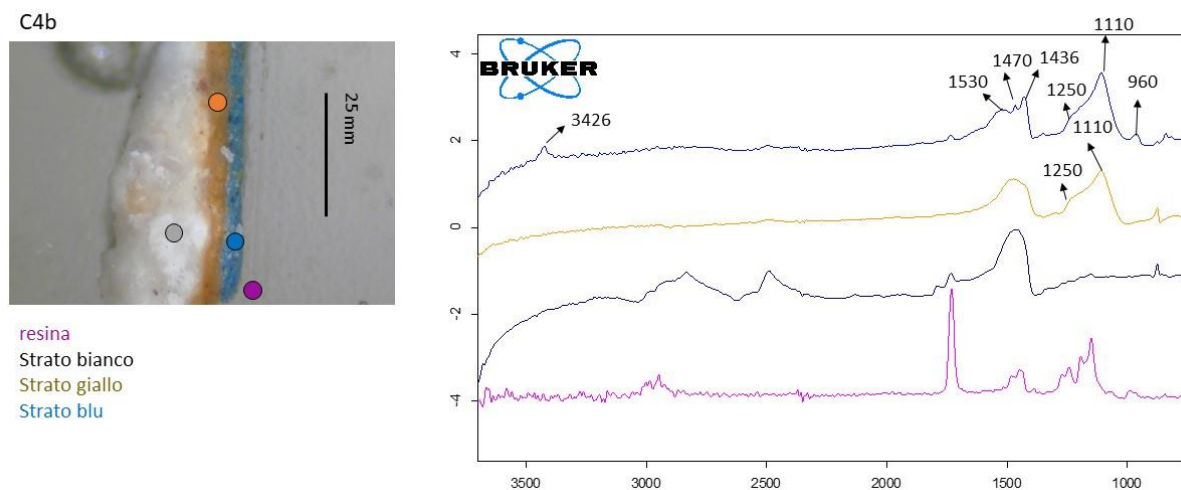


Fig.9: Analisi FT-IR del campione C4b.

Dall'immagine della stratigrafia al microscopio ottico è possibile presupporre che questo pigmento sia stato posto **a secco**. Lo strato giallo, invece sembra essere stato steso ad **affresco**, poiché i contorni sono irregolari, ed è presumibilmente lo stesso strato individuato per il campione C4b.

## SOMMARIO

| Campione | Micro Raman   | FT-IR                                    | mappatura FT-IR                        | SEM                                                     |
|----------|---------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| C1 (a,b) | -             | -                                        | Carbonato di calcio, silicati, nitrati | -                                                       |
| C2       | Blu oltremare | -                                        | Carbonato di calcio, silicati, quarzo  | -                                                       |
| C3       | -             | Azzurrite                                | -                                      |                                                         |
| C4a      | Minio         | Caolinite, silicati, carbonato di calcio | -                                      | Ocra gialla (stesura a fresco); Minio (stesura a secco) |
| C4b      | -             | Azzurrite, silicati, carbonato di calcio | -                                      | -                                                       |

## Bibliografia

- <http://www.irug.org/search-spectral-database?reset=Reset>
- Sgobbi, M. (2010). Studio dei trattamenti superficiali del XIX-XX secolo su manufatti lapidei a Venezia mediante tecniche chimico-fisiche d'indagine.
- M.C. Caggiani, A. Cosentino, A. Mangone, Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database, *Microchemical Journal* 129 (2016) 123–132
- Romano, I., Abbate, M., Poli, A., & D'Orazio, L. (2019). Bio-cleaning of nitrate salt efflorescence on stone samples using extremophilic bacteria. *Scientific reports*, 9(1), 1-11
- M. Franzini, C. Gratizu, E. Wicks, Patine ad ossalato di calcio su monumenti marmorei, *Rendiconti società italiana di mineralogia e petrologia*, 39 (1), pp 59-70
- Caggiani M.C., Cosentino A., Mangone A, (2016). Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database, *Microchemical Journal*, 129, pp. 123-132
- P. Mora, L. Mora, La conservazione delle pitture murali, Istituto Centrale del Restauro e P. Philippot, Centre International pour la Conservation, a cura di BRESCIANI S.r.l. (1999).
- Paolo Mora, H J Plenderleith, Causes of deterioration of mural paintings (1974), International Centre for the Study of the Preservation and the Restoration of Cultural Property. (<https://www.iccrom.org/publication/causes-deterioration-mural-paintings>)