

**Analisi Diagnostiche presso la Chiesa di Santa Lucia alle
Malve, Matera (26-27 Settembre 2019)**

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

***INFN-Laboratori Nazionali di Frascati, via Enrico Fermi 40,
Frascati***

Sommario

1. Set-up utilizzati e condizioni sperimentali: analisi in situ (pag. 3)
 - 1.1 Analisi di riflettografia infrarossa
 - 1.2 Analisi puntuali di spettroscopia Raman
 2. Aree analizzate e tipologia di indagine (pag. 4)
 3. Risultati e Discussione (pag. 6)
 - 3.1 S. Vito
 - 3.2 S. Lucia
 - 3.3 S. Lucia lato destro
 - 3.4 Ingresso santi parte inferiore
 - 3.5 Ingresso santi parte superiore
 - 3.6 Opere analizzate mediante riflettografia IR
 4. Set-up utilizzati e condizioni sperimentali: analisi di laboratorio su frammenti (pag. 25)
 - 4.1 Spettroscopia infrarossa: modalità FT-IR (Fourier Transforme Infrared Spectroscopy) in riflessione
 - 4.2 Spettroscopia infrarossa: modalità ATR (Attenuated Total Reflection)
- Bibliografia (pag.28)

1. Set-Up utilizzati e condizioni sperimentali: analisi in situ

1.1. Analisi di Riflettografia Infrarossa

La riflettografia IR (IRR) è una tecnica d'analisi che sfrutta la trasparenza alla radiazione IR degli strati pittorici consentendo di visualizzare elementi non visibili ad occhio nudo.

Nel campo dei Beni Culturali è principalmente utilizzata per l'identificazione di: disegni preparatori, pentimenti e caratterizzazione degli inchiostri misti. La IRR si basa sulla raccolta di radiazione appartenente alla regione del vicino infrarosso riemessa da una superficie opportunamente illuminata. Solitamente si usano due lampade alogene di potenza compresa tra 300 e 1000 watt, e distanziate dalla superficie pittorica. Le caratteristiche tecniche della strumentazione impiegata sono:

- Camera Reflex: Nikon D7000-NIR modificata; tipo di sensore: silicio; range spettrale: 370-1100nm; risoluzione: 16.2 MegaPixel. La camera è dotata di un obiettivo Nikon 50 mm e un filtro passa-alto a 1000 nm;
- Per l'illuminazione sono state utilizzate due lampade alogene con una potenza di 250 watt.

1.2. Analisi puntuali di spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica diagnostica di emissione non invasiva e non distruttiva, che si basa sull'interazione tra una radiazione elettromagnetica monocromatica e una superficie, eccitando le transizioni vibrazionali delle molecole. È possibile effettuare analisi di spettroscopia Raman utilizzando differenti sorgenti laser, solitamente l'uso del laser nel verde (532 nm) è indicato per la caratterizzazione di pigmenti blu e verdi, mentre l'uso del laser rosso (785 nm) è adatto all'identificazione di pigmenti, rossi/arancio/gialli.

Le caratteristiche del sistema impiegato sono:

- Range spettrale: 63-2500 cm^{-1} .
- Risoluzione: 3 cm^{-1} .
- Laser: diodo GaAlAs a 785 nm.
- Potenza regolabile tra 3 e 300 mW.
- Rivelatore: CCD con raffreddamento fino a 10°C.
- il sistema può operare "in-situ" tramite fibra ottica.

2. Aree analizzate e tipologia di indagine

Di seguito viene riportato un elenco delle aree analizzate durante la campagna di misura e delle relative tecniche diagnostiche utilizzate.

S. Vito

Analisi effettuate: riflettografia IR, spettroscopia Raman



S. Lucia

Analisi effettuate: riflettografia IR, spettroscopia Raman



S. Lucia lato destro

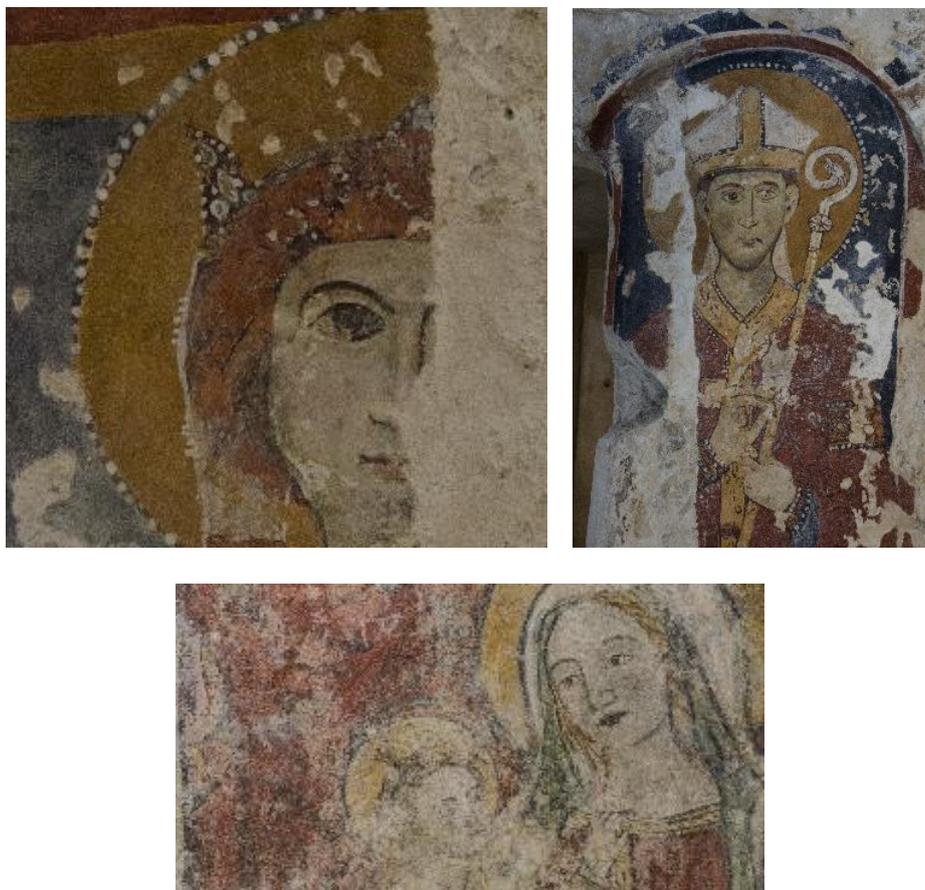
Analisi effettuate: spettroscopia Raman



Ingresso Santi parte inferiore e parte superiore
Analisi effettuate riflettografia IR, spettroscopia Raman



Opere analizzate mediante riflettografia IR



3. Risultati e discussione

3.1. Considerazioni generali:

- In tutte le immagini riflettografiche si individuano delle zone di integrazione pittorica, dovute a precedenti interventi di restauro, che nel vicino infrarosso risultano essere trasparenti, come indicato dalla freccia rossa nella figura sottostante.



- In tutte le aree indagate le analisi di spettroscopia Raman hanno rilevato la presenza di calcite dovuta al legante/supporto.
- Per alcune campiture, i pigmenti usati non sono stati rilevati. In questo caso, la mancanza di un segnale Raman può dipendere dalla presenza di una patina superficiale, visibile anche ad occhio nudo, che può produrre segnali di fluorescenza che mascherano il segnale dei pigmenti.

I picchi Raman significativi sono riportati in tabelle e sono allegati alla relazione come file ASCII.

Tutte le immagini visibili e le riflettografie infrarosse, qui discusse, sono allegate in alta risoluzione alla relazione.

3.2. S. Vito

Il pigmento giallo analizzato nella zona dei capelli del S. Vito non è stato individuato, sono stati solo identificati i picchi Raman caratteristici della calcite (Tabella 1).

Nelle campiture rosso/arancio, relative alla veste, sono stati rivelati minio, cinabro e probabilmente biacca (Tabella 2), mentre le zone rosso scure sono state ottenute con l'aggiunta di un pigmento a base di carbonio (Tabella 3). I picchi Raman di quest'ultimo si presentano poco risolti, quindi potrebbe trattarsi di nero fumo, nero di vite, nero di lampada o nero d'ossa.

Nell'area blu, le riflettografie infrarosse mostrano le integrazioni pittoriche che appaiono chiare, mentre il resto della superficie appare opaca indicando un pigmento che assorbe nell'infrarosso (Figura 1).

Le analisi Raman non hanno individuato il pigmento blu ma solo una componente carboniosa (Tabella 4), che, aggiunta ad un pigmento di suo trasparente nell'infrarosso, potrebbe rendere opaca l'intera superficie. Questo impedisce di dire se il pigmento blu fosse trasparente o meno nell'infrarosso.



Figura 1. Fotografie nel visibile (sinistra) e riflettografie IR (destra)

La veste nera risulta essere caratterizzata dalla presenza di un pigmento a base di carbonio (Tabella 5).

Tabella 1

Punto 1-2: Capelli pigmento giallo				
		Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
		280, 711, 1084	Calcite	Il pigmento giallo non è stato rilevato probabilmente è presente una patina superficiale

Tabella 2

Punto 3: Rosso Acceso			
	Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
	120, 153, 229, 315, 390, 450, 549	Minio	
	1084	Calcite	
	252, 343	Cinabro	
	1049	Probabilmente biacca	Il picco è molto debole e non sono state individuati gli altri picchi caratteristici.

Tabella 3

Punto 4-5: Rosso Scuro				
		Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
		103, 252, 284, 343	Cinabro (HgS)	
		1084	Calcite	
1360, 1586	Pigmento a base di carbonio	I picchi Raman si presentano poco risolti, quindi potrebbe trattarsi di nero fumo, nero di vite, nero di lampada o nero d'ossa		

Tabella 4

Punto 6: Blu			
	Raman shift (cm⁻¹)	Materiale Identificato	Note
	1226, 1262, 1418, 1580, 1520, 1678, 1713	I picchi non corrispondono ad alcun pigmento noto in letteratura, probabilmente si tratta di un materiale organico.	Non si esclude possa essere un materiale di restauro

Tabella 5

Punto 7: veste nera			
	Raman shift (cm⁻¹)	Materiale Identificato	Note
	1360, 1586	Pigmento a base di carbonio	I picchi Raman si presentano poco risolti, quindi potrebbe trattarsi di nero fumo, nero di vite, nero di lampada o nero d'ossa

3.3. S. Lucia

Le immagini riflettografiche (IRR) consentono di ottenere un miglior contrasto tra il disegno e i materiali pittorici, attraverso il quale è possibile recuperare dettagli difficilmente distinguibili ad occhio nudo (Figura 2).

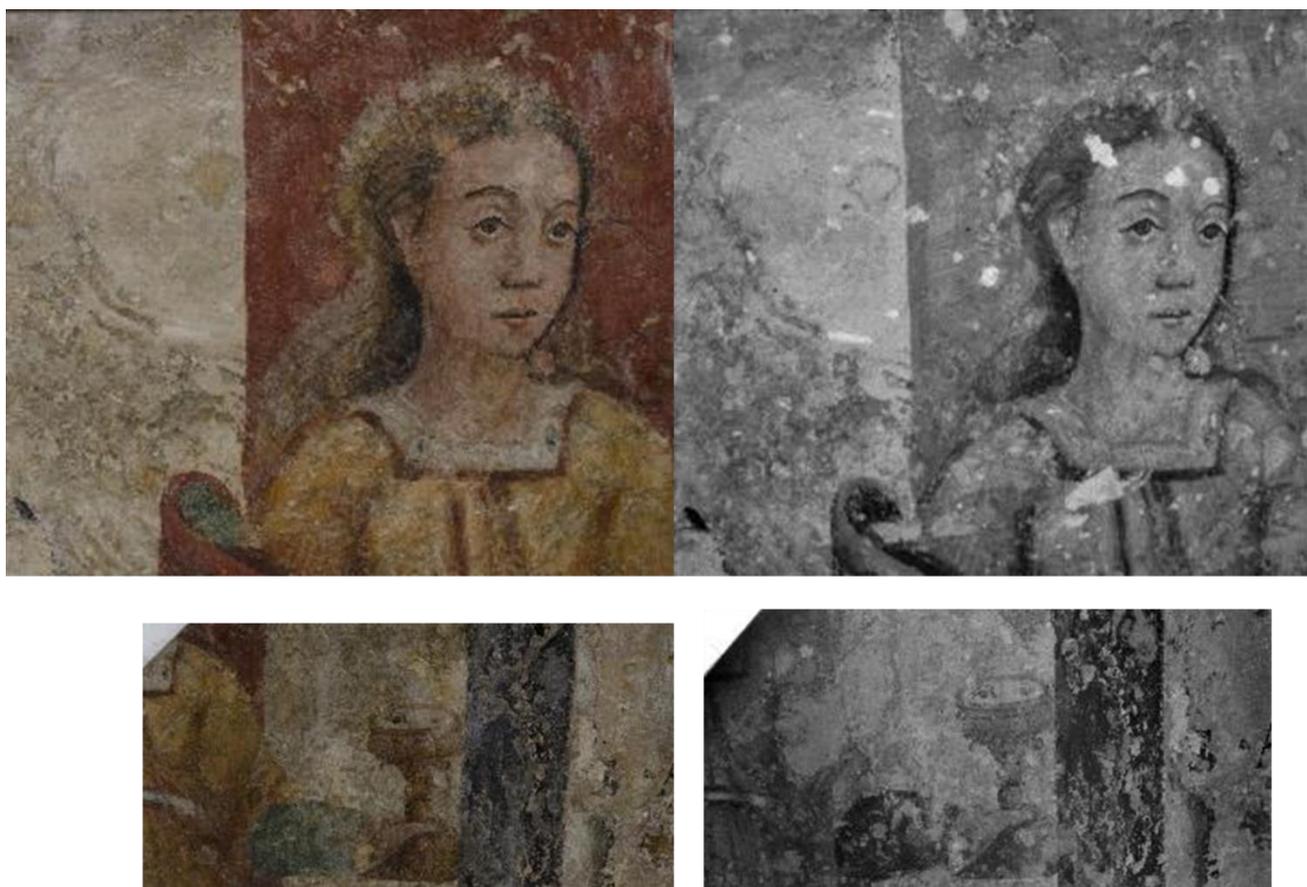


Figura 2. Fotografie nel visibile (sinistra) e riflettografie IR (destra)

In tutte le campiture è stata individuata calcite (Tabella 6-10). L'unico pigmento che presenta picchi Raman è stato identificato come un nero a base di carbonio, utilizzato per ottenere una tonalità di colore marrone scuro (Tabella 7).

Tabella 6

Punto 1: Rosso Fondo			
	Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
		280, 1084	Calcite

Tabella 7

Punto 2: Marrone scuro				
	Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note	
		280, 1084	Calcite	
		1360, 1580	Pigmento a base di carbonio	I picchi Raman si presentano poco risolti, quindi potrebbe trattarsi di nero fumo, nero di vite, nero di lampada o nero d'ossa

Tabella 8

Punto 3: Giallo			
	Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
		280, 1084	Calcite

Tabella 9

Punto 4-5: Verde				
		Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
		280, 1084	Calcite	

Tabella 10

Punto 6: Rosso			
	Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
	1084	Calcite	

3.4. S. Lucia lato destro

I pigmenti di colore giallo, verde e rosso non sono stati identificati (Tabella 11, 12 e 13). Anche in questo caso tutte le tonalità scure mostrano la presenza di pigmento a base di carbonio (Tabella 12-13).

Molto interessante risulta essere la composizione del pigmento bianco, relativo alla cornice intorno alla figura della Santa, che, oltre che calcite, presenta sia biacca che solfato di bario (Tabella 14).

Tabella 11.

Punto 1: Giallo			
	Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
	1084	Calcite	Lo spettro presenta delle modulazioni che non consentono di identificare con certezza altri picchi.

Tabella 12

Punto 2: Verde			
	Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
	1084	Calcite	
	1360, 1575	Pigmento a base di carbonio	I picchi Raman si presentano poco risolti, quindi potrebbe trattarsi di nero fumo, nero di vite, nero di lampada o nero d'ossa

Tabella 13

Punto 3: Rosso			
	Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
	280, 1084	Calcite	
	1360, 1575	Pigmento a base di carbonio	I picchi Raman si presentano poco risolti, quindi potrebbe trattarsi di nero fumo, nero di vite, nero di lampada o nero d'ossa
	1050	Probabile uso di biacca	

Tabella 14

Punto 4: Bianco			
	Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
	150, 280, 711, 1084	Calcite	
	1050	Biacca	
	986	Solfato di bario	

3.5. Ingresso Santi parte inferiore

Nella riflettografia sottostante è stato possibile un recupero di alcuni dettagli non chiaramente visibili ad occhio nudo, ad esempio la definizione del volto del santo sulla sinistra e dettagli della veste del santo a destra (Figura 3).



Figura 3. Fotografia nel visibile (sinistra) e riflettografia IR (destra)

Il contrasto prodotto nell'infrarosso dai materiali utilizzati consente un recupero di alcuni dettagli come la decorazione presente sul trono della Vergine, i tratti della veste della figura alla sua sinistra, come il braccio che porge il giglio e la mano posta sull'aureola della Vergine (Figura 4).



Figura 4. Fotografia nel visibile (sinistra) e riflettografia IR (destra)

La patina gialla che ricopre parte dell'angelo e le aureole è probabilmente troppo spessa per consentire di visualizzare nell'infrarosso il disegno sottostante (Figura 5).



Figura 5. Fotografia nel visibile (sinistra) e riflettografia IR (destra)

In tutti i punti analizzati si riscontra la presenza di calcite (Tabella 15-20). Nel pigmento marrone scuro è presente un pigmento a base di carbonio e probabilmente minio (Tabella 19).

Tabella 15

Punto 1: Marrone scuro			
	Raman shift cm-1	Materiale Identificato	Note
	278, 1084	Calcite	

Tabella 16

Punto 2-3: Aureola pallina			
	Raman shift cm-1	Materiale Identificato	Note
		278, 1084	Calcite

Tabella 17

Punto 4: Rosso			
	Raman shift cm-1	Materiale Identificato	Note
		280, 1084	Calcite

Tabella 18

Punto 5: Giallo			
	Raman shift cm-1	Materiale Identificato	Note
		278, 1084	Calcite

Tabella 19

Punto 6: marrone scuro			
	Raman shift cm-1	Materiale Identificato	Note
	278, 1084	Calcite	
	550	Probabile presenza di minio	Il picco è poco intenso
	1360, 1580	Pigmento a base di carbonio	I picchi Raman si presentano poco risolti, quindi potrebbe trattarsi di

			nero fumo, nero di vite, nero di lampada o nero d'ossa
--	--	--	--

Tabella 20

Punto 7: verde chiaro			
	Raman shift cm-1	Materiale Identificato	Note
	278, 1084	Calcite	
			Si individua una banda di fluorescenza centrata intorno a 1500 cm ⁻¹

3.6. Ingresso Santi parte superiore

Le riflettografie IR consentono di visualizzare meglio alcuni tratti del disegno, anche nelle aree fortemente danneggiate (Figure 6-7).



Figura 6. Fotografia nel visibile (sopra) e riflettografia IR (sotto)

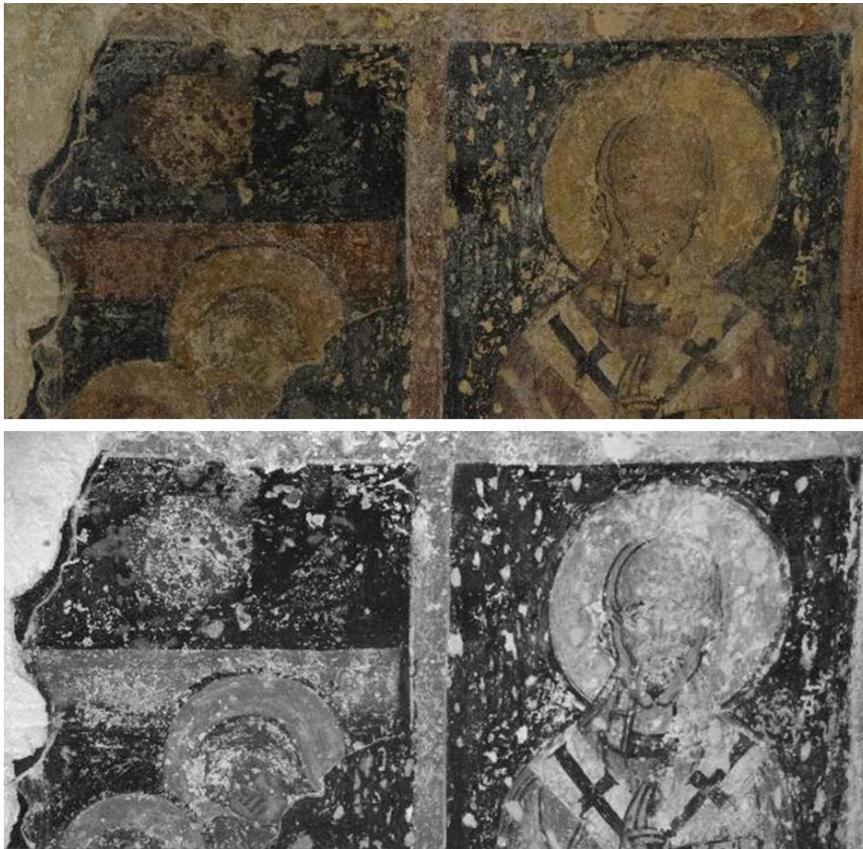


Figura 7. Fotografia nel visibile (sopra) e riflettografia IR (sotto)

In tutti i punti analizzati è presente calcite (Tabella 21-22) non si riescono ad identificare altri pigmenti.

Tabella 21

Punto 1, 2, 3: Giallo					
			Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
			280, 1084	Calcite	

Tabella 22

Punto 4, 5, 6,7: Rosso					
			Raman shift (cm-1)	Materiale Identificato	Note
			280, 1084	Calcite	

3.7. Opere analizzate mediante riflettografia IR

Di seguito riportiamo alcune considerazioni sulle immagini riflettografiche ottenute sulle aree indagate solo con questa tecnica di indagine:

- È stato possibile recuperare alcuni dettagli non chiaramente visibili ad occhio nudo, realizzati con un materiale opaco nel NIR che risultano essere ben definiti nell'IRR. (Fig.9-11)
- Sono state individuate le zone di integrazione, che appaiono trasparenti nell'IR. (Fig.9-11)
- Per quanto riguarda l'ultima riflettografia mostrata (Fig.11), si sottolinea il diverso comportamento del pigmento blu rispetto a quelli finora analizzati: sebbene in tutti gli altri affreschi le aree blu risultavano essere opache nel vicino infrarosso, in questo caso risultano essere trasparenti. Questo può indicare l'uso di un pigmento originale differente o un'estesa zona di integrazione.

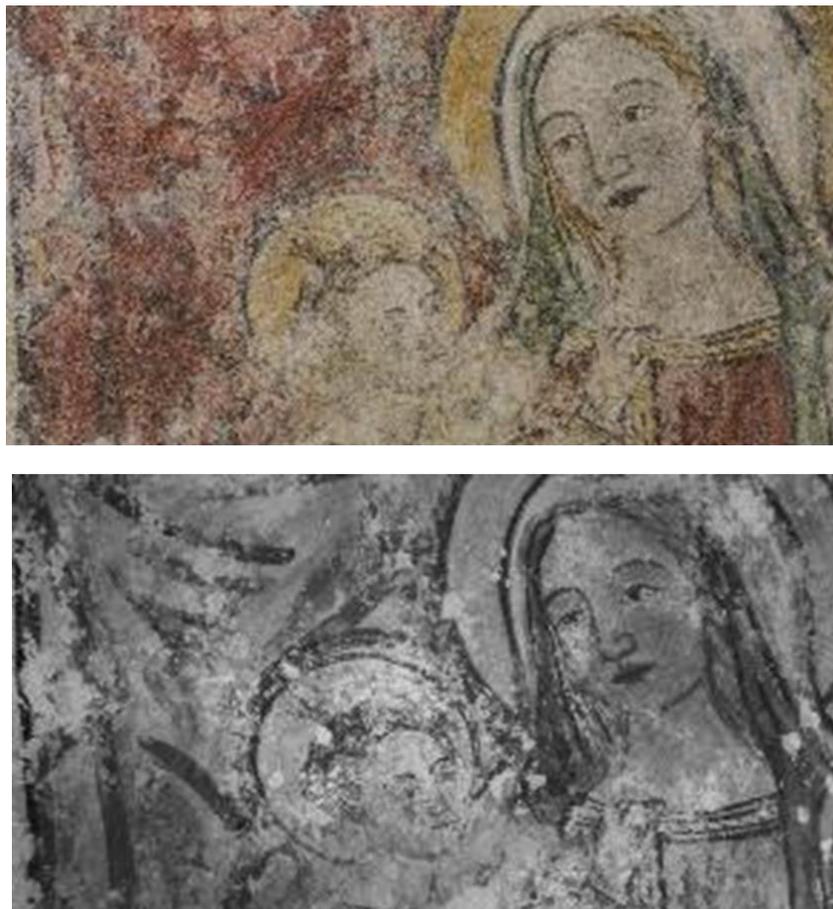


Figura 8. Fotografia nel visibile (sopra) e riflettografia IR (sotto)



Figura 9. Fotografia nel visibile (sinistra) e riflettografie IR (destra)



Figura 1. Fotografia nel visibile (sopra) e riflettografia IR (sotto)



Figura 2. Fotografia nel visibile (destra) e riflettografia IR (sinistra)

4. Set-Up utilizzati e condizioni sperimentali: analisi di laboratorio su frammenti

3.1 Spettroscopia Infrarossa FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) in riflessione

Le sezioni sono state analizzate con micro-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 riflessione con obiettivo 20X e sono stati eseguiti con una risoluzione spettrale di 4 cm^{-1} nel range $7500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ e 32 scansioni (rilevatore MCT) e nel range $2000\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ e 32 scansioni (rilevatore FPA). La qualità degli spettri IR acquisiti con detector FPA (Chemical Imaging) si presenta generalmente inferiore rispetto a quelli ottenuti con detector MCT, tuttavia l'immagine chimica consente di ricostruire la stratigrafia della sezione.

3.2 Spettroscopia Infrarossa: modalità ATR (Attenuated total reflectance)

Le analisi FT-IR in modalità ATR sono state eseguite utilizzando uno spettrometro Tensor II (Bruker Optics, Germania) dotato di un elemento di riflessione di diamante (accessorio Platinum ATR) e un rivelatore DTGS. Le misure sono state raccolte nell'intervallo MIR $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ con 4 cm^{-1} di risoluzione, per 64 scansioni.

Le analisi effettuate in modalità ATR sul prelievo polverizzato hanno mostrato la sola presenza di calcite.

Per verificare la presenza di fasi o di composti in traccia, sono state effettuate delle analisi di imaging chimico su uno dei frammenti prelevati, di cui un ingrandimento al microscopio ottico è mostrato in Figura 12.

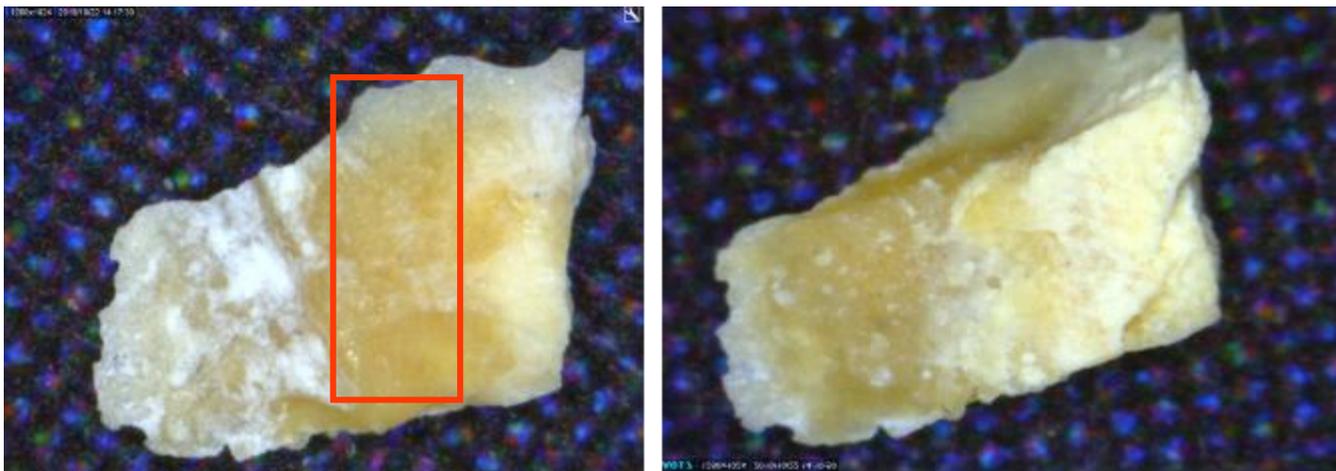


Figura 3 Immagine al microscopio del frammento analizzato, avanti e retro. Gli spettri FT-IR sono stati acquisiti nell'area riquadrata in rosso

Nella figura 13A sono mostrati gli spettri FT-IR, dai quali si conferma la presenza di calcite (1410 cm^{-1}) e si esclude l'uso di consolidanti sintetici caratterizzati dal gruppo carbonile, identificabili dalla presenza di una banda a circa 1740 cm^{-1} . Gli spettri FT-IR mostrano, invece, solfati ($1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$), silicati ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) e nitrati (1350 cm^{-1}).

In figura 13B è mostrata l'immagine chimica (Chemical image) dell'area analizzata, ossia la distribuzione sulla superficie dei diversi composti, o gruppi di composti, individuati: calcite, nitrati e silicati (colore grigio), calcite e solfati (colore blu scuro), ed infine calcite, silicati e solfati (colore azzurro chiaro), come mostrato nella legenda.

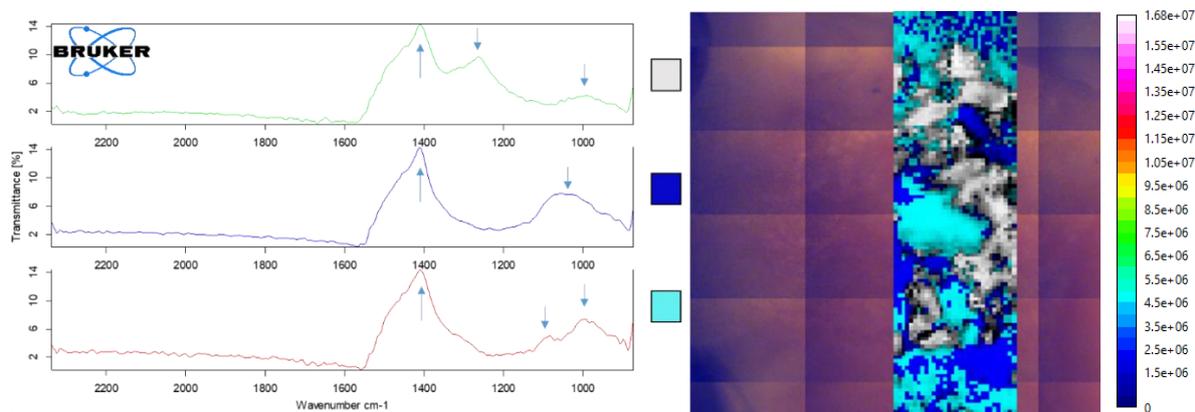


Figura 4. A) Spettri FT-IR convertiti con la relazione di Kramers Kronig B) chemical image: calcite, nitrati e silicati (colore grigio), calcite e solfati (colore blu scuro), ed infine calcite, silicati e solfati (colore azzurro chiaro).

Inoltre, sono state effettuate delle misure di microspettroscopia in riflessione su singolo punto anche sul retro del frammento, caratterizzato da una superficie polverulenta bianca. Gli spettri FT-IR, riportati in Figura 14, sono molto simili a quelli ottenuti sulla patina gialla (fronte del frammento). In alcuni punti gli spettri mostrano bande relative alle vibrazioni dei gruppi CH (linea rossa tratteggiata in Figura 14) suggerendo la presenza di una sostanza organica. Tuttavia, poiché non si individuano altre bande caratteristiche che possano essere utili ad indentificare una specifica sostanza organica come ad esempio quelle delle cere (mostrate a titolo esemplificativo con linee tratteggiate di nero in Fig.14), le bande dei gruppi CH potrebbero essere dovute a sostanze non appartenenti alla composizione intrinseca del frammento.

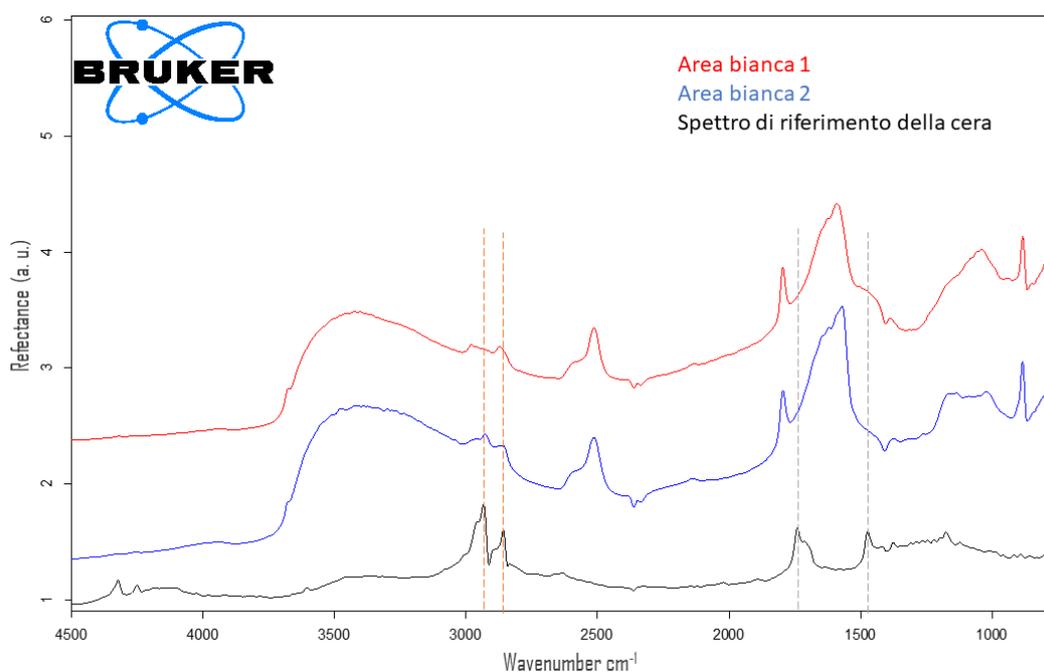


Figura14.) Spettri FT-IR in riflessione

Bibliografia:

- <http://www.irug.org/search-spectral-database?reset=Reset>
- Sarmiento, A., et al. "Raman spectroscopy as a tool to diagnose the impacts of combustion and greenhouse acid gases on properties of Built Heritage." *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* 39.8 (2008): 1042-1049.
- Coccato, Alessia, et al. "Raman spectroscopy for the investigation of carbon-based black pigments." *Journal of Raman Spectroscopy* 46.10 (2015): 1003-1015.
- 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
- P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. De Reu, G. Van Hooydonk, Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art, *Analytica Chimica Acta* 407 (2000) 261–274
- Ian M. Bell, Robin J.H. Clark, Peter J. Gibbs, Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (P re- N 1850 AD), *Spectrochimica Acta Part A* 53(1997)2 159-2179