

3



## STRUMENTI



Gianluca Poldi  
Giovanni Carlo Federico Villa

---

# Dalla conservazione alla storia dell'arte

Riflettografia e analisi  
non invasive per lo studio  
dei dipinti

con contributi di  
Letizia Bonizzoni, Silvia Bruni,  
Andrea Ficini, Vittoria Guglielmi,  
Mauro Lucco



EDIZIONI  
DELLA  
NORMALE

Pubblicazione realizzata nel quadro del progetto PRIN 2003100558\_004 Nessuna parte di questo libro può essere riprodotta o trasmessa in qualsiasi forma o con qualsiasi mezzo elettronico, meccanico o altro senza l'autorizzazione scritta dei proprietari dei diritti e dell'editore. L'Editore resta a disposizione degli aventi diritto per le fonti iconografiche non individuate.

© 2006 Scuola Normale Superiore Pisa

ISBN 88-7642-205-6

# Indice

---

Premessa	
MASSIMO FERRETTI	9

## Introduzione 11

### Parte prima - LE METODOLOGIE ANALITICHE

Introduzione alle metodologie di analisi e loro classificazione	19
1. Metodologie non invasive per immagine	37
1.1 Riflettografia: esempi applicativi	69
1.2 Infrarosso in falso colore	127
1.3 Metodi fotografici	139
1.4 Fluorescenza ultravioletta e ultravioletto riflesso	157
1.5 Radiografia	173
1.6 Autoradiografia per attivazione neutronica	197
1.7 Termografia	213
1.8 Altre tecniche per immagine	231
2. Metodologie spettroscopiche non invasive	241
2.1 Spettrometria in riflettanza nell'UV, nel visibile e nel vicino IR	251
2.2 Spettrometria in riflettanza nell'infrarosso, FTIR	271
2.3 Spettrometria Raman	283
2.4 Altre tecniche spettroscopiche	295
2.5 Colorimetria	303

### Parte seconda - I DOCUMENTI: PROPOSTE DI METODOLOGIA

#### APPLICATIVA A CORPUS DI ARTISTI E SCUOLE PITTORICHE

1. Introduzione	307
2. Giovanni Bellini e dintorni ovvero Appunti veneziani	309
3. Pedro Berruguete, una questione storiografica (Mauro Lucco)	xx
4. Pedro Berruguete, verifiche analitiche	xx

### Parte terza - ESEMPI DI ANALISI INTEGRATE.

LA PALA DI SAN ZENO DI ANDREA MANTEGNA

1. Il disegno di Andrea Mantegna nella pala di San Zeno    xx
2. Pigmenti e tecnica pittorica della pala di San Zeno  
(in collaborazione con Letizia Bonizzoni)    xx
3. La preparazione delle tavole (Silvia Bruni,  
Vittoria Guglielmi)    xx

Appendice

1. La banca dati on line di riflettografia e analisi non invasive  
della Scuola Normale Superiore (Andrea Ficini)    xx
2. Elementi di fisica e chimica    xx
3. Glossario dei termini tecnico-scientifici    xx

Indice degli artisti e delle opere    xx

*A Daria e Draupadi*





# Premessa

Massimo Ferretti

---

Questo volume fa da consuntivo (parziale, non certo magro) del lavoro svolto da un gruppo di ricerca per le analisi non invasive dei dipinti formato in origine da docenti del Dipartimento delle arti visive di Bologna e del Laboratorio di Fisica Applicata della «Statale» di Milano. In seguito, fra il trasferimento di un componente e l'inizio di carriera di un altro, l'articolazione geografica del gruppo si è allargata: prima alla Scuola Normale (in particolare al Laboratorio di arti visive, con cui ha spesso collaborato il Fotografico), poi alle sedi di Ferrara e Bergamo. Quando si trattò di fissare una strategia in vista della richiesta da rivolgere al Ministero (la ricerca si è retta infatti su un PRIN), fu concordato che la parte pisana sarebbe stata principalmente quella di organizzare l'archiviazione automatica dei dati raccolti, con immissione in rete, e di curare gli aspetti più tradizionalmente editoriali. Anche il convegno tenuto a Pisa nel maggio 2006 è il primo di una serie di appuntamenti che si spera di organizzare nelle diverse sedi del gruppo di studio sulla riflettografia.

Dell'archivio on line si parla in questo volume, ma sarà il caso di accennare qualcosa fin dalla premessa: servirà a dire in breve con quali intenti ci siamo mossi. Come qualsiasi altro documento, ogni riflettogramma tanto più c'informerà quanto più saremo in grado di metterlo in relazione con altri. L'affidabilità delle nostre deduzioni dipende dalla consistenza della serie in cui tale riflettogramma s'inserisce. L'archivio automatizzato serve dunque a tale allargamento e, si spera, al più rapido scambio dei dati. In realtà, per noi storici dell'arte (ma non solo per noi), questa regola di confronto è vecchissima, è quella di sempre: si chiama paragone. Il museo, prima; l'archivio fotografico poi; l'automazione oggi, sono le tappe attraverso le quali si è sviluppata e potrà continuare a svilupparsi una disciplina fondata sulla diretta conoscenza di manufatti assai particolari e privilegiatamente rivolta alla loro salvaguardia. «Il paragone è il solo mezzo nelle cose sensibili che possa servire a dare un chiaro giudizio», scriveva più di due secoli fa Giuseppe Bencivenni Pelli

(dobbiamo a Miriam Fileti e Bruna Tomasello se questa e tante altre sue pagine si leggono stampate).

L'affermazione dell'antiquario-capo della Galleria fiorentina (ma anche georgofilo e altro ancora) è buona per i fisici e gli storici dell'arte che oggi lavorano assieme, ma viene da un secolo che non si sarebbe neppure posto il problema delle due culture, perché, come è stato detto, «avrebbe significato non averne nessuna». Sembra invece ingenuo (ovvero opportunisticamente, cinicamente accademico) pensare che oggi si possa fondare una disciplina dei beni culturali intesa come sapere unitario, magari incarnato nella stessa persona. Chiunque abbia fatto un po' di esperienza in questo ambito diversificato, sa che tutto quello che ruota attorno alla concretezza delle testimonianze culturali (dall'indagine tecnica, come in questo caso, alle istituzionali funzioni della tutela e dell'organizzazione museale) richiede competenze che non si assommano, ma che in primo luogo debbono saper dialogare con altre.

I due principali responsabili di questo libro hanno provenienze diverse: fisico uno, storico dell'arte l'altro; ma si sono messi a lavorare gomito a gomito, sia nel corso delle campagne di analisi e in fase d'interpretazione dei dati, sia nell'allestimento del volume. Un volume dove si sovrappongono e spesso si integrano due piani della comunicazione scientifica: quello dell'esposizione sistematica («istituzioni», si sarebbe scritto su un vecchio frontespizio) e quello che dà conto dei risultati di ricerche direttamente svolte. È parso che il riferimento alle esperienze condotte non fosse solo il modo più concreto d'introdurre a questo ambito di studi, ma anche, per il lettore, un utile aggancio a quanto si può e ancor più si potrà andare a cercare in futuro nell'archivio automatizzato pisano.

In aggiunta ai ringraziamenti fatti dagli autori, ce ne sono altri che riguardano in modo particolare la fase conclusiva del libro. Sono per Daniela Lalli e M. Vittoria Benelli, per Andrea Ficini e Mattia Patti. In realtà, i primi due nomi sottintendono quelli di altre persone, che lavorano nell'Ufficio Ricerca e nell'Ufficio Pubblicazioni della Normale. Senza la buona volontà e il buon senso di tutti loro questo libro non ce l'avrebbe mai fatta ad uscire, grosso com'è, dall'imbuto che all'ultimo momento si era stretto fra scadenza del finanziamento ministeriale, pratiche amministrative, esigenze di un lavoro editoriale paziente.

# Introduzione

---

Un manuale sulle analisi scientifiche pensato congiuntamente da un fisico e uno storico dell'arte: è l'intenzione di questo volume. I testi, con il relativo corredo iconografico, intendono sviluppare un percorso tra le tecniche non invasive maggiormente adoperate per la documentazione dello stato di un'opera pittorica, quale ne sia il supporto, sottolineando nel loro complesso l'importanza che attribuiamo alle analisi conoscitive non necessariamente vincolate alla contingenza della conservazione.

Un libro indirizzato a restauratori e conservatori di musei che con la diagnostica – specie non invasiva – sono sempre più chiamati a confrontarsi, e agli storici dell'arte, che possono trarre dalle analisi elementi utili a definire l'operato di un artista e della sua bottega, se non un aiuto per una lettura più approfondita dell'opera.

Diciamolo con chiarezza e a onta di ogni trionfalismo: le analisi scientifiche non sempre offrono dati importanti per la tutela dell'opera e ancor meno informazioni preziose per la storia dell'arte. Sovente sono d'ausilio nel precisare dubbi o nel formulare meglio domande. Talora, invece, donano informazioni inattese e di grande rilievo anche per lo storico, aiutando a precisare la paternità di un'opera o di sue parti. Una sana via media tra gli ostracismi preconcepiuti contro le analisi e, per converso, il loro uso smodato e non metodologicamente corretto, crediamo sia il modo migliore di avvicinarle. Gli esami scientifici servono nella misura in cui l'occhio dell'esperto non viene sostituito, bensì affiancato, da essi, presupponendo un dialogo di competenze e culture.

Il libro è suddiviso in tre sezioni e un'appendice.

La prima sezione illustra le principali tecniche non invasive: definita la metodologia e forniti gli opportuni, minimi, inquadramenti scientifici, se ne indica l'utilità per la diagnostica, garantendo i principali strumenti di lettura. La conoscenza dei principi fisici e del funzionamento di massima delle apparecchiature su cui ciascun metodo si basa

consente di trarre dai dati il maggior numero di informazioni, evitando la formulazione di tesi inconsistenti o errori di lettura.

La seconda parte del volume presenta significativi esempi applicativi delle metodologie analitiche studiate, affrontando opere di scuola veneta e spagnola del Rinascimento dal punto di vista di due maestri di prima grandezza, Pedro Berruguete e Giovanni Bellini. L'intento è quello di mostrare come le analisi possano acquisire un valore specifico per gli storici dell'arte. In questo senso il libro è volutamente sbilanciato a favore della riflettografia infrarossa, proprio in quanto tecnica particolarmente utile al lavoro dello storico quando dedicata allo studio di vasti *corpus* di opere.

L'ultima sezione è dedicata alla presentazione di un *case study*, la pala di San Zeno di Andrea Mantegna, studiata con un metodo operativo che prevede l'uso congiunto di più metodologie analitiche – le cosiddette analisi integrate – a restituire informazioni sui materiali e le tecniche esecutive senza ricorrere a prelievi.

In appendice, oltre al testo di Andrea Ficini che illustra la strutturazione della banca dati on line di riflettografia e analisi non invasive della Scuola Normale Superiore, si è ritenuto utile inserire un glossario di parte della terminologia tecnico-scientifica utilizzata e alcune fondamentali nozioni di chimica e fisica. Da queste ultime non crediamo si possa prescindere per una corretta comprensione dei processi coinvolti nelle analisi, tanto che la loro lettura è preferibile diventi introduttiva per chi sia privo delle conoscenze scientifiche di base.

Questo libro è il risultato di un lavoro principiato nel 1998 dalla cattedra di Storia dell'Arte Medievale, oggi Moderna – retta da Mauro Lucco – del Dipartimento delle Arti Visive dell'Università degli Studi di Bologna: grazie al sostegno economico del Ministero per l'Università e la Ricerca scientifica e tecnologica si avviò un progetto finalizzato alla creazione di un archivio informatico di riflettografie, inizialmente orientato allo studio di Giovanni Bellini e i belliniani ma tendente nella sua globalità ad analizzare la situazione della pittura in Nord Italia tra il 1450 e il 1530. Lo scopo principale era di giungere a una sistematica e capillare conoscenza dell'utilizzo del disegno sottostante da parte degli artisti veneti e padani ma, in corso d'opera, ci si rese conto dei limiti della strumentazione e della necessità di attivare una sinergia con i colleghi fisici. Fu così che nel 2001 l'Istituto di Fisica Generale Applicata dell'Università degli Studi di Milano, e nel 2003 il Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Ferrara, si aggregarono al progetto arrivando a costituire un gruppo di lavoro

in grado di impiegare un ampio spettro di analisi non invasive per l'esame delle opere d'arte considerate. La messe di materiali raccolti, e il loro interesse, unitamente al desiderio di sviluppare maggiormente la conoscenza di queste indagini da parte di un più ampio pubblico, ha portato la cattedra di Storia dell'Arte della Scuola Normale Superiore di Pisa, nelle vesti di Massimo Ferretti, che partecipava al progetto fin dai tempi bolognesi, a predisporre un archivio fruibile in rete ove periodicamente inserire gli esiti delle analisi.

È sempre difficile ringraziare tutti coloro che lo meritano, si rischia una lunga serie di nominativi messi in fila in mero elenco declamatorio. Ma un lavoro come quello svolto in questi anni non sarebbe stato possibile senza la costante collaborazione del personale delle Soprintendenze italiane e dei direttori e conservatori, i collezionisti e restauratori che hanno agevolato e favorito in ogni modo l'effettuazione delle indagini. Senza il loro fondamentale contributo – anche a livello scientifico per i continui e proficui scambi di idee, le informazioni, discussioni, indicazioni – il progetto che stiamo portando avanti non solo non avrebbe mai visto la luce, ma difficilmente potrà giungere a uno dei suoi precipui obiettivi: fornire ai Musei e alle Istituzioni di tutela del patrimonio storico artistico una costante collaborazione alla ricerca e all'approfondimento dei fondi conservati, unitamente a saldi punti di riferimento scientifici in un ambito tecnologico in continuo sviluppo.

Nella certezza di dimenticare qualcuno, è comunque per noi necessaria una tabula gratulatoria delle persone senza il cui aiuto, a diverso titolo, ben poche pagine di questo volume avrebbero potuto essere scritte:

Vincenzo Abbate, Giovanni Alliata, Alexandra Andresen, Luisa Arrigoni, Maria Elisa Avagnina, Simone Baiocco, Davide Banzato, Gioacchino Barbera, Giuseppe Basile, Laura Basso, Ugo Bazzotti, Soren Bernsted, Virginia Bertone, Margaret Binotto, Henrik Bjerre, Caterina Bon Valsassina, David Alan Brown, Barbara Bernardini, Paolo Biscottini, Annalisa Bistrot, Letizia Bonizzoni, Lara Boselli, Marina Botteri, Rino A. Breoni, Silvia Bruni, Luca Caburlotto, Danilo Caffarata, Caterina Cardona, Andrea Carini, Dawson W. Carr, Paolo Casadio, Franco Casali, Alessandra Cason, Francesca Castellani, Alberto Castoldi, Serenella Castri, Alessandro Cecchi, Matteo Ceriana, Ezio Chini, Keith Christiansen, Dario Cimorelli, Fabrizio Crespi, Enrico Maria Dal Pozzolo, Andrea de Marchi, Matilde de Marinis, Alberta de Nicolò Salmazo, Alessia Devitini,

Maila Dezuanni, Andrea Di Lorenzo, Aurora di Mauro, Attilia Dorigato, Giuliana Ericani, Marzia Faietti, Paolo Faina, Sylvia Ferino Pagden, Andrea Ficini, Davide Fignon, Umberto Fornasari, Elisabetta Francescutti, Fabio Frezzato, Lavinia Galli, Maria Clelia Galassi, Michael Gallagher, Marco Gargano, Davide Gasparotto, Vincenzo Gheroldi, Walter Giacometti, Bruna Gianfrancesco Catapano, Rafael Martínez González, Mina Gregori, Carolina Guabello, Sergio Guarino, Sergio Gurrieri Lauria, Andreas Henning, Peter Humfrey, Cinzia Lacchia, Giuseppe Laquale, Letizia Lodi, Nicola Ludwig, Fabrizio Magani, Pier Andrea Mandò, Eugenio Manzato, Paola Marini, Adriano Mariuz †, Andrea Marmorì, Marco Martini, Mario Marubbi, Stefania Mason, Laura Mattioli Rossi, Gianni Mazzoni, Monica Molteni, Giovanni Morale, Andrea Nante, Antonio Natali, Marco Navoni, Nils Ohrt, Loredana Olivato, Francesca R. Oppedisano, Enrica Pagella, Antonio Paolucci, Mattia Patti, Giuseppina e Teresa Perusini de Pace, Ferruccio Petrucci, Mari Pietrogiovanna, Ennio Pouchard, Luciana Prati, Lionello Puppi, Thierry Radelet, Gianfranco Ravasi, Veronica Redaelli, Paola Refice, Raffaella Resch, Salvatore Rizzo, Giuseppe Roi, Silvia Romagnoli, Antonio Romagnolo, Giandomenico Romanelli, Giovanni Romano, Francesca Rossi, Francesco Rossi, Giovanni Rossi, Antonio Sgamellotti, Giovanni Sassu, Christoph Schmidt, Aurora Scotti, Maurizio Seracini, Salvatore Settis, Pilar Silva Maroto, Mirella Simonetti †, Tobias Sorensen, Tulliola Sparagni, Paolo Spezzani, Nara Stefanelli, Anchise Tempestini, Dominique Thiébaud, Debora Tosato, Giovanni Valagussa, Ennio Valente †, Roger Van Schoute, Grazia Vazzoler, Hélène Verougstraete, Isabella Villafranca Soissons, Fabrizio Vona, Jorgen Wadum, Stefan Weppelmann, Aidan Weston Lewis.

Gianluca Poldi desidera ringraziare particolarmente Anna Galli, Pierluigi De Vecchi, i suoi studenti della Scuola di Specializzazione in Storia dell'Arte dell'Università degli Studi di Milano per i preziosi confronti. E, sopra tutti, Renata e Gianfranco Poldi, alla cui memoria questo testo anche dedica.

Giovanni C.F. Villa rivolge la più profonda gratitudine alla Fondazione di Studi di Storia dell'Arte "Roberto Longhi" di Firenze e alla Fondazione "Giuseppe Roi" di Vicenza che per anni l'hanno ospitato consentendogli di portare avanti questi studi.

Serena Brovelli è stata insostituibile e indispensabile apporto per grafica e impaginazione; Simone Caglio per la realizzazione degli schemi e per le proficue osservazioni.

Grazie, infine, a Massimo Ferretti, Mauro Lucco e Mario Milazzo, che da sempre seguono i nostri lavori, per il tempo e le energie che ci hanno dedicato negli anni.

Rimarrebbe burocraticamente il compito di separare i contributi del fisico – Gianluca Poldi – e dello storico dell'arte – Giovanni C.F. Villa – alla comune impresa.

Senza rammarico per lo spregio alle convenzioni, ci asteniamo dal farlo.

Avendo condiviso quotidianamente, nell'ultimo lustro, campagne di analisi e studio, la stesura dei testi è necessariamente solo esito finale di un lavoro e un pensiero intimamente condivisi.

Dunque, inscindibili.





## Parte prima

---

### METODOLOGIE ANALITICHE

1. non invasive  
per immagine

2. spettroscopiche  
non invasive



# Introduzione alle metodologie di analisi e loro classificazione

---

È possibile operare una classificazione delle metodologie d'analisi<sup>1</sup> dedicate allo studio di opere di interesse storico-artistico-culturale in molti modi, ad esempio tenendo conto del processo fisico-chimico sulla base del quale operano, delle informazioni che forniscono, della tipologia di opere che permettono di studiare.

A monte di ciascuna classificazione però, resta fondamentale tener conto del completo rispetto del bene in esame, così da non indurvi, quando possibile, alcun tipo di alterazione. In tal senso le metodologie fisico-chimiche di indagine possono essere raggruppate preliminarmente in due classi: le tecniche invasive e le tecniche non invasive.

## *Analisi invasive, distruttive e non invasive: terminologia ed esempi*

Per **metodi invasivi**, o **analisi invasive**, si intendono quelli che alterano in qualche modo l'opera o una sua parte in quanto comportano un prelievo, fosse pure assai modesto, di materiale, piuttosto che una variazione nella sua struttura chimica o fisica, come la realizzazione di una cavità per ispezioni interne, l'introduzione di materiali estranei, la rottura di legami chimici e la produzione di molecole differenti da quelle originali. Tipiche analisi invasive sono quelle che studiano microprelievi.

Ulteriormente, le metodologie invasive possono essere o meno **distruttive del campione**, dove distruttive si riferisce al fatto che il campione prelevato dall'opera non si conserva identico prima e dopo l'analisi, in genere perché la procedura analitica prevede la sua polverizzazione piuttosto che soluzione o vaporizzazione, così che il cam-

---

<sup>1</sup> Adoperiamo il termine metodologie, tecniche o metodi analitici o diagnostici come sinonimi. Non ci pare infatti opportuna in tale contesto una più raffinata distinzione terminologica. Quando per metodo si intenda, invece, il *modus operandi* risulterà evidente dal contesto.

pione non possa più essere impiegato per altre analisi, talvolta neppure per ripetere la medesima.

Esempi di analisi invasive, perché operanti su prelievi ma non necessariamente distruttive sono la microscopia ottica su sezioni (OM), quella elettronica a scansione (SEM, *Scanning Electron Microscopy*, ESEM) o in trasmissione (TEM, *Transmission Electron Microscopy*).

Invasivi e in genere distruttivi sono, ad esempio, gli *spot test*, in cui si producono sul campione reazioni chimiche dirette (con reagenti) o indirette (per riscaldamento) con sviluppo di gas, formazione di precipitati o formazione di composti colorati (è il caso dei test istochimici) ai fini dell'individuazione qualitativa materiali organici e inorganici, tra cui prodotti di degrado. Gli *spot test* istochimici sono però solo parzialmente distruttivi, nella misura in cui per poter ristudiare il materiale del prelievo è necessario, per quanto non sempre possibile, assottigliare il campione eliminando gli strati superficiali oggetto del trattamento. Distruttive sono la diffrazione X, che offre informazioni sulla struttura cristallina, quando richiede la polverizzazione del campione, e la TXRF (trattata nel capitolo *Altre tecniche spettroscopiche*), nelle quali il campione polverizzato può comunque essere ristudiato. Completamente distruttive sono le cosiddette tecniche di separazione, ossia le cromatografie, nelle quali il campione viene studiato previa separazione dei diversi composti chimici, come avviene per la gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS, *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy*), tecnica assai potente nell'individuare le sostanze organiche presenti in un campione, quali coloranti di origine animale o vegetale e leganti. Completamente distruttive sono parimenti le spettroscopie atomiche in assorbimento (AAS, ossia *Atomic Absorption Spectroscopy*) ed emissione (AES, ossia *Atomic Emission Spectroscopy*, e la sua variante ICP, *Inductively Coupled Plasma*), che necessitano il campione venga portato ad alta temperatura e atomizzato. Hanno tali spettroscopie atomiche il vantaggio, non trascurabile per alcuni specifici scopi applicativi ma non in genere richiesto per l'analisi delle policromie, di consentire la determinazione di elementi in concentrazioni dell'ordine delle parti per miliardo (ppb).

Analisi micro-distruttive del campione, talora anche dette micro-invasive, sono quelle in cui l'oggetto di misura viene poco alterato, asportando una esigua quantità di materiale. Ad esempio praticando cavità dell'ordine delle centinaia di micron, come nelle tecniche di ablazione laser definite nel complesso LIP (*Laser Induced Plasma*), in cui un fascio laser ad alta potenza fortemente collimato pratica un microforo mentre la materia del punto di misura passa allo stato gassoso

e viene studiata mediante varie possibili spettrometrie atomiche che permettono l'analisi elementare con altissima precisione – LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), LA-ICP-AAS, LA-ICP-AES, LEAFS (spettroscopia di fluorescenza atomica laser indotta) – o mediante spettrometrie di massa – come nella LIP-MS o nella LA-ICP-MS (*Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*).

Nel caso della LIBS il materiale consumato durante una analisi è minimo, inferiore al milligrammo – tra i 20 e i 200 nanogrammi per un cratere tipico di circa 1-10 micron di profondità e di 100 micron di larghezza – e il danno alla superficie è praticamente invisibile a occhio nudo.

Per **metodi non invasivi** (n.i.), al contrario, intendiamo quelli in cui non si induce alcuna alterazione nell'oggetto dell'analisi, quale ne sia la dimensione. L'analisi di tipo non invasivo può naturalmente, a seconda delle proprie caratteristiche d'impiego, essere adoperata per misure su frammenti e su prelievi, garantendo la non distruzione degli stessi. Un metodo non invasivo è ovviamente anche non distruttivo.

È evidente che una metodologia diagnostica pur non invasiva diventa di fatto un'analisi invasiva se eseguita su prelievi, nella misura in cui l'opera d'arte non è stata rigorosamente preservata nella sua integrità, come nel caso di alcuni tipi di microscopie ottiche, elettroniche o spettroscopiche (Raman, FTIR, XRF) altrimenti non in sé invasive.

Poiché ancora una discreta confusione terminologica regna in questo ambito, a giudicare dalle pubblicazioni anche su autorevoli riviste specializzate, è sempre consigliata una attenta lettura dei testi per capire se una metodologia non distruttiva viene adoperata in modalità invasiva, ad esempio su prelievi. Va chiarito, onde evitare spiacevoli equivoci, che in letteratura scientifica per *non destructive (n.d.) analyses* non si intendono le analisi non invasive, bensì quelle che non distruggono né alterano il campione frutto del prelievo, così che resti possibile effettuare altre misure sullo stesso. Possono quindi essere n.d. sia le analisi di superficie che di prelievi. In testi di lingua inglese, quando si sia fatto uso di metodi non invasivi raramente è scritto “non invasive analyses”, mentre in genere, qualora non emerga dal contesto, viene specificato che si tratta “non destructive analyses” eseguite con strumentazione portatile (“portable instruments”), il che garantisce si tratti di analisi non su prelievi. Per evitare ulteriori confusioni l'uso, tanto frequente in italiano, del termine analisi non distruttive come sinonimo di analisi non invasive, andrebbe evitato, e invece precisato quando si stia intendendo che le analisi sono non distruttive del campione.

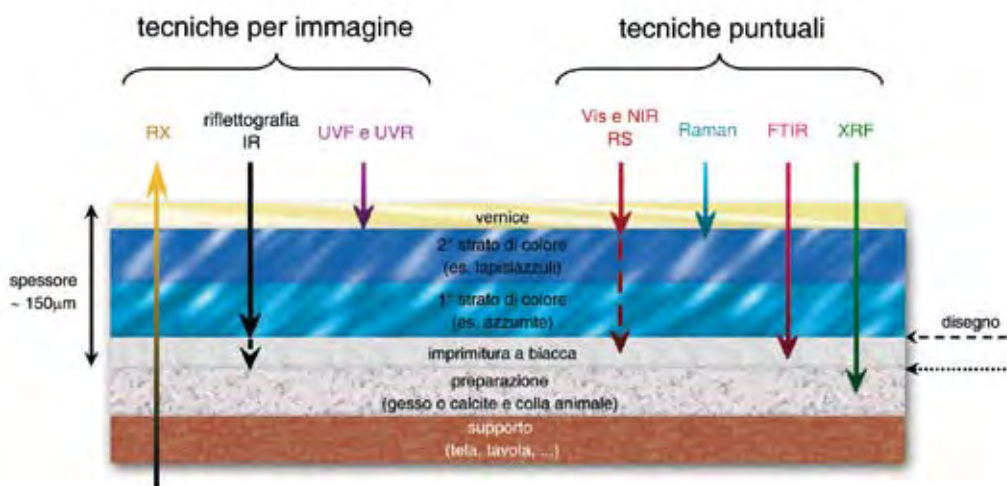
## *Non invasivo, perché*

Per quanto la conservazione e la conoscenza di un'opera, soprattutto quando sia in pericolo la sua stessa sopravvivenza, possa prevedere a scopo di studio l'asportazione di parte della materia che la costituisce, è evidente che quando vi sia modo di trarre analoghe e altrettanto valide informazioni mediante metodi completamente non invasivi, è opportuno ricorrere a questi. Nel caso poi la finalità sia uno studio non necessariamente legato alla conservazione e al restauro dell'opera, ma limitato alla comprensione della tecnica pittorica dell'artista, della genesi del lavoro, all'autenticazione, le analisi invasive ci paiono poco giustificabili, sia pure quelle microinvasive che necessitino prelievi piccoli, ma in genere tutt'altro che invisibili. Si tenga conto che la cavità operata sull'opera a seguito di prelievi per studi stratigrafici non è quasi mai inferiore a  $1 \text{ mm}^2$ , anzi di norma superiore, dal momento che è quasi impossibile estrarre un campione cilindrico – che arrivi fino a comprendere parte della preparazione – da strutture rigide e quasi vetrificate come gli strati pittorici delle tavole, più tipico estrarre un campione irregolarmente conico che poi può essere opportunamente sezionato, inglobato in resina e studiato.

Notoriamente le analisi eseguite su microprelievi garantiscono tuttavia informazioni più ricche rispetto a quelle desumibili da analisi spettroscopiche o microscopiche non invasive, eppure è l'uso congiunto di più metodi invasivi e non, applicati senza inutili ridondanze, a fornire la più vasta gamma di dati significativi riducendo al minimo il numero dei campioni prelevati, secondo una accorta scelta delle zone di prelievo. Le tecniche non invasive, infatti, consentono di estendere a più zone dell'opera i risultati ottenuti in un numero limitato di punti di campionamento, garantendo così un'alta rappresentatività e affidabilità delle informazioni ottenute.

## *Scegliere le analisi*

Ai soli metodi per l'esame dei materiali appartengono un centinaio di metodologie analitiche basate su spettroscopie a diverse lunghezze d'onda, sull'impiego di radiazioni o di particelle, piuttosto che di metodi gravimetrici o elettrici, basati su effetti particolari dell'interazione con la materia (come effetto Auger, effetto fotoelettrico, effetti di campo, diffrazione, diffusione a diversi angoli). Una gran parte di queste risulta di tipo invasivo o comunque non appare applicabile in

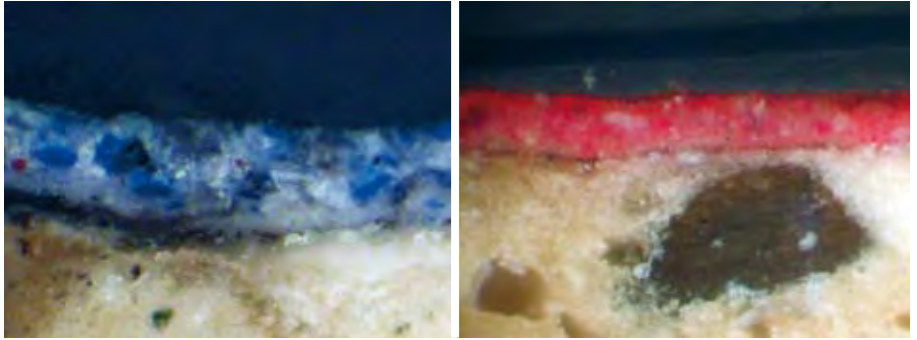


1. Rappresentazione schematica di una sezione stratigrafica della pellicola pittorica con indicate le profondità di analisi delle diverse tecniche.

situ, molte sono varianti di tecniche più note, alcune non trovano per ora applicazioni particolarmente interessanti nell'ambito vasto dell'archeometria. È chiaro quindi che districarsi nell'universo delle analisi può essere operazione tutt'altro che semplice.

La scelta del metodo di analisi dipende sempre, a meno di altri vincoli (costi, tempi, disponibilità), dal tipo di informazioni che si vogliono ottenere, dalla loro efficacia nella documentazione dello stato conservativo o nell'identificazione delle sostanze costituenti l'oggetto e dei metodi esecutivi e, per le analisi invasive, dalla quantità di campione che si deve analizzare. I dati forniti dalle analisi vanno sottoposti allo studio accurato di storici dell'arte e conservatori in stretta collaborazione con i tecnici del ramo scientifico, che queste analisi realizzano conoscendone i limiti e le possibilità. Come è dimostrato, sia l'autenticazione che l'attribuzione di un'opera possono ricevere dalle analisi aiuti importanti, eventualmente smentite e, in rari casi, conferme. La scienza non si sostituisce al lavoro dello storico ma lo integra, talvolta suscitando maggiori, ma più mirate, domande.

La scelta stessa delle metodologie da impiegare su ogni singola opera va accuratamente discussa, coordinata e programmata tra storici conservatori e scienziati, così da valutare quali siano le più appropriate, inoltre quali e quanti dati possano trarsi con il minore dispendio di energie e risorse, anche economiche.



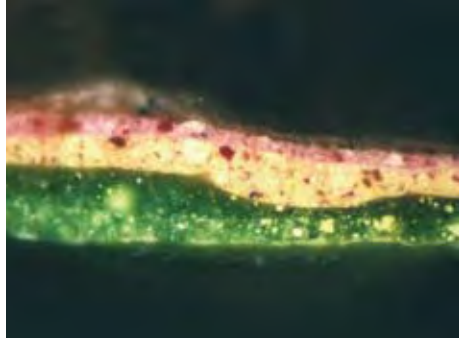
2. Sezione microstratigrafica al microscopio ottico di una policromia in cui si distinguono (dal basso): una preparazione costituita da gesso, terre (ocre rosse con impurezze feldspatiche) e colla animale; uno strato discontinuo relativo alla linea del disegno (carbonioso); una stesura di azzurro oltremare e biacca (spessa 30-50  $\mu\text{m}$ ).
3. Il campione in sezione microstratigrafica mostra quattro strati (dal basso): preparazione a gesso, terre e colla animale; tracce della linea del disegno (carbonioso); stesura pittorica rossa costituita da vermiglione e biacca (15-50  $\mu\text{m}$  di spessore); infine una sottilissima stesura di vernice pigmentata.

Come risulterà evidente dagli esempi proposti in seguito, grande importanza riveste la complementarietà delle analisi, ossia la possibilità di ottenere risultati complementari tra diversi metodi analitici, così da caratterizzare l'opera con maggiore ampiezza e cura, evitando il più possibile sovrapposizioni e ridondanze, a meno che servano come verifica dei limiti di una metodologia. Ad esempio, tecniche d'immagine come riflettografia, radiografia e analisi ultraviolette risultano complementari, offrendo raramente le medesime informazioni: per tale ragione solo il loro uso integrato favorisce, insieme alle riprese fotografiche, una lettura particolarmente ricca dell'opera in esame.

### *Analisi integrate*

L'impiego congiunto di più metodi di analisi con lo scopo di trarre una messe di informazioni sull'opera esaminata va sotto il nome di analisi integrate, ossia che vanno a integrarsi e restituire dati più certi e ampi. Nel caso delle analisi di tipo non invasivo un uso oculato di più tecniche può arrivare, nel caso di sequenze stratigrafie semplici, a scin-





4. La sezione mostra tracce della preparazione a gesso e colla, una prima stesura a resinato di rame, biacca e giallo di piombo stagno; una seconda di analoga composizione ma traslucida, applicata a velatura; una stesura a biacca, lacca rossa e giallo di piombo stagno; quindi una stesura a biacca e lacca rossa (tutte stesure spesse 25  $\mu\text{m}$  circa); in finitura si legge una vernice pigmentata con ocre, lacca rossa e nero di carbone (5  $\mu\text{m}$ ).

dere le informazioni relative agli strati superficiali da quelli profondi, e fornire quindi una plausibile ricostruzione stratigrafica (si vedano sia i capitoli relativi alle metodologie spettroscopiche sia la sezione dedicata a uno studio con diverse tecniche integrate della Pala di San Zeno di Andrea Mantegna).

Nella [fig.1] si propone uno schema della profondità massima di analisi limitandosi alle metodologie più significative tra quelle trattate, riferite al caso di un dipinto su tavola o tela in una successione stratigrafica tipica del Medioevo fino almeno al Quattrocento. In tale caso la presenza di lapislazzuli nello strato esterno viene facilmente segnalata dalle analisi in riflettanza diffusa nel visibile (vis-RS), che legge solo i pigmenti della superficie, mentre dell'azzurrite è individuato il rame grazie alle misure XRF, che danno informazioni sugli elementi fino alla preparazione, di cui possono leggere il calcio e, se si tratta di gesso, anche lo zolfo. Le misure FTIR in riflessione consentono di leggere gli assorbimenti del lapislazzuli di cui riconoscono i silicati, della sottostante azzurrite (carbonato basico di rame) e in vari casi anche di riconoscere il legante adoperato, ma non possono chiarire se i due azzurri siano mescolati o invece sovrapposti. Il Raman potrebbe leggere la presenza in superficie, altrimenti non individuabile senza prelievi, di particelle di nero di carbone eventualmente adoperato per

scurire il tono del lapislazzuli. La conoscenza dei limiti di ciascuna metodologia permette di scegliere quella più adeguata agli scopi. Con il trascorrere dalle stratigrafie relativamente semplici, mono e bistrato, del XV secolo [fig.2, 3] a quelle più spesse e ricche del XVI [fig.4], con ben cinque strati di colore sopra la preparazione, la ricostruzione stratigrafica si fa complessa e impossibile con analisi in situ, ma tentabile ad esempio con un XRF confocale che studi strato per strato, e in parte con analisi PIXE differenziale. Indispensabili diventano, in tale frangente, per ottenere risposte affidabili, i microprelievi da studiare anzitutto in sezioni lucide, prima al microscopio ottico e quindi al SEM e al micro-FTIR, quindi se occorre con altre tecniche.

### *Classificazione*

Dal punto di vista tassonomico, molteplici sono le classificazioni possibili delle metodologie diagnostiche, invece od oltre alla distinzione che riteniamo agli scopi conservativi preliminare tra analisi invasive/non invasive e distruttive/non distruttive del campione.

Le tecniche di esame possono essere utilmente suddivise, sulla base dell'ampiezza della zona esaminata, in **metodologie per immagine**, o di immagine (il termine è modellato sull'inglese *imaging techniques*), e **metodologie locali o puntuali**. Con le prime si intendono le diagnostiche su aree più o meno vaste che restituiscono di fatto un'immagine, vuoi immediatamente vuoi in seguito a scansione della superficie o del volume in esame e successive elaborazioni (sono metodi d'immagine la riflettografia infrarossa, la radiografia e tomografia, la fluorescenza UV, etc.), mentre i secondi riguardano le analisi riferite a porzioni decisamente ridotte dell'opera, dell'ordine di pochi millimetri quadrati o anche assai inferiori.

Le analisi puntuali sono in genere di tipo spettroscopico, in grado cioè di fornire informazioni legate alle lunghezze d'onda o alle energie della radiazione o delle particelle, a seconda delle tecniche specifiche, che raggiungono il rivelatore dello strumento (si veda l'appendice *Elementi di fisica e chimica*). Nelle **metodologie spettroscopiche** l'intensità del segnale raccolto è espressa quindi in funzione di lunghezza d'onda o energia, in modo da fornire informazioni circa i processi fisici che avvengono all'interno della zona esaminata e consentire di caratterizzarne, in genere, i materiali costituenti.

La classificazione preliminare tra analisi per immagine e analisi spettroscopiche è quella che, per praticità e chiarezza, adottiamo nei

capitoli seguenti. Per quanto esistano da un lato analisi d'immagine di tipo spettroscopico, come le analisi multispettrali (si vedano le *Tecniche di imaging multispettrale* nel capitolo *Altre tecniche per immagine*, oppure la *Spettroscopia dei tempi di vita di fluorescenza* in *Altre tecniche spettroscopiche*), dall'altro analisi spettroscopiche restituite tramite immagine, come le mappe di distribuzione elementare nelle scansioni EDXRF, il *mapping* FTIR o il Raman *imaging*.

Ulteriori suddivisioni riguardano la **banda spettrale impiegata**, ossia le regioni dello spettro elettromagnetico in cui avvengono i fenomeni che ciascuna metodologia sfrutta. Così è possibile distinguere analisi eseguite nel visibile, nell'ultravioletto, nella regione dei raggi X, oppure nell'infrarosso o nelle microonde, e più in dettaglio in specifici intervalli di lunghezza d'onda, energia o frequenza – come infrarosso vicino, medio, lontano – sede di particolari fenomeni che riguardano gli atomi o le molecole.

Le tecniche spettroscopiche, a seconda che offrano informazioni legate agli elementi chimici o alle molecole presenti nel punto di misura o nel campione, sono classificabili in **analisi elementari** (*elemental analyses*) o **analisi molecolari**. Appartengono alle prime le spettroscopie in assorbimento ed emissione atomica, l'ampia classe delle analisi in fluorescenza X (WDXRF, EDXRF, PIXE, ecc.), le analisi che sfruttano particelle (come l'RBS e la stessa PIXE) o radiazione gamma (come la PIGE), alle seconde il vasto insieme delle spettrometrie nell'ultravioletto, nel visibile e nell'infrarosso, la spettrometria Raman. Esistono anche, come sottoclasse delle prime, le analisi nucleari, che danno informazioni sugli atomi (elementi chimici, isotopi) attraverso l'interazione con i loro nuclei (come l'RBS).

L'identificazione di un pigmento può avvenire, ad esempio, sia sulla base di analisi molecolari, che leggono caratteristiche proprie della molecola eccitandone i modi rotazionali o vibrazionali o le transizioni elettroniche molecolari, piuttosto che sulla base degli atomi individuati che sono contenuti in essa. Ma può anche avvenire, mediante semplice osservazione della forma dei suoi grani e del loro colore, al microscopio ottico in luce visibile, UV e polarizzata, oppure grazie allo studio delle caratteristiche del suo reticolo cristallino mediante diffrattometria X (XRD, *X-Ray Diffraction*).

È naturalmente possibile indicare anche se la misura avviene in riflessione (come nelle tecniche cosiddette in riflettanza) o trasmissione, e la profondità di analisi, ossia lo spessore indagato dalle singole tecniche all'interno del materiale esaminato [fig.1].

In [tabella 1] si offre una proposta di classificazione delle principali metodologie analitiche non invasive e invasive adoperabili per l'analisi di opere pittoriche e grafiche.

Analisi non invasive	
<b>Metodi per immagine</b>	
> Metodi fotografici	> Radiografia e tomografia X (RX, TAC)
> Riflettografia IR (IRR)	> Autoradiografia per attivazione neutronica
> Infrarosso falso colore (IRC)	> Metodi per la misurazione della forma
> Termografia (IRT)	> Imaging multispettrale
> Analisi UV (UVF, UVR)	> Tele-colorimetria
<b>Metodi spettrometrici non invasivi</b>	
> Spettrometria in riflettanza UV-visibile-NIR (RS e FORS)	> Spettrometria Raman e FT-Raman
> Spettrometria X (EDXRF, PIXE, PIGE)	> Spettrometria infrarossa in riflettanza (RS-FTIR)
> Diffrazione di raggi X (XRD)	> Colorimetria
<b>Metodi di datazione</b>	
> Dendrocronologia	
<b>Microscopie</b>	
> Microscopia ottica in luce riflessa	> micro-FTIR, micro-XRF e micro-Raman mapping
Analisi invasive e microinvasive	
<b>Metodi spettrometrici invasivi</b>	
<i>Analisi elementari</i>	
> Analisi distruttive del campione (AAS, AES, ICP-OES, ICP-MS)	> Diffrazione di raggi X (XRD)
> Analisi micro-distruttive del campione (LIP: LA-ICP-MS, LIBS, ...)	<i>Analisi molecolari:</i>
> Analisi non distruttive del campione (EDXRF, WDXRF, PIXE, PIGE, SEM-EDX, ...)	> Spettroscopia UV-visibile-NIR
	> Spettroscopia infrarossa (IRS e FTIR)
	> Spettroscopia Raman e FT-Raman
	> Spettrometria di massa (MS)
<b>Metodi di separazione (cromatografie)</b>	
> Gascromatografia (GC)	> Tecniche associate GC-MS, GC-FTIR
> Cromatografia liquida e HPLC	
<b>Saggi microanalitici chimici (spot test)</b>	
<b>Microscopie</b>	
> Microscopia ottica su campioni in luce visibile, polarizzata, UV	> Microscopia elettronica (TEM e SEM/ESEM)
<b>Metodi di datazione</b>	
> Dendrocronologia	> Rapporti isotopici del piombo
> Carbonio 14	

Tabella 1. Proposta di classificazione delle metodologie analitiche adoperabili per lo studio di dipinti.

Una ulteriore interessante classificazione può riguardare la possibilità di avvalersi di strumentazione portatile per eseguire le misure, così da svolgere le analisi sul campo, in situ; si veda in proposito la [tabella 2], relativa alle analisi non invasive. La portabilità della strumentazione

dipende in genere dai suoi ingombri, e non significa che possa venire trasportata necessariamente in una comoda valigetta, bensì talvolta nel bagagliaio di un'automobile.

Analisi non invasive			
	Analisi per immagine	Analisi puntuali	Strumentazione portatile
Tecniche fotografiche	x		x
Fluorescenza UV	x		x
Riflessione UV	x		x
UV falso colore	x		x
Riflettografia	x		x
Infrarosso in falso colore	x		x
Radiografia e tomografia	x		x
Autoradiografia	x		
Profilometria	x		x
Scanner a tempo di volo e a riga laser	x		x
Termografia	x		x
Risonanza magnetica nucleare	x		
Tecniche radar	x		x
Spettrometria in riflettanza UV-vis-NIR	x	x	x
Spettrometria in riflettanza FTIR		x	x
Spettrometria Raman		x	x
Spettrometria in fluorescenza UV	x	x	x
XRF		x	x
PIXE		x	
Colorimetria	x	x	x

Tabella 2. Classificazione delle più note metodologie analitiche adoperabili per lo studio di dipinti.

### *Lo studio dei leganti*

Un enorme interesse può rivestire, sia a scopi conservativi che per la migliore comprensione delle tecniche artistiche, la conoscenza, oltre che dei pigmenti impiegati e delle modalità esecutive e conservative dell'opera, dei leganti e delle altre sostanze organiche (resine, coloranti, consolidanti, ecc.) presenti negli strati pittorici o nei supporti. Si tratta di sostanze difficilmente riconoscibili in modalità non invasiva, ossia senza ricorrere a prelievi, tanto che a tutt'oggi una sola tecnica non invasiva è adatta allo scopo, la spettrometria infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) applicata mediante opportuni microscopi o fibre ottiche. La stessa FTIR, qui descritta in un capitolo dedicato,

risulta particolarmente efficace quando usata su sezioni lucide, così da poterne studiare strato per strato la composizione riconoscendo le classi di molecole organiche presenti. Al contrario, quando adoperata in maniera interamente non invasiva in riflessione, eventualmente in situ, non sono separabili le informazioni provenienti dai diversi strati e difficile può diventare l'interpretazione degli spettri.

Oltre a questa, le analisi in genere più efficaci per il riconoscimento delle sostanze organiche restano di tipo invasivo e distruttivo del campione, tra esse i metodi istochimici e i metodi di separazione.

Questi ultimi, di fatto costituiti dalle cromatografie, appaiono efficaci e accurati nell'esame di miscele complesse, a varie componenti (ad esempio olio di lino + olio di noce + resina + pigmento organico/lacca), venendo separate e autonomamente lette le molecole caratteristiche. Sono analisi che richiedono circa 10 mg di campione, basate sul principio per cui una fase stazionaria (cosiddetta fissa: solida o liquida a seconda del metodo) costituisce il supporto a una fase mobile (liquida o gas) che scorre a velocità diverse a seconda delle molecole (caratterizzate da masse diverse) che trasporta: grazie ai tempi diversi a cui avviene la fuoriuscita delle molecole si ottiene la loro separazione-differenziazione, quindi tramite il confronto con i tempi propri dei campioni di riferimento si perviene al loro riconoscimento. Si tratta di analisi qualitative e semiquantitative, a seconda del tipo di cromatografia, che permettono non solo di riconoscere le classi dei composti (oli, proteine, resine, cere, gomme) ma anche con buon dettaglio i composti stessi, ossia non solo individuano, ad esempio, la presenza di olio, ma anche il tipo di olio – di lino, noce, papavero – impiegato.

In [tabella 3] si indicano sinteticamente le sostanze organiche meglio individuabili con diversi tipi di analisi cromatografica.

Tipo di analisi cromatografica	Sostanze individuabili
1. Thin layer chromatography (TLC)	Sostanze organiche come oli, proteine, cere
2. Gas Chromatography (GC)	Leganti dei pigmenti inclusi oli, cere, resine a basso peso molecolare
2.1 Pyrolysis GC (PY-GC)	Polimeri ad alto peso molecolare, oli
2.2 GC-Mass Spectrometry (GC-MS)	Ammioacidi in leganti proteici, informazioni strutturali su materiali organici (resine, oli, proteine, polisaccaridi, coloranti, ecc.)
3. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)	Coloranti organici, tinture
3.1 HPLC-MS	Pigmenti organici di sintesi, resine naturali e sintetiche a basso peso molecolare

Tabella 3. Le sostanze meglio individuabili con diversi tipi di analisi cromatografica.

### *Sequenza delle analisi, analisi e restauri*

Stabilire una corretta sequenza nell'ordine di svolgimento delle analisi su di un'opera, permette di procedere riducendo tempi e costi.

È uso iniziare le analisi dell'opera con le metodologie d'immagine in modo da sfruttare le immagini diagnostiche – in specie riflettografia, radiografia e fluorescenza UV – per una selezione più accurata dei punti di misura delle analisi locali, sia invasive (prelievi) che non. Le considerazioni circa eventuali ridipinture, tipologia della pennellata, sovrapposizione di strati pittorici diversi, presenza o meno di tracciato sottostante, possono essere significative in relazione all'opportunità o meno di eseguire un campionamento in una zona piuttosto che in un'altra. Inoltre, le analisi d'immagine permettono sovente di estendere le informazioni ottenute dalle misure puntuali a zone più ampie purché caratterizzate da risposte analoghe.

In occasione di operazioni di restauro le analisi vanno premesse alla sverniciatura e pulitura dell'opera, e possono quindi utilmente accompagnare l'evolversi del restauro, fornendo via via informazioni utili al restauratore circa metodi esecutivi e materiali impiegati anche nei precedenti interventi. Proprio l'importanza della conservazione dell'opera prevede che stretto sia il dialogo tra le competenze dello scienziato, quelle del restauratore e del conservatore e anche, entro certi limiti, del pubblico. Particolarmente rilevante è che da parte sia di scientifici che di umanisti si arrivi a dare una lettura complessiva degli esiti delle analisi, mettendo a frutto tutte le possibili implicazioni. Non si dovrebbe infatti mai rinunciare a trarre dalle analisi il massimo della ricchezza delle informazioni che possono offrire e che può dare il loro utilizzo congiunto, a tutto vantaggio della conoscenza dell'opera e di concerto della sua ottimale conservazione.

### *Presentare una misura, leggere una misura*

Quando si esegue una misura, o diversamente quando se ne leggono e interpretano i risultati, è fondamentale tener conto di alcuni fattori:

- > i limiti propri di ciascuna metodologia diagnostica, dipendenti in genere dal principio fisico o fisico-chimico su cui si basa,
- > i limiti dello strumento e le sue caratteristiche tecniche,
- > i limiti dovuti al modo (metodo) con cui si sono svolte le operazioni di misura, come la geometria del sistema, ossia le distanze reciproche tra le parti della strumentazione e l'oggetto di analisi.

Poiché ogni misura è soggetta a errore e non esiste una misura esatta, bensì approssimazioni – come indicato nell'appendice *Elementi di fisica e chimica* – si deve considerare come per alcune analisi, soprattutto di tipo quantitativo in grado di offrire le concentrazioni degli atomi o molecole presenti nel campione, il dato sia affetto da errori che vanno conosciuti prima di poter procedere a confronti.

Specificata attenzione andrebbe poi sempre prestata alla ripetibilità e confrontabilità delle misure, e di conseguenza all'esatta descrizione delle strumentazioni e dei modi d'uso, onde poter verificare o confrontare i risultati anche a distanza di anni e con strumenti diversi. La presentazione dei risultati, quale che sia la tecnica d'analisi, viene infatti in genere corredata da una relazione con immagini, grafici e tabelle in cui si precisano le caratteristiche significative dello strumento, o quantomeno la sua marca e il modello.

Per essere rigorose in senso scientifico, quindi, le analisi dovrebbero essere presentate secondo alcuni criteri, quali:

- > dichiarazione della metodologia di indagine adoperata, chiarendo se sia non invasiva o invasiva, distruttiva o non distruttiva del campione;
- > descrizione della strumentazione impiegata, con le caratteristiche più importanti per rendere le misure correttamente riproducibili anche da altri gruppi di ricerca (ad esempio specificando, nel caso della riflettografia infrarossa, almeno il sistema di ripresa e il tipo di rivelatore);
- > descrizione del metodo adottato nell'effettuazione dell'analisi: le condizioni operative dello strumento ed eventualmente la geometria tenuta durante le misurazioni – le distanze e le reciproche posizioni tra apparecchi e opera (nel caso della radiografia indicando tensione applicata, tempo di esposizione e distanza tra sorgente X e manufatto) – le condizioni ambientali dell'analisi (nella termografia la conoscenza di temperatura e umidità ambientali); le modalità di preparazione del campione (ad esempio nelle analisi che richiedono prelievi, così da chiarirne la ripetibilità).

Che queste norme non siano rispettate può dipendere da vari fattori: dalla tipologia di pubblicazione, ossia dal pubblico per cui è pensata, alla scarsa disponibilità di spazio nella pubblicazione, dalla mancanza di normative (UNI, EN o ISO) per ogni tipo di analisi alla loro eccessiva complessità, fino al fatto che si riportino dati di altri, essi stessi privi di informazioni. È stata avvertita da più parti l'esigenza, infatti, di protocolli di massima per ogni analisi, se non altro per favorirne i confronti.



## Struttura dei capitoli seguenti

Nel volume sono trattate le metodologie diagnostiche al momento maggiormente utili per lo studio di opere pittoriche, considerando anche disegni, acquerelli e pitture su ogni genere di supporto. La struttura delle relative schede, almeno per le tecniche di cui si parla più diffusamente, è la seguente: a una sintetica introduzione, quasi una voce di glossario valida come definizione e indicazione dell'utilizzo principale della metodologia, segue, nel paragrafo intitolato principi fisici e metodo, la descrizione delle leggi fisiche, alleggerite della trattazione formulistico-matematica, quindi i cenni storici e le applicazioni più interessanti note dalla letteratura o eventualmente da noi proposte. Per metodo, precisiamo, si intendono le modalità con cui il principio fisico viene reso strumento d'analisi, ossia come la metodologia è utilizzata, se quindi in riflessione, o trasmissione, e con quali apparecchiature principali, accorgimenti tipici, ecc. L'esigenza non è quella di formare dei tecnici (altro sarebbe il peso della trattazione e, da parte nostra, differenti le competenze in varie delle diagnostiche trattate) ma fornire elementi utili alla corretta comprensione delle analisi e al loro confronto. La parte che riguarda i principi fisici e il metodo d'esecuzione delle indagini appare di particolare importanza a comprendere quali siano le ragioni per cui si ottengono o meno i risultati auspicati (la corretta identificazione del pigmento, ecc.): motivi intrinseci, dovuti cioè alle leggi fisiche, ed estrinseci, dovuti alla strumentazione o alle condizioni operative in generale, opera in esame compresa, che condizionano la metodologia analitica. Per non appesantire la trattazione dei principi fisici su cui si basano le metodologie considerate, si è preferito proporre le questioni più generali nel capitolo *Elementi di fisica e chimica* collocato nell'appendice, e in parte nel successivo *Glossario di alcuni termini scientifici*. Nel glossario, ad esempio, è chiarito il significato di vocaboli inerenti la radioattività impiegati nel capitolo dedicato all'*Autoradiografia per attivazione neutronica*.

Se nei paragrafi denominati *Cenni storici* si fa riferimento all'evoluzione della tecnica attraverso l'evoluzione della strumentazione e delle modalità d'impiego, fino a citare casi storicamente importanti, è nelle sezioni di *Applicazioni* che l'ambito d'impiego della metodologia dovrebbe apparire in tutta la sua ricchezza, anche attraverso la scelta di esempi ritenuti significativi e sufficientemente eterogenei. Nel caso specifico della riflettografia infrarossa, si è ritenuto opportuno estendere questa parte in un autonomo capitolo comprendente un ampio novero di esempi applicativi.

Una bibliografia ragionata delle metodologie diagnostiche, scorpondo i testi tecnico-scientifici da quelli che riportano solo misure o la loro interpretazione, è impresa ardua e superiore agli scopi di questa pubblicazione.

Ogni capitolo è dunque chiuso da una serie di riferimenti bibliografici scelti, utili a un primo orientamento, volutamente disomogenei per stile e tema (alcuni di taglio strettamente fisico-chimico, altri divulgativo, altri ancora storico-artistico), ma – crediamo – concorrenti a rendere ragione della ricchezza multiforme di ogni disciplina, e dal lato scientifico e da quello umanistico, che, ribadiamo, sono in questo campo strettamente connessi.

#### *Riferimenti bibliografici\**

- S.J. FLEMING, *Authenticity in art. The scientific detection of forgery*, London 1976.
- Aa.Vv., *Scientific methodologies applied to works of art. Proceedings of the Symposium*, Firenze 1984.
- Aa.Vv., *Identification of textile materials*, Manchester 1985.
- R.L. FELLER (a cura di), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, I, Washington 1985.
- AA.VV., *Scientific Examination of Easel Paintings*, in «PACT», 13, 1986.
- M. AITKEN, *Science-based dating in Archaeology*, London 1990.
- M. MATTEINI, A. MOLES, *Scienza e restauro. Metodi di indagine*, Firenze 1990.
- M. MATTEINI, A. MOLES, *La chimica del restauro. I materiali dell'arte pittorica*, Firenze 1991.
- C. LALLI, G. LANTERNA, *Il campionamento e il prelievo, fasi critiche per l'impostazione di una corretta campagna analitica*, in «Kermes», 14, 1992, 3-10; 15, 1992, 3-10; 16, 1993, 3-11.
- G. LANTERNA, *Il punto attuale sulle indagini dei leganti pittorici*, in «OPD Restauro», 5, 1993, 142-148.
- A. ROY (a cura di), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, II, Washington 1993.
- J. S. MILLS, R. WHITE, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Oxford 1994.

---

\* Oltre ai testi qui citati, si rimanda alle indicazioni generali su ciascuna metodologia riportati nelle bibliografie delle singole tecniche diagnostiche trattate.

- E. WEST FITZHUGH (a cura di), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, III, Washington 1997.
- S. VOLPIN, L. APOLLONIA, *Le analisi di laboratorio applicate ai beni artistici policromi*, Padova 1999.
- G. POLDI, L. BONIZZONI, N. LUDWIG, M. MILAZZO, *Stratigrafie senza prelievi mediante XRF e spettrometria in riflettanza*, in *Atti del III Congresso Nazionale di Archeometria* (Bressanone, Febbraio 2004), Bologna 2005, 289-302.
- K. JANSSEN, R. VAN GRIEKEN, *Non-destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Material*, Amsterdam-New York 2005.
- T.J.S. LEARNER, *Analysis of Modern Paints*, Los Angeles 2005.



## 1.1 Riflettografia in infrarosso

---

La riflettografia in infrarosso (IRR), anche semplicemente detta riflettografia infrarossa, riflettografia IR o riflettografia, è una metodologia di analisi per immagine che, grazie alla trasparenza degli strati pittorici alla radiazione dell'infrarosso vicino, consente di visualizzare elementi in genere celati alla vista, tra cui disegni sottostanti (*underdrawing*) e prime o diverse versioni del soggetto (i cosiddetti ripensamenti o pentimenti). Tale metodologia diagnostica è particolarmente efficace nell'aiutare a ricostruire il percorso di elaborazione dell'opera, rivelando importanti caratteristiche nella prassi esecutiva del pittore.

### *Principio fisico e metodo*

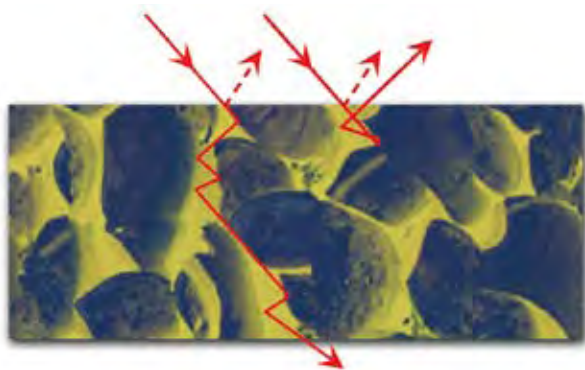
La riflettografia in infrarosso si basa sulla raccolta della radiazione appartenente alla regione dell'infrarosso vicino (*near infrared*, o NIR, compresa tra 0,75 e 3 micron) riemessa da una superficie, come quella di un dipinto, opportunamente illuminata.

L'illuminazione, per solito luce artificiale, dipende dalle caratteristiche dello strumento adoperato per effettuare le riprese, ossia deve essere garantita una componente infrarossa sufficiente all'ottenimento di un'immagine ottimale, ovvero adeguatamente contrastata e definita. Si adoperano in genere una o due lampade alogene di potenza compresa fra 300 e 1000 watt, opportunamente raffreddate e mantenute a distanza tale da evitare un riscaldamento dell'opera.

L'assetto operativo prevede che l'illuminazione sia uniforme e siano impediti le riflessioni dirette della radiazione IR verso l'apparecchio di ripresa, collocato frontalmente rispetto alla superficie in esame. Infatti, per annullare o ridurre il più possibile la componente speculare della radiazione IR – che essendo riflessa direttamente alla superficie dell'opera non porta alcuna informazione relativa agli strati sottostanti – le lampade sono orientate a circa 30 gradi dalla superficie. Le immagini ottenute vengono poi elaborate, ottimizzando i livelli di grigio e quindi i contrasti, e mosaiccate mediante appositi software grafici.

Quanto ai processi fisici sottesi dall'analisi riflettografica, la possibilità della radiazione IR di attraversare gli strati pittorici viene spiegata dalla teoria della propagazione della luce. In un mezzo idealmente trasparente e omogeneo (come il legante), che contiene particelle materiali disperse (i pigmenti) otticamente poco assorbenti e di dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda della radiazione incidente, l'attenuazione del fascio di radiazione è dovuta in prevalenza alla diffusione (*scattering*), ossia allo sparpagliamento della radiazione in direzioni anche diverse da quella del raggio incidente, fenomeno che diminuisce con l'aumentare della lunghezza d'onda, favorendo una propagazione in avanti, verso gli strati sottostanti [fig.1]. Nell'infrarosso vicino, infatti, l'assorbimento dovuto ai composti chimici dei pigmenti tradizionalmente adoperati in pittura è in genere piccolo, e la diffusione da parte delle particelle di pigmento disperse nel legante è meno efficace che per le lunghezze d'onda del visibile. Quindi nello strato di colore aumentando la lunghezza d'onda IR diminuisce l'opacità dello strato e la radiazione IR impiegata può superare la pittura giungendo fino alla preparazione del dipinto, venendone riflessa e potendo così tornare indietro. In tal modo il disegno preparatorio o altri particolari nascosti sono rivelati con opportune strumentazioni sensibili alla radiazione IR grazie al contrasto che si produce tra i materiali di questi – inchiostri o pigmenti più o meno assorbenti – e la preparazione, in genere chiara – più o meno riflettente. Nel caso di versioni sottostanti dipinte diverse da quelle visibili a occhio nudo, la radiazione viene da esse riflessa indietro in misura maggiore o minore a seconda dei pigmenti costitutivi.

I fenomeni di *scattering* e di assorbimento coinvolti nella propagazione della radiazione in uno strato di pittura vengono abitualmente descritti utilizzando

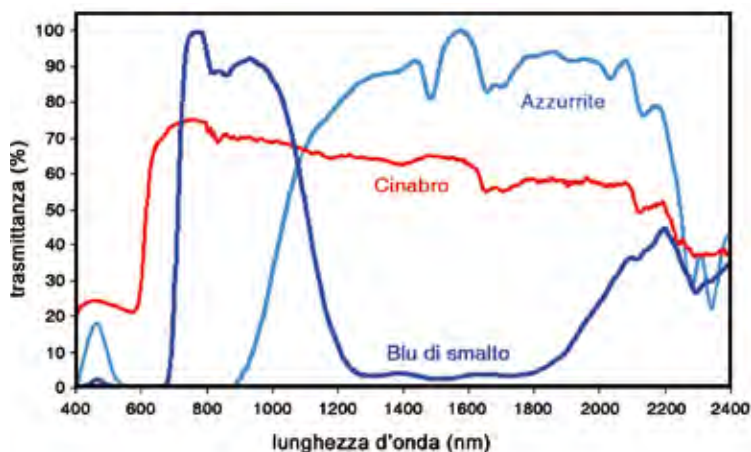


1. Schema semplificato di propagazione della radiazione infrarossa all'interno di uno strato pittorico. Se la radiazione trova uno strato riflettente al termine del suo cammino viene riflessa indietro, altrimenti viene assorbita.

il modello a due flussi di Kubelka-Munk (KUBELKA, MUNK 1931) per una diffusione prevalente lungo la direzione del raggio incidente, in accordo con la teoria di Mie applicata a particelle di diametro maggiore o confrontabile con le lunghezze d'onda impiegate.

La trasparenza degli strati pittorici dipende, oltre che dallo spessore dello strato, dal tipo di pigmento o pigmenti che lo costituiscono [fig.2], dalla loro granulometria e concentrazione e dal tipo di legante.

Il parametro fondamentale per la valutazione di una strumentazione per riflettografia è tradizionalmente la capacità di visualizzare con chiarezza informazioni presenti sotto gli strati pittorici, siano esse *underdrawing* o pentimenti. Oltre a questo, di fondamentale importanza sono la risoluzione spaziale dell'immagine fornita, da cui dipendono la possibilità di ingrandimento, le dimensioni di



2. Spettri in trasmissione che indicano la trasparenza di alcune stesure di pigmento in olio di lino. L'azzurrite (strato spesso 90 micron) è trasparente tra 1 e 2,2 micron, il cinabro (70 micron) in tutto lo spettro IR considerato e il blu di smalto (220 micron di spessore) tra 750 e 1100 nm e, parzialmente, oltre 2 micron (da GARGANO E ALTRI 2005).

stampa dell'immagine e la sua gamma di livelli di grigio. Il primo parametro, esprimibile quantitativamente con una funzione contrasto (come il contrasto relativo), offre un criterio oggettivo per valutare la trasparenza di uno strato pittorico nella banda spettrale adoperata, quindi per confrontare sotto tale aspetto le prestazioni tra le diverse apparecchiature.

Nello specifico, una volta verificata l'uniformità di illuminazione e di risposta del rivelatore nella porzione dell'immagine di interesse (ROI), il contrasto

viene ottenuto misurando livello di grigio medio su zone corrispondenti ad aree bianche (ossia senza disegno) e nere (con disegno) sia sotto le stesure di pigmento sia nelle zone adiacenti, prive di tali stesure. Il rapporto tra la differenza di livelli di grigio del bianco ( $W_{pi}$  e  $W_s$ ) e del nero ( $B_{pi}$  e  $B_s$ ) nei due casi restituisce un numero, minore o uguale a uno, che è un chiaro indice della trasparenza dei pigmenti. Il riferimento a zone bianche e nere prive di layer pittorico ( $W_s$  e  $B_s$ ) consente una sorta di normalizzazione rispetto alla leggibilità propria di ciascuno strumento nelle fissate condizioni di illuminazione e di fondo riflettente, per questa ragione tale contrasto è detto relativo ( $C_r$ ). Dove:

$$C_r = \frac{W_{pi} - B_{pi}}{W_s - B_s}$$

In questo modo un contrasto relativo pari a uno indica la condizione di completa trasparenza.

Per garantire sufficienti contrasti è necessario che il materiale del disegno sia steso sopra un supporto (preparazione o imprimitura della tela o della tavola, o tela stessa) abbastanza riflettente da consentire la riflessione della componente infrarossa della radiazione incidente sul dipinto verso l'obbiettivo della telecamera adoperata per le riprese.

Studi condotti negli anni Sessanta (VAN ASPEREN 1969) e ampliati negli ultimi anni (WALMSLEY E ALTRI 1994; GARGANO E ALTRI 2005) hanno chiarito come la banda spettrale ottimale in cui effettuare le indagini riflettografiche sia quella fra 0,8 e 2,2 micron, coperta dai tubi vidicon, dai rivelatori al silicio di platino (PtSi) e da quelli al tellururo di cadmio-mercurio (HgCdTe o MCT). Oltre i 2,2 micron non si hanno sostanziali vantaggi in termini di trasparenza. Tenendo poi conto che dai 3 micron diventano rilevanti gli effetti dell'assorbimento dei gruppi OH (2,9 micron) e CH (3,3 micron) presenti nei leganti e l'emissione termica detta di corpo nero della superficie – sostanzialmente indipendente dal tipo di pigmento e tale da competere con il segnale utile alla riflettografia – non vengono impiegate lunghezze d'onda superiori, e le stesse telecamere PtSi vengono adoperate con filtri passabanda o passabasso tali da escludere l'estensione oltre il vicino IR.

Di fatto, le apparecchiature più usate per analisi riflettografiche restano le telecamere con tubi vidicon e le telecamere (recentemente anche fotocamere) CCD al silicio, queste ultime con risposta spettrale limitata a 1 micron circa; più raramente – per questione di costi – telecamere con rivelatore a stato solido operante fino a 1,7 micron e oltre, come quelle con rivelatore all'arseniuro di indio-gallio (InGaAs) o al silicio di platino.

Quanto alla risoluzione spaziale, ulteriore parametro fondamentale (caratteristico peraltro di ogni metodologia diagnostica per immagine), l'ottimale visua-



lizzazione del disegno – che ne renda possibile lo studio del tratto o pennellata – richiede che i riflettogrammi abbiano risoluzioni tra 5 e 10 pixel/mm e oltre. Come vedremo, proprio per migliorare la risoluzione dell'immagine e ridurre i tempi e le difficoltà di post produzione (composizione dei riflettogrammi), sono stati realizzati dei sistemi a scansione basati sulla movimentazione dell'opera in esame o dell'apparecchiatura riflettografica (telecamera o rivelatore). In tale ambito, particolare importanza per l'alta qualità dei risultati hanno gli scanner a singolo elemento con rivelatore InGaAs, poi a striscia di fotodiodi (*array* lineare) e quindi a matrice.

Oltre ai parametri citati, è pur vero che nella scelta dello strumento per indagini sul campo pesano altri vincoli, quali costo, trasportabilità, tempo effettivo dell'indagine e di elaborazione dei dati. Dagli ultimi due punti dipende infatti il numero di misure realizzabili, ossia il numero di opere studiabili in una giornata di lavoro, e quindi la riduzione di ulteriori costi. L'esperienza acquisita nell'esecuzione di campagne riflettografiche in musei italiani e stranieri ha dimostrato come nella maggior parte dei casi l'impiego di una fotocamera al silicio garantisca risultati di qualità sufficientemente buona, almeno per le indagini preliminari, su un'ampia gamma di dipinti, cui eventualmente far seguire analisi con sistemi infrarossi dal range operativo più ampio, giustificandosi propriamente l'utilizzo delle moderne apparecchiature a scansione con rivelatori InGaAs o MCT, molto più costose e meno maneggevoli, in occasione di studi particolarmente approfonditi. Per questi motivi la realizzazione di un vasto archivio sistematico che contiene immagini ad alta risoluzione è favorita dall'uso di fotocamere con rivelatore di silicio, come mostra l'archivio on line di riflettografie organizzato dal gruppo di ricerca costituito dalle Università di Bergamo, Bologna, Ferrara, Milano e dalla Scuola Normale Superiore di Pisa che ha messo a disposizione degli studiosi oltre millecinquecento dipinti personalmente studiati, liberamente consultabili nella banca dati al sito [www.artivisive.sns.it](http://www.artivisive.sns.it) (al proposito si veda il testo di Andrea Ficini in appendice).

E' importante sottolineare, inoltre, che grazie alla non trasparenza di alcuni pigmenti nella banda spettrale 0,8-1 micron, le indagini eseguite con rivelatore CCD Si hanno il non trascurabile vantaggio di fornire immediatamente alcune preliminari informazioni sul tipo di pigmento in esame. Emblematico il caso di oltremare e azzurrite, che mostrano una significativa differenza nella riflettanza spettrale nella regione compresa tra 0,7 e 1 micron. Tale strumento resta quindi fondamentale per individuare interventi di restauro e integrazioni pittoriche che sistemi infrarossi operanti in bande più ampie non sempre rilevano, tendendo a fornire medesime risposte (trasparenza e contrasto) per pigmenti diversi. E ulteriori considerazioni coinvolgono la risposta dei medium disegnativi alle diverse lunghezze d'onda.

È in generale sempre bene, al fine di valutare il possibile successo di una indagine riflettografica e determinare quale strumentazione – apparecchiatura di ripresa e fonte di illuminazione – usare, osservare prima spessore degli strati pittorici, tipo di pigmenti impiegati (per stimare se possano o meno essere trasparenti all'infrarosso), supporto e tipo di preparazione. A titolo di esempio, non è generalmente opportuno studiare con il solo rivelatore Si un dipinto del tardo Cinquecento o del Seicento, sia per le tinte scure e poco trasparenti alla radiazione IR sia per la presenza di imprimiture scure e gli ampi spessori delle pennellate. E' poi noto come i dipinti su tavola offrano, a motivo della spessa preparazione o presenza di un'imprimitura chiara, un maggior contrasto tra i materiali del disegno e il fondo.

Una recente ricerca (GARGANO E ALTRI 2005) mostra, contrariamente all'opinione corrente che sostiene sia sempre preferibile utilizzare sistemi operanti in bande comprese tra 1 e 2,5 micron, come sia bene adoperare non solamente tali sistemi (possibilmente a scansione), ma anche fotocamere CCD al silicio operanti fino a 1000 nm, dal momento che i risultati ottenuti dalle due strumentazioni non sono esclusivi ma complementari. In questo senso è opportuno suggerire, ove potenzialmente utile, un approccio metodologico multispettrale, ossia l'impiego di più bande IR.

### *Cenni storici e strumentazione*

Nel caso della riflettografia IR le diverse caratteristiche degli strumenti utilizzabili, tradotte in termini di maggiore o minore trasparenza degli strati pittorici e di maggiore o minore individuabilità dei medium disegnativi, fanno sì che una lettura attenta delle immagini riflettografiche preveda una adeguata conoscenza delle risposte degli apparecchi usati. Risposte che rendono talvolta poco agevole il confronto tra risultati ottenuti con strumentazioni differenti. Riteniamo pertanto utile una disamina delle diverse tipologie di apparecchiature disponibili sul mercato, classificabili sulla base di due parametri fondamentali: il tipo di rivelatore, che condiziona la possibilità di leggere al di sotto degli strati visibili, e la risoluzione dello strumento. Dei due, il primo parametro è senz'altro il più importante, potendo la risoluzione essere migliorata tramite la realizzazione di sistemi a scansione – controllati elettronicamente o manualmente – in grado cioè di inquadrare istante per istante piccole porzioni (pochi centimetri quadrati, o anche molto meno nel caso di rivelatori a singolo elemento) e poi di ricostruire mediante un sistema di mosaicatura digitalizzato tutta la zona di ripresa ed eventualmente il dipinto nella sua completezza.

Prendendo l'abbrivio dalla cosiddetta fotografia infrarossa, tratteremo quindi l'evolversi delle tecnologie, considerando come molte di queste coesistano tutt'oggi, adoperate – talora congiuntamente, così da ottenere maggiori informazioni – da diversi laboratori.

È del 1873 la scoperta di sostanze coloranti in grado di estendere all'infrarosso la sensibilità dell'emulsione fotografica, ma solo dagli anni Trenta del Novecento la fotografia infrarossa è impiegata per l'esame dei dipinti: è nel 1934 che esce infatti l'articolo fondante di Lyon, *Infrared radiations aid examinations of paintings* (LYON 1934). Nel 1940 Ian Rawlins della National Gallery di Londra pubblica il libro *From the National Gallery Laboratory*, in cui affianca all'indagine radiografica dei dipinti anche immagini infrarosse. La fotografia infrarossa diventa a partire dagli anni Cinquanta un'analisi di routine, almeno su dipinti fiamminghi del XV secolo, per i quali garantisce buoni risultati nella lettura del disegno grazie soprattutto al medium oleoso e allo spessore esiguo degli strati pittorici, oltre che dai pigmenti adoperati, tanto che il Centro nazionale di ricerche *Primitifs flamands* di Bruxelles ne fa uso costante nel suo *corpus* dei Primitivi fiamminghi. In Italia l'uso della fotografia infrarossa rimane tendenzialmente circoscritto al campo del restauro, al fine di individuare zone soggette a ridipinture.

Nonostante la scoperta, a partire dal 1905 e durante i primi decenni del Novecento, di sostanze sensibilizzanti per le emulsioni (come la dicianina, sensibilizzante fino a 960 nm, la neocianina fino a oltre 1000 nm, la nona- e la undecarboecianina fino a 1400 nm) in grado di catturare la radiazione fino a oltre un micron, tali da permettere fotografie IR per particolari scopi scientifici, le pellicole infrarosse in commercio rimangono sensibili in genere solo tra 700 e 900 nm, con massimo di sensibilità intorno agli 840 nm. Con queste pellicole il disegno sottostante è rivelabile unicamente sotto campiture costituite da alcuni pigmenti rossi, bruni (lacche) e bianchi (in stesure a olio, sottili, negli incarnati), mentre zone verdi e azzurre (salvo alcune stesure di oltremare) appaiono di solito nere.

Proprio con l'intento di leggere anche sotto queste zone il fisico olandese van Asperen de Boer sviluppa nei tardi anni Sessanta una metodologia, proprio allora definita riflettografia, che impiega telecamere sensibili all'infrarosso, usate altrimenti per scopi termografici, sensibili fino a 2 micron. I primi riflettogrammi risalgono al 1966, realizzati con una telecamera equipaggiata con rivelatore al solfuro di piombo, che impiega circa mezz'ora per produrre ciascuna immagine tramite un sistema a scansione interno. L'intervallo lunghezze d'onda compreso tra 1,5 e 2 micron garantisce la trasparenza di molti pigmenti e agevola,

con strumenti che producono immagini sempre meglio definite, lo studio accurato almeno dei dipinti del rinascimento nordico, ma non solo (VAN ASPEREN DE BOER 1970).

Lo strumento successivamente messo a punto e commercializzato, capace di sufficiente risoluzione e immediata visione a schermo dell'immagine riflettografica, è il sistema televisivo con tubo vidicon (VAN ASPEREN DE BOER 1969). Il principio di funzionamento è il seguente: un filtro posto davanti all'obbiettivo permette alla sola radiazione IR di incidere su uno strato di materiale fotosensibile (solfuro di piombo) depositato su vetro sotto un sottile strato trasparente di platino; la radiazione IR che colpisce lo strato fotosensibile ne aumenta localmente la conducibilità elettrica; un tubo catodico posto dietro tale rivelatore invia un fascio di elettroni a scandire la superficie fotosensibile, producendo un segnale elettrico maggiore nelle zone colpite dalla radiazione IR, e quindi un segnale video. I riflettogrammi vengono poi registrati fotografando lo schermo [fig.3].

Tale strumento si diffonde durante i tardi anni Settanta e gli anni Ottanta in molti musei e laboratori di ricerca, anche italiani. In seguito, lo sviluppo delle tecnologie informatiche, di convertitori di segnale da analogico a digitale, di interfacce e programmi grafici e di supporti di registrazione e archiviazione delle immagini consente un uso più agile della strumentazione e un miglioramento delle possibilità di impiego.

Il tubo vidicon per riflettografia infrarossa più diffuso oggi è l'Hamamatsu, che offre una sensibilità spettrale estesa a 1,9 o 2,2 micron, a seconda del modello, ma ha come svantaggi, oltre alla delicatezza e a distorsioni geometriche più o meno grandi, una bassa risoluzione, la produzione di segnale spurio (macchie nell'immagine) dovuto alla non omogenea deposizione del materiale fotosensibile, la persistenza dell'immagine in condizioni di scarsa luminosità per tempi lunghi e una forte instabilità ad alti livelli di illuminazione, tanto che un flusso intenso di radiazioni può rimanere fissato permanentemente sul tubo compromettendone irreversibilmente l'utilizzo. Sono gli stessi anni in cui si registrano anche alcuni esperimenti nell'applicazione dei visori infrarossi, già adottati in campo militare.

Nella fase intermedia (anni Ottanta) tra l'uso di strumentazioni interamente analogiche e le prime interfacce col neonato personal computer al termine riflettografia, coniato da Van Asperen de Boer, si è talora accostato il termine riflettoscopia (SPEZZANI 1992), vocabolo dalla vita breve, dal momento che non arricchisce nella sostanza il concetto e non viene pertanto preferito a quello consolidato.



3. La sovrapposizione di riflettogrammi, ottenuti nel 1980 con tubo vidicon Hamamatsu, alla *Madonna con il Bambino* di Bartolomeo Suardi, detto Bramantino, Milano, Pinacoteca di Brera. Per gentile concessione di Mario Milazzo, Istituto di Fisica Generale e Applicata, Università degli Studi di Milano.

Dalla fine degli anni Ottanta si affermano dispositivi cosiddetti a stato solido per la rivelazione della radiazione, in grado di accrescere enormemente la sensibilità strumentale e la risoluzione spaziale dell'immagine, limitando alle ottiche adoperate eventuali problemi di distorsione. I rivelatori a stato solido si basano sul principio che ogni singolo fotone a contatto con il rivelatore può produrre uno spostamento di cariche che vengono raccolte generando il segnale e quindi l'immagine video. Questi rivelatori, configurabili in dimensioni minime (in genere alcune decine di micron) e disposti in righe o in matrici, consentono ormai una elevata definizione dell'immagine e una buona leggibilità, dal momento che ogni microrivelatore identifica la radiazione proveniente da una porzione anche molto piccola dell'oggetto reale, a seconda della distanza di ripresa.

La loro risoluzione spaziale, che può dipendere dal numero di elementi di rivelazione che contengono ed è funzione dell'area inquadrata, e quindi dell'ottica adoperata e della distanza, può essere particolarmente elevata, anche di decine di punti per millimetro.

Nel caso di rivelatori costituiti da matrici di silicio (Si), comunemente e genericamente detti CCD (*Charged Couple Device*), come quelli impiegati nelle fotocamere e videocamere digitali, la sensibilità, che si estende su tutto il visibile, è però limitata a circa 1 micron. In tal modo non è possibile sfruttare la trasparenza di alcuni pigmenti, tipicamente le ocre e le terre, e i pigmenti a base di rame come molti



4. Antonello da Messina, *Polittico di San Gregorio*, Messina, Museo Regionale. Dettaglio della veste dell'angelo reggicorona.

5. Il dettaglio precedente in riflettografia IR (fotocamera Si).

verdi e l'azzurrite. L'alta risoluzione e maneggevolezza delle fotocamere Si è stata estesamente sfruttata, grazie alle ricerche di Nicola Ludwig e dei suoi collaboratori, solo dal principio del 2000, con studi sistematici di corpus pittorici (POLDI, VILLA 2003).

Per rendere conto delle minori possibilità di restituire informazioni su disegno e pentimenti, e insieme per distinguere le immagini IR ottenute con rivelatori di silicio e quelle tradizionali del vidicon, alcuni operatori del settore hanno adoperato e adoperano per le riflettografie



6. Antonello da Messina, *Madonna con il Bambino in trono tra i Santi Nicola di Bari, Lucia, Orsola e Domenico (Pala di San Cassiano)*, Vienna, Kunsthistorisches Museum. Dettaglio del viso di San Nicola.

7. Il dettaglio precedente in riflettografia IR (fotocamera Si).

eseguite con fotocamere il termine fotografia infrarossa. Dal punto di vista fisico, essendo il processo di interazione tra radiazione e materia, almeno per quanto riguarda i materiali pittorici, sostanzialmente diverso tra visibile e NIR, ma pressoché identico all'interno dell'IR vicino, tra 750 e 2500 nm circa, non ha alcun senso tracciare un limite al sintagma 'riflettografia in infrarosso' perché vada a indicare solo le riflettografie eseguite dove una classe maggiore di pigmenti offre

caratteristiche di maggiore trasparenza, ossia tra 1000 e 2000 nm circa. Corretto e utile è invece, come vedremo, specificare strumentazione impiegata e modalità operative. Comunque, il termine fotografia infrarossa non è di per sé alternativo a riflettografia infrarossa, semplicemente riflettografie di qualità modesta possono ottenersi mediante fotografie con opportune pellicole sensibili all'infrarosso, il cui intervallo di sensibilità è tra l'altro inferiore rispetto a quello delle fotocamere adattate alle riprese nell'IR.

Dai primi anni Novanta, in via sperimentale, si cominciano a usare rivelatori a stato solido precedentemente sviluppati per scopi termografici dotati di una maggiore estensione nell'IR rispetto a quelli al silicio: si tratta dei rivelatori al gallio-antimoniuro di indio (InGaAs) e al siliciuro di platino (PtSi), i primi attivi in genere tra 0,9 e 1,7 micron circa, i secondi tra 1,2 e 5 micron. Queste strumentazioni, principalmente a motivo dei costi, si diffondono solo limitatamente a grandi laboratori e istituti di ricerca. Sono in particolare la National Gallery of Art di Washington e la Soprintendenza BBAASS di Venezia tra i primi a fare uso di telecamere PtSi (WALMSLEY E ALTRI 1994; SPEZZANI 2000, 182), mentre altri istituti sperimentano le telecamere a matrice InGaAs (POLDI 2003). Le riprese con telecamere presentano lo svantaggio di generare immagini piccole, quindi con risoluzione non sempre sufficiente per una buona stampa – per la quale sono richieste risoluzioni intorno ai 300 dpi, ossia 300 linee per pollice – e necessitano, per mantenere alta la qualità della riproduzione e ottima la leggibilità dei singoli tratti del disegno, che si effettuino inquadrature di porzioni ridotte – di pochi centimetri di lato – dell'opera e successive mosaicature.

Anche per ovviare a questo inconveniente l'Istituto Nazionale di Ottica di Firenze (INOA) mette a punto negli anni Novanta uno scanner con sensore IR costituito da un fotodiodo InGaAs (BERTANI E ALTRI 1990), con filtro passaalto da 900 nm così da tagliare la componente visibile. Il rivelatore è montato su di una testa insieme a due piccole lampade alogene che forniscono la sufficiente componente IR e la sua movimentazione, regolata via software, permette di esaminare ogni volta superfici non superiori a 110x110 cm tramite scansioni colonna per colonna secondo un percorso bustrofedico, campionando il segnale ogni 250 micron di traslazione. La risoluzione è di 16 punti per millimetro quadrato (4 punti per millimetro lineare), sufficiente alla riproduzione 1:1 ma non tale da sopportare ingrandimenti. Con questa apparecchiatura vengono studiati dalla seconda metà degli anni Novanta parecchi





8. Bartolomeo Suardi, detto Bramantino, *Adorazione del Bambino*, Milano, Pinacoteca Ambrosiana. Dettaglio della parte sinistra della tavola.

dipinti degli Uffizi, delle Gallerie dell'Accademia di Venezia e di Brera. Recentemente, lo strumento è stato modificato aggiungendo alla testa tre fotomoltiplicatori e relative fibre ottiche in grado di renderlo simultaneamente adatto a riprese a colori RGB (FONTANA E ALTRI 2003), rendendo così possibile un confronto in scala, con la stessa risoluzione, tra immagine IR e visibile, che è di assoluta importanza per un'interpretazione accurata delle analisi riflettografiche.

Un'alternativa allo scanner IR è quella concepita dai laboratori della National Gallery di Londra (BOMFORD 2002, 181) in cui è il dipinto, posto su un opportuno cavalletto, a essere movimentato in vece della strumentazione, costituita da un vidicon Hamamatsu (in genere il tubo 2606-06, sensibile fino a 2,2 micron).

Il sistema attualmente più innovativo sotto il profilo del principio adoperato appare lo scanner 'a distanza' ideato e realizzato nel 2001 da Duilio Bertani dell'INOVA e collaboratori presso la sede dell'Istituto di Fisica Generale Applicata dell'Università degli Studi di Milano

(BERTANI 2002). Si tratta di un sistema a striscia di fotodiodi (*array* lineare) costituito da 256 elementi quadrati InGaAs che esplora per traslazione il piano immagine, ossia non direttamente il dipinto bensì la sua immagine, ridotta, prodotta dal sistema ottico posto tra l'opera e il rivelatore. Una ulteriore versione dello strumento monta una matrice di 320x240 elementi invece dell'*array*, e con questa sono state condotte importanti campagne di misura su opere della Pinacoteca di Brera e del Museo del Prado. In tale modo, a seconda della risoluzione desiderata, che può essere molto alta, fino a 60 punti per mm<sup>2</sup>, il tempo di scansione dell'immagine è ridotto rispetto allo scanner a singolo elemento, 20 minuti per aree di 60x60 cm (CONSOLANDI, BERTANI 2005). Uno scanner a matrice e scansione del piano immagine, esemplato su questo modello, è in fase di messa a punto presso i laboratori della National Gallery di Londra.

I vantaggi dell'uso di una matrice sono non solo nei termini dei tempi d'analisi ridotti ma anche nella possibilità, rispetto allo scanner a singolo elemento, di una messa a fuoco realizzata sulla piccola porzione del dipinto visualizzata a schermo prima di iniziare la scansione. L'immediata visibilità del disegno nella zona inquadrata permette di decidere la risoluzione migliore e quindi la distanza di ripresa. Un'operazione impossibile per lo scanner a elemento singolo, che non dispone di ottiche e non può quindi regolare la messa a fuoco né aumentare la risoluzione, anzi patisce – a motivo della focale ridotta – eventuali forti irregolarità della superficie (elementi in aggetto come cornici dipinte, rientranze, variazioni di spessore e curvatura in tavole dal supporto compromesso), non permettendo in questi e altri rari casi una messa a fuoco ottimale dei dislivelli o una collocazione appropriata dello strumento stesso. Dal punto di vista della visibilità del disegno, uno svantaggio dei sistemi con rivelatore InGaAs (0,8-1,7 micron) risiede nella difficoltà a penetrare campiture spesse eseguite con malachite o verderame (trasparenti invece intorno ai 2 micron) e, come vedremo, nella difficile lettura di inchiostri molto chiari che tendano a diventare trasparenti nel range operativo, in specie oltre 1 micron.

Recenti ricerche hanno mostrato come i rivelatori MCT, adoperati in termografia e sensibili fino a 2,5 micron, siano del tutto adatti all'impiego riflettografico (GARGANO E ALTRI 2006), tanto che un prototipo di scanner che monta un singolo sensore MCT è stato recentemente costruito da Ferruccio Petrucci, presso l'Università di Ferrara, e costituisce una delle frontiere di ricerca più avanzate nel settore. Il suo esteso intervallo

9. Bartolomeo Suardi, detto Bramantino, *Adorazione del Bambino*, Milano, Pinacoteca Ambrosiana. Dettaglio.



spetturale lo rende lo strumento più idoneo allo studio, in alta risoluzione, di dipinti con preparazioni scure, come quelli seicenteschi.

L'evoluzione della tecnologia prevede la realizzazione di versatili sistemi a scansione con ottica e rivelatore a matrice sensibili fino a 2,5 micron, in grado, con opportuni filtri o montando rivelatori operanti in bande diverse, di realizzare riprese multispettrali e possibilmente acquisire l'immagine anche nel visibile. Ulteriore beneficio è una auspicabile maggiore maneggevolezza dei sistemi a scansione, vincolata per gli scanner a singolo elemento da esigenze di stabilità e minimizzazione delle vibrazioni, possibile invece per scanner a matrice, come dimostrato da Bertani.

Attualmente un sistema a scansione leggero con telecamera è in fase di realizzazione presso il laboratorio di Archeometria dell'Istituto di Fisica Generale Applicata dell'Università di Milano.

#### *Leggere e confrontare le immagini riflettografiche*

La lettura corsiva delle riflettografie è relativamente semplice, ma una disamina attenta che consenta acquisizioni potenzialmente preziose per la storia dell'arte o per la conservazione può essere operazione complessa, coinvolgendo conoscenze in merito alla trasparenza di



10. Particolare del dipinto precedente in riflettografia IR (telecamera InGaAs).

11. Particolare del dipinto precedente in riflettografia IR (fotocamera Si).

12. Elaborazione dell'immagine precedente.



13. Bernardino Butinone, *San Leonardo*, Milano, Pinacoteca di Brera (dettaglio IR, fotocamera Si).

pigmenti e inchiostri e la capacità di confrontare immagini acquisite in condizioni diverse sulla medesima opera o su opere differenti, eventualmente avvalendosi e arricchendosi degli esiti di altre analisi (radiografia, stratigrafie, fluorescenza UV, XRF, spettrometria in riflessione, ecc.).

Un equivoco va subito chiarito: le analisi riflettografiche non comportano la scomparsa di quanto è visibile a occhio a favore di quanto non lo è, se non in misura parziale, dipendente, come detto, dagli spessori degli strati e dai pigmenti incontrati. La lettura comporta infatti l'identificazione di tracciati diversi rispetto a quelli visibili a occhio, in modo da riconoscere quali segni appartengano al disegno sottostante, quali a pentimenti e quali siano zone oggetto di interventi di restauro e integra-

zione. In quest'ultimo caso la riflettografia è aiuto prezioso per scegliere i punti o le zone in cui eseguire altre analisi. A seconda dei casi e della posizione in cui viene collocata la fonte di illuminazione, le riflettografie possono mettere bene in evidenza anche i segni delle incisioni, tipicamente usati su tavola per la tracciatura delle architetture prospettiche e talora per collocare le pieghe dei manti e altri particolari.

Relativamente al disegno va ricordato come la sua rilevabilità in riflettografia dipenda, oltre che dalla trasparenza infrarossa degli strati di colore, dalla sua opacità alla radiazione infrarossa. Non sono infatti individuabili i materiali del disegno trasparenti all'infrarosso: è il caso di composti a base di ossido di ferro, come gli inchiostri ferro-gallici, i gessetti rossi e la sanguigna, e in generale dei segni tracciati a pennello con pigmenti trasparenti all'IR, come cinabro, pigmenti organici, ecc. Sempre individuabili, invece, i medium carboniosi, a meno che non siano molto chiari o fortemente diluiti, offrendo così un contrasto esiguo col fondo. Pertanto, quando l'immagine riflettografica non mostra, nonostante la trasparenza degli strati pittorici all'IR, evidenze di disegno non è corretto affermare che tale disegno non esista e che il pittore non fosse un disegnatore. È il caso di certe tavole di Antonello da Messina, in cui il disegno leggibile a vista tende a scomparire in IR, fatto non infrequente in ambito italiano [fig.4-7] (POLDI, VILLA 2006).

Studi compiuti su inchiostri ferro-gallici hanno mostrato che la loro trasparenza in infrarosso aumenta con l'invecchiamento – e il loro colore vira da nero a bruno – mentre la trasparenza all'IR diminuisce nel caso del bistro, che diventa col tempo più assorbente (BAKER 1985).

La possibilità di individuare inchiostri chiari, probabilmente almeno in parte ferro-gallici, è in genere maggiore nelle bande IR più prossime al visibile, in cui l'assorbimento da parte di questi può essere ancora non trascurabile. Per tale scopo l'impiego dei rivelatori al silicio può essere più promettente di quelli InGaAs, come indicato ad esempio nelle analisi condotte sulla *Adorazione del Bambino* di Bramantino conservata alla Pinacoteca Ambrosiana [fig.8], in cui il sensore InGaAs [fig.9] non è in grado di segnalare un tracciato disegnativo che la fotocamera Si rivela [fig.10]. Uno studio di questo ci permette di riconoscere un abbozzo di città o di acropoli rapidamente abbozzata a pennello [fig.11], prima intenzione nel collocare quella che sarà poi dipinta con qualche variante più in basso, sullo sfondo del san Bernardino [fig.12]<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> G. POLDI, *La tecnica pittorica di Bramantino nelle tavole dell' Ambrosiana. Analisi scientifiche non invasive, confronti, ipotesi*, in G. MORALE (a cura di), *Le Adorazioni del Bramantino. Arte, Mistero e Fede nella Milano del Quattrocento*, Milano 2005, 123-139.

Una volta individuato il tracciato disegnativo, qualora vi sia e sia leggibile, si tratta di riconoscere quale specifico scopo abbia il disegno nell'opera, ossia se si tratti di disegno sommario (schizzo) o accurato, quindi se sia funzionale alla collocazione degli elementi principali, se sia disegno di puro contorno o disegno ricco di dettagli quali le ombreggiature, i chiaroscuri, piuttosto che si verifichino condizioni intermedie. L'orientazione dei tratti delle ombreggiature di pieghe e incarnati è particolarmente significativo per riconoscere un artista: se siano paralleli, a quale distanza, se i segni vengano o meno incrociati, se l'autore prediliga linee morbide spezzate per ombreggiature corsive, se il finale del tratto presenti uncinature e di quale entità.

Del disegno andranno riconosciuti, quando possibile, i mezzi adoperati per eseguirlo (pennello, penna, gessetto, carboncino, matita, punta metallica), se sia eseguito sopra o sotto l'eventuale imprimitura e, giudicando dal contrasto, se l'inchiostro sia chiaro o scuro. A meno di nette evidenze come la presenza della goccia di fine tratto o la larghezza variabile del segno che in genere caratterizzano le stesure a pennello, piuttosto che il tratto sottile e poco contrastato che può indicare l'uso di punte metalliche, il medium disegnativo è spesso individuabile solo in via dubitativa, salvo altre analisi mirate allo scopo come i micro-prelievi.

Infatti il segno di spessore costante, scuro, ossia molto contrastato rispetto la preparazione chiara, è proprio sia del carboncino che del gessetto nero, e talora può essere realizzato con inchiostro carbonioso steso con pennello dalle setole non morbidissime, ma se i bordi del tratto risultano ben definiti è più probabile si tratti di gessetto, dal segno più compatto, che di carboncino (fusaggine) che tende a polverizzarsi se non ben fissato. Il ductus spezzato può segnalare punte dure anziché morbide, ma non aiutare a distinguere una punta di piombo da una d'argento, o da un gessetto duro appuntito, in tali casi solo il contrasto rispetto al fondo bianco può aiutare.

D'altro canto non sempre è semplice capire cosa si sta osservando: la figura 13, ad esempio, presenta uno straordinario segno che riproduce i motivi decorativi di un sontuoso broccato nell'abito del San Lorenzo dipinto da Bernardino Butinone per il Trittico della chiesa di Santa Maria del Carmine a Milano, ora a Brera. Le decorazioni del tessuto, su base rossa (probabilmente cinabro rivestito con modulazioni di lacca), appaiono a vista dorate sia nelle luci che, opportunamente velate, nelle ombre. Trasparente qui all'infrarosso a motivo dell'esiguo spessore l'oro (dato a guazzo?), altrimenti assai riflettente, poggia a tutta evidenza su



14. Hans Memling, *Cristo crocifisso con la Madonna, i santi Giovanni Battista e Evangelista, la Maddalena e due monaci cistercensi*, Vicenza, Pinacoteca di Palazzo Chiericati.





15. Dettaglio del dipinto precedente in riflettografia IR (fotocamera Si).  
16. Dettaglio del dipinto precedente in riflettografia IR (tubo vidicon).  
17. Dettaglio del dipinto precedente in riflettografia IR (telecamera MCT).

un accuratissimo tracciato grafico, forse addirittura realizzato a bolo, che sembrerebbe un supporto adesivo e definire disegno soggiacente potrebbe non essere corretto<sup>2</sup>.

L'interpretazione dei dati riflettografici richiede, oltre il doveroso uso dei condizionali, una certa esperienza maturata sul campo, anche affinata con apposite prove di laboratorio e la conoscenza delle apparecchiature adoperate e della loro risposta (opacità o trasparenza) di fronte a pigmenti diversi e a medium disegnativi diversi.

Il confronto rigoroso tra riflettografie, quindi eventualmente tra pigmenti appartenenti a zone aventi il medesimo colore e tra i medium disegnativi sottostanti, è possibile solo se sono state effettuate con la medesima apparecchiatura e coi medesimi filtri, o quantomeno con strumenti che operino nella stessa banda infrarossa e di cui siano note le caratteristiche tecniche. Assai importante è perciò denunciare le strumentazioni impiegate, così che siano chiare caratteristiche tecniche e condizioni di misura (filtri IR adoperati, lampade, distanza media, ecc.). A meno di specificazioni, la quasi totalità delle immagini riflettografiche presentate nel volume è realizzata con una fotocamera digitale dotata di un rivelatore CCD al silicio da 2000x2500 pixel, predisposta per le analisi in infrarosso, equipaggiata con filtro passaalto da 850 nm, che ha consentito di mantenere una risoluzione fino a 10 pixel/mm su porzioni di 30x20 cm circa. L'apparecchio di ripresa viene mantenuto a circa 1 m dall'opera e la componente infrarossa dell'illuminazione è garantita da lampade alogene (tungsteno) da 850 o 1000 watt, poste a oltre due metri dalla superficie inquadrata, raffreddate con ventola e tali da ridurre il riscaldamento della superficie studiata.

Un confronto esemplificativo tra riflettografie in diverse bande dell'IR eseguite sul *Cristo crocifisso con la Madonna, i santi Giovanni Battista e Evangelista, la Maddalena e due monaci cistercensi* di Hans Memling, conservato presso la Pinacoteca Civica di Palazzo Chiericati a Vicenza [fig.14], è presentato nelle figure 15-20. La tavola è stata studiata con fotocamera CCD Si (POLDI, VILLA 2003, 509-513), con telecamera vidicon e con videocamera MCT FPA (GARGANO E ALTRI 2006). Dalle immagini risulta evidente che il rivelatore CCD Si [fig.15] consente di leggere i tracciati sottostanti, anche se con minore

---

<sup>2</sup> L'opera è stata recentemente restaurata, come si legge in S. BANDERA, *Bernardino Butinone. Madonna col Bambino e un angelo, San Leonardo, San Bernardino*, in C. BERTELLI (a cura di), *Restituzioni* 2006. *Tesori d'arte restaurati*, Vicenza 2006, 196-199.

chiarezza rispetto agli altri sistemi. Il Battista nasconde alla sua sinistra la prima versione dell'agnello, poggiato su un libro e disegnato a due differenti altezze prima di venire spostato sulla mano destra. Solo con il tubo vidicon [fig.16] e l'MCT [fig.17] è possibile superare adeguatamente lo strato di biacca dell'agnello per scoprire che tale mano del santo era disegnata, ma non dipinta, aperta e levata verso il Crocifisso. Grazie all'MCT si osserva inoltre il dito indice sollevato a indicare il Cristo, in una versione che risulta invece dipinta. Lo spostamento dell'agnello verso la croce favorisce un avanzamento della posizione della testa monaco all'estrema destra, solo disegnata. Ciò detto, solo l'alta definizione del Si ha permesso di distinguere tra le due tipologie dell'*underdrawing*, una meno insistita, a pennello e forse gessetto nero, l'alta più sottile e spigolosa, fatta con un medium secco, forse in parte punta d'argento.

Relativamente alla figura della Vergine, nella parte sinistra dell'opera, si nota come già il rivelatore Si (questa volta telecamera NIR [fig.18]) sia in grado di superare il manto scuro realizzato, come indicato da misure XRF e di riflettanza vis-NIR, da lapislazzuli steso sopra azzurrite. Il tubo vidicon [fig.19] e il rivelatore MCT [fig.20] permettono un'individuazione più netta del tracciato disegnativo e di cogliere la durezza nella costruzione delle pieghe, dai tratti piuttosto marcati e angolosi, e la presenza di tratteggi per la collocazione delle ombre. Di questi sistemi, in particolare, l'MCT riesce a mostrare alcune linee disegnate che il vidicon non è in grado di visualizzare, evidentemente coperte da spessi strati di colore che la radiazione fino a 2-2,2 micron non è in grado di oltrepassare.

### *Applicazioni*

Come accennato, una riflettografia può fornire in situ informazioni sulla genesi del dipinto potenzialmente steso su ogni tipo di supporto (legno, tela, metallo, pietra, muro, carta, ecc.), mettendo in luce versioni differenti poi nascoste, scritte, tracciati e disegni sottostanti, evidenziare la tecnica pittorica adoperata dal singolo artista, l'uso peculiare del disegno (tipo e medium), delle tecniche di riporto dello stesso e alcune caratteristiche della pennellata o offrire indicazioni preliminari sui pigmenti impiegati e sulla successione degli strati pittorici. Può migliorare la leggibilità dell'opera quando essa sia ricoperta da strati di sporco, servire per individuare la presenza e l'estensione di



18. Dettaglio della Vergine del dipinto precedente in riflettografia IR (telecamera Si).



19. Dettaglio della Vergine del dipinto precedente in riflettografia IR (tubo vidicon).

restauri o integrazioni della pellicola pittorica eseguite con pigmenti diversi rispetto agli originali. In questo senso l'infrarosso offre preziose indicazioni in merito allo stato conservativo, consentendo ad esempio di vedere quanto sotto le ridipinture rimanga degli strati originali: informazione che, unitamente alla radiografia e ad altre eventuali analisi, può corroborare la scelta di rimuovere, o meno, tali interventi.



20. Dettaglio della Vergine del dipinto precedente in riflettografia IR (telecamera MCT).



21. Ambito di Paolo Veneziano, *Madonna con il Bambino tra santi e quattro episodi della vita di san Nicola*, Milano, Museo Diocesano.

Inoltre, lo studio delle riflettografie permette talora di concorrere allo scioglimento di nodi nell'interpretazione di alcune opere.

Naturalmente, l'importanza fondamentale della riflettografia in seno alle tecniche d'ausilio alla storia dell'arte risiede principalmente nell'offrire la possibilità di studiare il disegno sottostante i dipinti: disegno che è, o può essere, tanto fortemente peculiare di un artista da permetterne l'identificazione e confermare l'attribuzione di un'opera o valutarne l'intervento rispetto a comprimari e altre personalità della bottega. Personalità che proprio il disegno può aiutare a definire e riconoscere. L'uso sistematico delle analisi riflettografiche su opere di un



22. Dettaglio con la Vergine e il Bambino del dipinto precedente in riflettografia IR. Sono indicati i punti delle analisi spettrometriche puntuali.

autore permette oltretutto di ricostruirne un *corpus* grafico altrimenti perduto, che per la sua funzione specifica di supporto alla stesura del colore può anche – in qualche caso – apparentarsi poco o nulla con quello che di lui ci rimane su carta, e quindi di precisare la cronologia di suoi lavori proprio grazie all'evoluzione dell'*underdrawing*.

Sebbene sia impiegata quasi esclusivamente su dipinti realizzati sopra supporti mobili, la riflettografia può rivelare dati utili anche su superfici affrescate, che non sono trasparenti all'infrarosso, e pitture murali in genere, qualora si voglia verificare l'estensione di parti dipinte a secco, in genere trasparenti all'IR, o si voglia vedere sotto di esse o sotto strati di sporco che impediscono una chiara lettura.

La possibilità di attraversare strati di sporco permette l'impiego di questa tecnica anche su papiri e antichi documenti in genere, di cui è in grado di rendere visibile la scrittura originaria (GALLAZZI 2001), così come rende possibile leggere inchiostri coperti con altri, se questi ultimi siano trasparenti in infrarosso. Tra i campi di applicazione della riflettografia vanno annoverati la grafica in genere, per distinguere inchiostri diversi nei disegni e leggere eventuali tratti di impostazione eseguiti con medium più assorbente l'IR di quello superficiale, e la miniatura, per individuare presenza e tipologia del disegno sottostante.

L'infrarosso è stato anche adoperato in archeologia, al fine di rendere decodificabili scritte altrimenti illeggibili presenti su vasellame greco o romano (WAGNER 1977, 112-115). Ulteriori impieghi sono documentati su tessuti, soprattutto in relazione alla possibilità di riconoscere alcuni pigmenti o favorire la visibilità sotto strati di sporco.

Un'applicazione particolarmente importante, spesso fondamentale, della riflettografia IR, è legata al suo uso per la scelta delle zone ove svolgere analisi puntuali non invasive piuttosto che microprelievi. Nel caso, a titolo di esempio, della *Madonna con il Bambino tra santi e quattro episodi della vita di san Nicola*, attribuita all'ambito di Paolo Veneziano e parte della collezione Crespi oggi al Museo Diocesano di Milano [fig.21], il manto della Vergine e le vesti del Bambino sono considerati un bell'esempio di agemina dorata, stesa con grande naturalezza a seguire il modellato dei corpi<sup>3</sup>. L'esame riflettografico della tavola [fig.22] mostra invece, nell'ambito di una discreta conservazione del complesso, le ampie perdite e reintegrazioni subite, soprattutto dagli incarnati e dal manto, identificabili in quest'ultimo come macchie più scure di due tonalità, possibile spia di due distinti interventi occorsi all'opera. Si è quindi deciso che la campionatura per le analisi XRF e vis-RS riguardasse ogni tipologia di risposta IR. Si è così scoperto (analisi XRF) che le integrazioni (punti 8 e 10 in figura) – a loro volta tutte rivestite del medesimo oltremare (analisi RS) presente nelle zone in riflettografia giudicabili come sane (punti 5-7) – contengono cromo e titanio, diversamente dalle zone non compromesse, e zinco in quantità decisamente superiore rispetto a quello delle porzioni sane, da attribuirsi quindi a bianco di zinco. Se il cromo in pigmenti fa la sua comparsa intorno al 1818, il bianco di titanio si diffonde dal 1920 circa, consentendo di datare *post quem* l'ultimo (?) intervento

---

<sup>3</sup> S. CHIODO, in M. BOSKOVITS (a cura di), *Dipinti italiani del XIV e XV secolo. La collezione Crespi nel Museo Diocesano di Milano*, Milano 2000, 120-123.



di restauro. In conclusione, l'oltremare scuro costituente lo strato di finitura di tutto il manto non può essere originale, e la stessa curata agemina dev'essere stata su questo e interamente ricostruita sulla base di tracciati superstiti.

Lo studio di dipinti mediante riflettografia IR ha permesso talora di individuare scritte indicative di pigmenti su vari autori rinascimentali, tra i quali Vittore Carpaccio<sup>4</sup>, occorrenza che può consentire importanti studi circa la corrispondenza esatta tra il nome all'epoca attribuito al pigmento in una determinata area geografica e la composizione del pigmento stesso (analizzato con metodi spettroscopici o al microscopio su prelievi), oltre che acquisire utili informazioni sui modi operativi delle botteghe.

Una variante nell'uso della riflettografia e della transilluminazione nel visibile è infine costituita dalla **transilluminazione in infrarosso**, applicabile in quelle rare occasioni in cui la preparazione sia assai magra e il supporto del dipinto una tela sufficientemente sottile o a trama larga da essere trasparente alla radiazione IR. In tal caso, invece di sfruttare il fenomeno della riflessione si opera in trasmissione, collocando l'opera (col recto in genere verso la fonte di luce, ma non necessariamente) tra sorgente e apparecchio di ripresa. Nella transilluminazione in infrarosso, infatti, la radiazione non deve riattraversare (ossia attraversare due volte) gli strati pittorici come nella riflettografia. È quindi evidente che il termine riflettografia per tale metodica non sia pertinente, per quanto si basi pur sempre sulle proprietà di trasparenza degli strati pittorici alla radiazione IR. I vantaggi rispetto alla riflettografia sono di norma trascurabili, salvo taluni casi in cui sia alta la componente della radiazione riflessa a causa dei pigmenti presenti (tipicamente lo è per i bianchi, alcuni gialli e per il cinabro o vermiglione) e tale da disturbare la leggibilità del disegno, oppure quando la preparazione non offra un sufficiente contrasto col medium disegnativo, o in presenza di particolari pentimenti. Per quanto pochi siano purtroppo gli esempi pubblicati, è opportuno – quando possibile – considerare tale tecnica come utile integrazione delle analisi riflettografiche e radiografiche, oltre che di quelle in transilluminazione nel visibile.

Per meglio distribuire gli argomenti, una disamina con valore didattico e conoscitivo di esempi applicativi della riflettografia viene

---

<sup>4</sup> P. LE CHANU, *Les noms de couleur dans La Prédication de Saint Etienne de Vittore Carpaccio*, in *La couleur et ses pigments*, «TECHNE», 4, 1996, 90-98.

presentata nel capitolo seguente, mentre esempi di studi sistematici su *corpus* pittorici legati allo studio delle tecniche pittoriche e a riflessioni di natura storica sono materia della sezione successiva.

### Riferimenti bibliografici

- P. KUBELKA, F. MUNK, *Ein Beitrag zur Optik der Farbenstriche*, in «Zeitschrift für technische Physik», 12, 1931, 593-601.
- R.A. LYON, *Infra-red radiations aid examinations of paintings*, in «Technical Studies in the Field of the Fine Arts», 2, 1934, 203-212.
- J.R.J. VAN ASPEREN DE BOER, *Reflectography of paintings using an infra-red vidicon television system*, in «Studies in Conservation», 14, 1969, 96-118.
- J. R. J. VAN ASPEREN DE BOER, *Infrared Reflectography. A contribution to the examination of earlier European paintings*, Amsterdam 1970 (tesi di dottorato, Università di Amsterdam).
- G. WAGNER, *Fotografia con l'infrarosso*, Roma 1977.
- H. LOU GIBSON, *Photography by infrared, its principles and applications*, New York-Chichester-Brisbane-Toronto 1978.
- H.W. VAN OS, J.R.J. VAN ASPEREN DE BOER, C.E. DE JONG-JANSSEN, C. WIETHOFF, *The Early Venetian Paintings in Holland*, Maarssen 1978.
- H.W. VAN OS, J.R.J. VAN ASPEREN DE BOER (a cura di), *La pittura nel XIV e XV secolo, Il contributo dell'analisi tecnica alla storia dell'arte*, in *Atti del XXIV Congresso Internazionale di Storia dell'Arte*, III, Bologna 1983, 373-394.
- C.A. BAKER, *A Comparison of Drawing Inks Using Ultraviolet and Infrared Light Examination Techniques*, in P.A. ENGLAND, L. VAN ZELST (a cura di), *Application of Science in Examination of Works of Art. Proceedings of the Seminar*, Boston, September 1983, Boston 1985, 159-163.
- J.R.J. VAN ASPEREN DE BOER, *Examination by Infrared Radiation*, in «PACT», 13, 1986, 109-130.
- D. BERTANI, M. CETICA, P. POGGI, G. PICCIONI, E. BUZZEGOLI, D. KUNZELMAN, S. CECCHI, *A scanning device for infrared reflectography*, in «Studies in Conservation», 35, 1990, 113-117.
- P. SPEZZANI, *Riflettoscopia e indagini non distruttive. Pittura e grafica*, Milano 1992.
- J.K. DELANEY, C. METZGER, E. WALMSLEY, C. FLETCHER, *Examination of the Visibility of Underdrawing Lines as a Function of Wavelength*, in *Proceedings of the 10th ICOM Triennial Meeting*, I, Washington 1993, 15-19.
- E. WALMSLEY, C. METZGER, J.K. DELANEY, C. FLETCHER, *Improved visualization of underdrawings with solid state detectors operating in the infrared*, in «Studies in Conservation», 39, 1994, 217-231.

- P. SPEZZANI, *Le indagini non invasive*, in R. GOFFEN e G. NEPI SCIRÈ (a cura di), *Il colore ritrovato. Bellini a Venezia*, catalogo della mostra (Venezia, Gallerie dell'Accademia, 30 settembre 2000 – 28 gennaio 2001), Milano 2000, 181-183.
- D. BERTANI, *La riflettografia infrarossa*, in G. BUCCELLATI, A. MARCHI (a cura di), *Oltre il visibile. Indagini riflettografiche*, Milano 2001, 12-13.
- C. GALLAZZI, *Papiri e riflettografia*, in G. BUCCELLATI, A. MARCHI (a cura di), *Oltre il visibile. Indagini riflettografiche*, Milano 2001, 180-202.
- M. MILAZZO, *Fisica di base della riflettografia in infrarosso*, in G. BUCCELLATI, A. MARCHI (a cura di), *Oltre il visibile. Indagini riflettografiche*, Milano 2001, 21-28.
- M. BELLARIA, D. BERTANI, *La riflettografia infrarossa*, in A. CASTELLANO, M. MARTINI, E. SIBILLA (a cura di), *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Milano 2002, 227-250.
- D. BOMFORD (a cura di), *Art in the making. Underdrawing in Renaissance Paintings*, London 2002.
- G.C.F. VILLA, *Per un archivio di indagini fisiche non invasive*, in «Bollettino d'informazioni. Centro di Ricerche Informatiche per i Beni Culturali. Scuola Normale Superiore», XII, 2, Pisa 2002 [2004], 47-56.
- R. FONTANA, M.C. GAMBINO, M. GRECO, L. MARRAS, M. MATERAZZI, E. PAMPALONI, L. PEZZATI, P. POGGI, *New high resolution IR-colour reflectography scanner for painting diagnosis*, in *SPIE International Symposium on Optical Metrology*, 5146, 2003, 108-115.
- G. POLDI, *Analisi riflettografica di alcuni dipinti della Collezione Mattioli*, in F. FERSONZI (a cura di), *La Collezione Mattioli. Capolavori dell'avanguardia italiana*, Milano 2003, 409-428.
- G. POLDI, G.C.F. VILLA, *Schede scientifiche e Appendice iconografica*, in M.E. AVAGNINA, M. BINOTTO, G.C.F. VILLA (a cura di), *Catalogo scientifico delle collezioni. Pinacoteca Civica di Vicenza. Dipinti dal XIV al XVI secolo*, Cinisello Balsamo 2003, 501-579.
- G. POLDI, G.C.F. VILLA, *Analisi non invasive per le opere d'arte. Casi esemplari e repertorio iconografico*, Milano 2004.
- L. CONSOLANDI, D. BERTANI, *A prototype for high-resolution infrared reflectography of paintings*, in *Abstract book of 8th International Workshop on Advanced Infrared Technology and Applications* (Roma, 7-9 settembre 2005), Roma 2005.
- M. GARGANO, N. LUDWIG, M. MILAZZO, G. POLDI, G.C.F. VILLA, *A multispectral approach to IR Reflectography*, in *Proceedings of 8th International Conference on Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics And Conservation of the Cultural and Environmental Heritage* (Lecce, 15-19 maggio 2005), Lecce 2005.

- M. GARGANO, N. LUDWIG, G. POLDI, M. MILAZZO, G.C.F. VILLA, *Confronto di diversi dispositivi per la riflettografia in infrarosso*, in *Atti del III Convegno Nazionale di Archeometria: Innovazioni tecnologiche per i Beni Culturali in Italia* (Caserta, 16-18 febbraio 2005), Bologna 2006, 29-40.
- G. POLDI, G.C.F. VILLA, “*Cuius pictura est intuenda admirationi*”. *Contributo alla comprensione della tecnica di Antonello*, in M. LUCCO (a cura di) *Antonello da Messina. Catalogo completo*, catalogo della mostra (Roma, Scuderie del Quirinale 18 marzo - 21 giugno 2006), Cinisello Balsamo 2006, 91-113.
- G. POLDI, M. GARGANO, N. LUDWIG, *A new methodology for comparing IR reflectographic systems*, in «*Infrared Physics and Technology*», in corso di stampa.
- Le dessin sous-jacent dans la peinture*, I-XI, Louvain-la-Neuve, atti dei *Colloques* biennali tenutisi dal 1975 al 1997; dal 1999 il titolo dei convegni e dei relativi volumi è *Dessin sous-jacent et technologie de la peinture*. Con ampie bibliografie.

## 1.2 Riflettografia: esempi applicativi

---

### *La grafica*

Apparentemente può sembrare inutile l'effettuazione dell'indagine infrarossa su di un'opera grafica eseguita su carta, pergamena, papiro, ecc. La pratica dimostra il contrario, ove si consideri che un disegno finito a penna, pastello, acquerello o altra tecnica può celare uno schizzo eseguito con un ductus rivelato dall'infrarosso, anche ove sia stato successivamente cancellato, come accade sovente nel caso del carboncino (ottenuto per calcinazione in crogioli chiusi). Studi di laboratorio e indagini pratiche condotte su stesure a punta d'argento, punta di piombo, grafite, carboncino, sanguigna, pastelli, inchiostri bruni e scuri hanno evidenziato come i segni a punta d'argento e piombo, a grafite e carboncino siano chiaramente percepibili anche se coperti da uno o più strati di pigmento. In tono minore si rivelano le tracce di sanguigna, quelle di bistro – fuliggine di legno di faggio legata con acqua e gomma arabica – mentre meglio leggibili sono in genere altri inchiostri carboniosi scuri, quelli neri o grigi ottenuti dal nerofumo ricavato dalla combustione di candele o lampade poi diluito con acqua e gomma arabica. Scompare invece, in infrarosso, gran parte dei pastelli e, come già detto, quanto è eseguito con inchiostri ferro-gallici, riconoscibili per il caratteristico tono marrone derivato dalla sospensione di ossido di ferro in acido gallico (ricavato dalla spremitura delle galle di quercia), come nel caso del *Gruppo di donne su una piazza* attribuito ad Antonello da Messina [fig.1-2] ed eseguito con una finissima punteggiatura a pennello, così da suggerire allusivamente la vibrazione luminosa, con tocchi che svaniscono alla lettura in infrarosso.

Lo studio riflettografico sul disegno consente di seguire ogni ripensamento e passaggio creativo dell'artista, eventuali annotazioni marginali poi rimosse fino a recuperare, in alcuni casi, un segno ormai scomparso tramite la labile traccia rimasta negli interstizi del supporto. Osserviamo a titolo esemplare le opere di tre artisti di comune matrice formativa: un bolognese ospitato a lungo nella "delizia" estense di



1-2. Antonello da Messina, *Gruppo di donne su una piazza, con alti casamenti*, pennello e inchiostro bruno su carta; 212x191 mm (dimensioni massime), Parigi, Musée du Louvre, département des Arts graphiques, inv. 39028 (totale vis e IR).

Belriguardo, Biagio Pupini; un ferrarese che di Bologna fece il luogo elettivo, Girolamo da Carpi, ed infine un felsineo errabondo, il figlio d'arte Giovanni Battista Ramenghi.

Pupini è artista solito misurarsi con i modelli dall'antico, rielaborati con una tecnica disegnativa dall'innato senso pittorico, magistralmente giocata sul chiaroscuro, in composizioni dove una moltitudine di persone si accalca in primo piano, a suggerire l'idea del bassorilievo scolpito o del fregio dipinto. La messinscena della *Decollazione del Battista* [fig.3-4] è un unicum nel percorso dell'artista, abitualmente impegnato nell'articolazione di interni o esterni dalla complessa ed elaborata spazialità: qui la scena è sviluppata su due soli piani di rappresentazione e con l'apice della figurazione nella Salomé che, salite le scale, presenta la testa del Battista a Erodiade e Erode. L'analisi infrarossa rivela come la prima idea di Pupini fosse invece più consona al suo agire abituale, considerando come quello che nella versione finale del disegno è un ampio sfondo paesistico trattato a biacca, nella prima elaborazione del tema si presentava probabilmente come un'idea di palazzo – tratteggiato con una matita grassa, probabilmente carboncino – secondo uno sviluppo in ampia tangenza con il cantiere raffaellesco di Roma, che Biagio seguì con estrema attenzione.

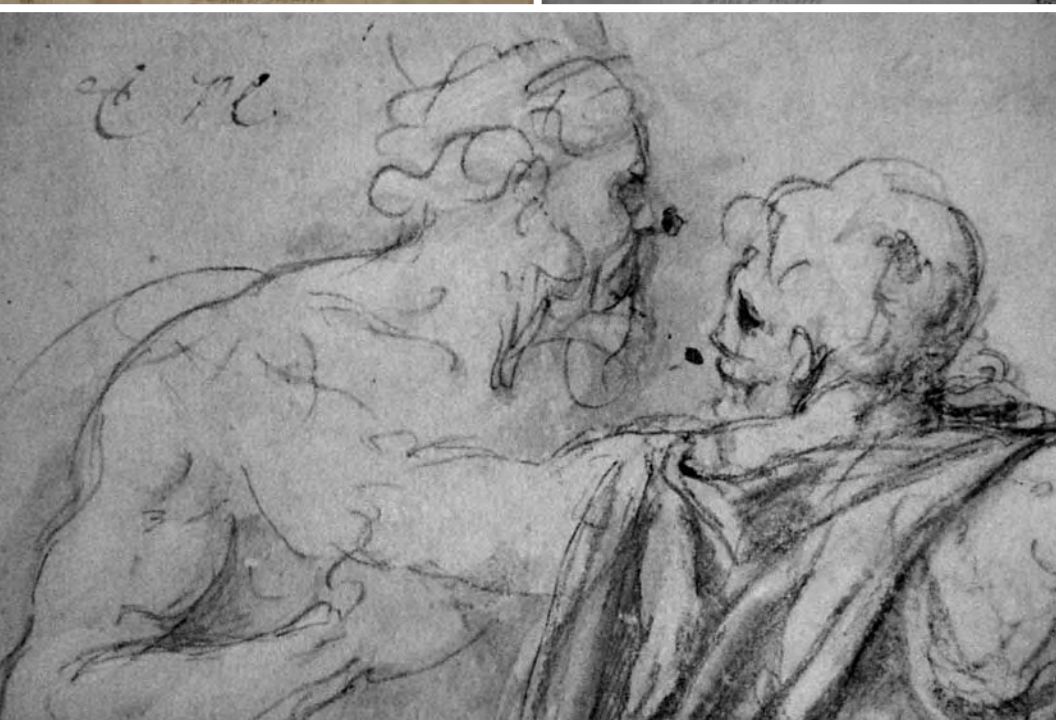
Cantieri romani cui non fu certo insensibile, come tanti altri artisti emiliani, Girolamo da Carpi, che spesso calcò le impalcature con il sodale Pupini. Numerosi sono i soggiorni testimoniati per Girolamo a Roma, sia per gli studi dall'antico, sia per aggiornarsi sulle novità di



3-4. Biagio Pupini, detto Biagio dalle Lame, *Decollazione del Battista*, pennello, inchiostro bruno, acquerello beige e bruno, lumeggiature a biacca, disegno preparatorio a matita nera su carta acquerellata in beige; forma centinata; controfondato; 405x252 mm, Parigi, Musée du Louvre, département des Arts graphiques, inv. 10118 (totale vis e IR).

Michelangelo, Raffaello e Giulio Romano. E fu proprio il monumentalismo di Giulio Romano l'influsso più significativo sul disegno di Girolamo [fig.5-7], come chiaramente evidenziato dal primo abbozzo a carboncino, di mirabile freschezza inventiva se poi paragonata all'asprezza della successiva elaborazione a penna e biacca.

Il *Guerriero in antica armatura* [fig.8-10] denuncia immediatamente, anche tramite la provenienza dal *Libro de' Disegni* di Giorgio Vasari, la sua cultura di matrice manierista e la profonda conoscenza delle esperienze vasariane e salvatesche del suo autore. Un linguaggio qui sciolto in un più composto classicismo, evidente nelle attente proporzioni anatomiche e nel contegno dei dettagli descrittivi. Elementi cui Ramenghi giunge solo nel disegno finito, ché gli interventi di ripensamento sulla posizione degli arti e del ruolo da dare al cimiero sono orientati a togliere alla figura la sua primigenia aria dinoccolata, così da privarla di quell'eleganza formale insistita tanto debitrice della cultura manierista.



5-7. Girolamo Sellari, detto Girolamo da Carpi, *Studio di due re inginocchiati*, penna e inchiostro bruno, acquerello bruno, lumeggiature bianche, disegno preparatorio a matita nera su carta cerulea, 270x200 mm, Parigi, Musée du Louvre, département des Arts graphiques, inv. 6173 (totale vis e IR, dettaglio IR).





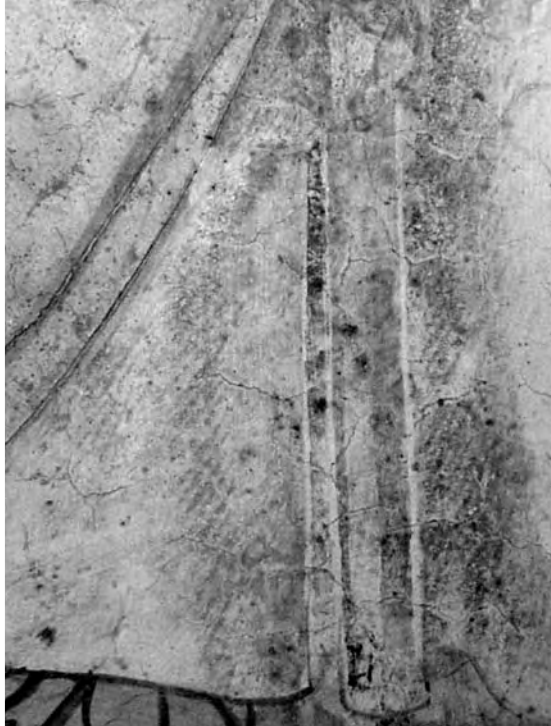
8-10. Giovanni Battista Ramenghi, detto il Bagnacavallo junior, *Guerriero in antica armatura, raffigurato in piedi e in posizione quasi frontale mentre impugna una lancia, penna e inchiostro nero, acquerello bruno, lumeggiature bianche, disegno preparatorio a matita nera su carta cerulea; pentimenti a matita nera lungo i contorni della figura; controfondato; 429x259 mm, Parigi, Musée du Louvre, département des Arts graphiques, inv. 8894 (totale vis e IR, dettaglio IR).*

## Gli affreschi

Se non esiste, ad oggi, un metodo fisico non invasivo in grado di passare oltre il carbonato di calcio e il materiale inerte (sabbia, polvere di marmo) dell'intonachino così da leggere l'eventuale sinopia – il disegno preparatorio solitamente realizzato prima a carboncino, poi ripassato con terra rossa – sull'arriccio, l'infrarosso mostra di avere una sua utilità ove si consideri che sovente l'artista ha eseguito interventi a secco a puntualizzare dettagli compositivi o sottolineare impostazioni volumetriche. Tipico il caso di un pittore attivo principalmente in Cadore e nel bellunese, Gianfrancesco da Tolmezzo, che negli affreschi della chiesa di San Floriano a Forni di Sopra [fig.11-13] evidenzia alla lettura riflettografica le matrici profonde della sua arte, strutturata in una popolare traduzione delle invenzioni tedesche secondo l'interpretazione grafica offerta dalle incisioni di Martin Schongauer. Evidente la sottolineatura del perimetro della veste del Cristo e gli sbalzi dei rilievi sottolineati dall'accurato tratteggio parallelo ad annotare anche i chiaroscuri, in un tracciato grafico riportato probabilmente con nero di vite (carbonio ottenuto in carbonaie per distillazione secca di tralci di vite, è distinguibile con alcune analisi su prelievi o micro-Raman) applicato con una stesura molto liquida al di sotto di velature di pigmento estremamente sottili.

Nell'affresco staccato dalla chiesa milanese di San Sepolcro, raffigurante un *Cristo deposto dalla croce*, opera di Bramantino conservata presso la Pinacoteca Ambrosiana [fig.18-21], emerge invece l'utilità dell'indagine infrarossa non tanto nel sottolineare elementi strutturali dell'immagine, quanto per evidenziare in un'opera che ha subito drammatiche vicissitudini, e oggi estremamente rovinata, tutte quelle che sono le integrazioni eseguite a tempera o ad acquerello a completare le originali parti a fresco superscritti. Sottolineate dalla risposta in infrarosso da un diverso tono di grigio, con le zone più chiare o marcatamente più scure che indicano i punti di intervento successivi alla prima stesura dell'opera.

La riflettografia offre informazioni importanti soprattutto nei casi in cui la pittura murale non sia eseguita, o non lo sia completamente, a buon fresco, quando cioè presenti ritocchi a secco (realizzati con tempera o altro legante) o, ad esempio, a calce: non quindi con una base contenente carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ , anche detto bianco di San Giovanni, ottenuto per spegnimento della calce viva e la carbonatazione dell'idrato di calcio) ma di idrato di calcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



11-13. Gianfrancesco da Tolmezzo, *Cristo benedicente*, affresco, Forni di Sopra, Chiesa di San Floriano (totale e dettagli IR).



14-17. Amico Aspertini, *Cristo deposto nel sepolcro*, affresco, Bologna, Chiesa di San Martino (totale e dettagli IR).



La pittura a latte di calce su intonaco fresco o secco si distingue dall'affresco puro per la struttura granulare della superficie e per l'aspetto opaco e coprente, enfatizzato sempre più quanto meno l'intonaco è umido al momento della stesura del pigmento.

E di colori mescolati e legati dalla calce, e in parte ad olio su muro, possiamo parlare nel caso di Amico Aspertini [fig.14-17]: che il suo *Cristo deposto* non sia ad affresco lo capiamo dalla consistenza lattiginosa del pigmento bianco che distingue tutta la composizione, differente dal bianco di San Giovanni utilizzato nel buon fresco, oltre che dall'aspetto granuloso della superficie dell'imprimitura esaltata dal gioco degli impasti della tavolozza monocromatica. In quest'opera Aspertini sottolinea graficamente zone in ombra e dettagli somatici, secondo un'impostazione operativa messa a punto dall'artista già nelle *Storie della Passione* della Rocca di Gradara, eseguite negli ultimi anni del Quattrocento.



18-21. Bartolomeo Suardi, detto Bramantino, *Cristo in pietà*, affresco staccato e trasportato su tela, Milano, Pinacoteca Ambrosiana (totale VIS, dettagli IR).

Un ciclo decorativo in cui osserviamo la genesi di un linguaggio decorativo, ritrovando il medesimo ritmo narrativo tutto svolto sul primo piano, rigido e semplificato nella staticità di figure quasi estrapolate da bassorilievi classici che caratterizzano anche l'intervento inequivocabilmente aspertiniano in San Martino. Decorazioni che



significativamente si collocano poco prima del taccuino di disegni denominato Codice Wolfegg (Württemberg, Scholss Wolfegg, collezione dei Principi Waldburg-Wolfegg), ricco di fogli di grafica con appunti e idee tratte dall'antico, utile a livello attributivo rispetto alle pitture murali citate poiché qui ritroviamo, a livello disegnativo, la traduzione su carta di quanto già impostato nelle pitture monocrome circa le sottolineature grafiche (si vedano in particolare i fogli 31v e 32r).



22. Francesco Raibolini, detto Francia, *Un converso francescano affronta la prova del fuoco per dimostrare l'Immacolata Concezione*, tavola, 22x183 cm (la predella nel suo complesso), Lucca, Basilica di San Frediano (totale IR).

### *Spolveri, cartoni e incisioni*

Ben nota e molto semplice è la tecnica del riporto tramite spolvero: con una punta metallica si opera una teoria di fori lungo le linee principali di un disegno, elaborato in alcuni casi su di una serie di fogli di carta uniti l'un con l'altro a formare un cartone delle dimensioni finali dell'opera (ove si desideri salvare l'idea compositiva si possono porre dei fogli sottostanti su cui replicarla). Appoggiato sul supporto finale, il cartone crivellato viene a questo punto ripassato con un sacchetto intriso di polvere di carbone permettendo così a questa di lasciare, attraversando i fori, una traccia sulla superficie che sarà poi dipinta. Impronta poi ripassata a pennello e inchiostro tanto da permettere al segno di fungere da canovaccio all'esecuzione pittorica, consentendo all'artista di cancellare il puntinato carbonioso. In alcuni casi la superficialità, l'approssimazione con cui il pittore ha compiuto quest'ultima operazione permette di leggere agevolmente lo spolvero: ad esempio, l'esame di un affresco ad occhio nudo e con lente d'ingrandimento, a luce radente o riflessa, consente di rilevare le tracce dello spolvero sull'intonaco fresco grazie alla trasparenza dello strato pittorico. Oppure si hanno casi quali la predella della Pala dell'Immacolata Concezione di Francesco Francia, dal bolognese lasciata in San Frediano a Lucca [fig.22-23]: le piccole scene raffigurate, alte poco più di venti centimetri, sono eseguite a monocromo in gradazioni brune e una stesura compendiarica a seguire attentamente il riporto dal cartone, come indica la puntatura che l'artista non si è premurato di cancellare e la cui secchezza d'impostazione ha spesso portato a metterne in dubbio l'autografia. Una noncuranza rintracciabile anche nelle vesti di uno degli angeli





23. Francesco Raibolini, detto Francia, *Elsino, abate di Rumsey, celebra la festa dell'Immacolata Concezione*, tavola, 22x183 cm (la predella nel suo complesso), Lucca, Basilica di San Frediano (dettaglio IR).

eseguiti da Michele Angelo di Pietro nell'*Assunzione della Vergine e consegna della cintola a san Tommaso* [fig.24], interessante perché qui lo spolvero è estremamente diradato e solo sommariamente seguito nella finale strutturazione a lacca rossa della veste, risultando poi accompagnato da un semplice tratteggio parallelo a impostare le ombre del panneggio.

Lo spolvero era utilizzato fin dal Trecento nella tecnica dell'affresco soprattutto per riportare i motivi ornamentali: ed è quanto possiamo osservare anche in un dipinto su supporto mobile, la tavola firmata "opus iohannis/ mansuetis" conservata a Castelvecchio. La seriale



24. Michele Angelo di Pietro, *Assunzione della Vergine e consegna della cintola a san Tommaso*, tavola, 171,5x134,6 cm, Sarasota (Florida), Ringling Museum of Art (dettaglio IR).

*Madonna con il Bambino* [fig.28-29], di stretta osservanza belliniana, è esaltata da due paesaggi fluviali di luminosa profondità cristallina che appaiono ai lati di un coloratissimo drappo di damasco rosso, il cui decoro è chiaramente riportato tramite spolvero come si evince facilmente dai molti punti ancora visibili.

Differente il caso del *Cristo* di Zaganelli [fig.25], caposaldo critico per la ricostruzione del corpus del pittore di Cotignola – l'opera firmata e datata "Xhs. 1514./ frācischus. ch/ otignolēsis .f" – i cui



25. Francesco Zaganelli, *Cristo portacroce*, tavola, 77x55 cm, Napoli, Museo Nazionale di Capodimonte (dettaglio IR).

dipinti sono spesso confusi con quelli del fratello Bernardino. E forse la fiacchezza esecutiva sovente notata e connotante il Cristo deriva proprio dalla stanchezza inventiva del riporto da spolvero, estesamente leggibile nell'involuto panneggio – siamo nel 1514! – tipico di un artista eccentrico profondamente legato a matrici culturali di area tedesco düreriana.

In un *Ritratto di giovane* a Berlino – la cui ascrizione a Lorenzo Costa appare oggi convincente, anche in rapporto con il firmato *Ritratto di Giovanni II Bentivoglio* degli Uffizi – si può invece osservare nitidamente la puntinatura dello spolvero intorno agli occhi e sul profilo del viso, indicando come l'artista avesse probabilmente studiato l'effigiato su carta e solo a elaborazione terminata si fosse dedicato alla pittura.

Ampiamente concepita su carta la *Madonna in trono con il Bambino tra i santi Giacomo maggiore, Simone, Francesco e Bonaventura* ideata da Luca Signorelli e già nella chiesa di San Francesco ad Arcevia (Ancona), opera didatticamente importante poiché abbiamo la presenza, sotto la veste di san Giacomo [fig.30-31], di uno spolvero non cancellato né ripassato a strutturare sulla spalla parte dell'intreccio decorativo dello sfondo, più in basso un'asola mai realizzata, oltre a



26. Michele Angelo di Pietro, *Assunzione della Vergine e consegna della cintola a san Tommaso*, tavola, 171,5x134,6 cm, Sarasota (Florida), Ringling Museum of Art (dettaglio IR).

27. Francesco Zaganelli, *Cristo portacroce*, tavola, 77x55 cm, Napoli, Museo Nazionale di Capodimonte (dettaglio IR).



28-29. Giovanni Mansueti, *Madonna con il Bambino e San Girolamo*, tavola, 68x66 cm, Verona, Museo di Castelvechio (totale e dettaglio IR).



30-32. Luca Signorelli, *Madonna in trono con il Bambino tra i santi Giacomo maggiore, Simone, Francesco e Bonaventura*, tavola, 230x185 cm, Milano, Pinacoteca di Brera (dettagli IR).



33-35. Bartolomeo Vivarini, *Madonna con il Bambino*, tavola, 55x40 cm, Bergamo, Pinacoteca dell'Accademia Carrara (totale e dettagli IR).



36-38. Bartolomeo Suardi, detto Bramantino, *Adorazione del Bambino*, tavola, 86x85 cm. Milano, Pinacoteca Ambrosiana (totale e dettaglio vis, dettaglio IR).

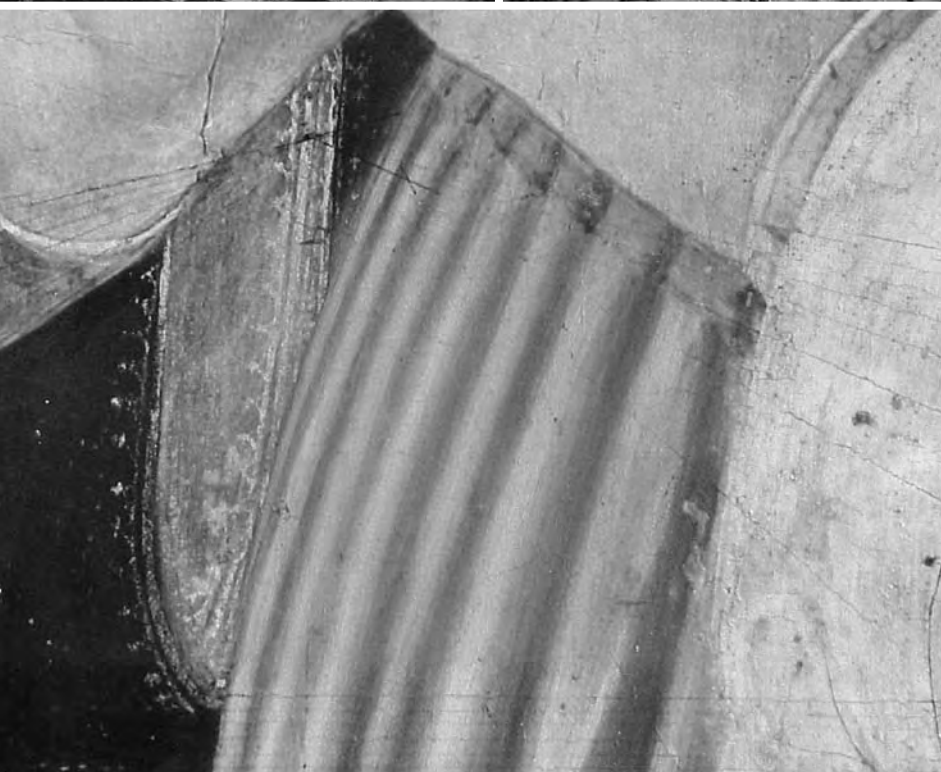


uno spolvero parzialmente rimosso e ripreso a pennello nelle pieghe del manto. Nel medesimo modo è meccanicamente ripreso il tracciato di contorno a definire mano della Madre e gambe del Bambino, eseguite su di un puntinato qui attentamente spazzolato e quindi cancellato una volta effettuato il ripasso a pennello [fig.32].

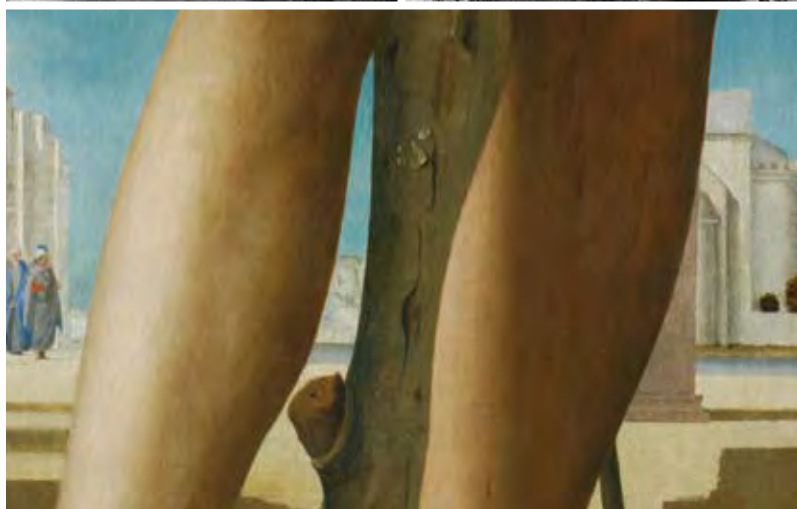
Simile risultato finale, ma ottenuto con un mezzo differente, è quello della *Madonna con il Bambino* di Bartolomeo Vivarini oggi conservata all'Accademia Carrara [fig.33-35], frutto di un riporto da incisione diretta da cartone. Diffuso fin dal termine del Quattrocento, l'uso del cartone permette il trasferimento senza variazione di dimensioni rispetto all'opera finale e una definizione in ogni dettaglio: la traduzione sul supporto finale avviene tramite calco, facendo correre uno stilo lungo i contorni delle figure da riportare, a volte dopo aver annerito con polvere di carbone il verso del foglio che le conteneva, permettendo così ad una traccia scura di depositarsi sulla superficie su cui il foglio era stato preventivamente appoggiato. Che non si tratti di un disegno a mano libera quello della Madonna di Vivarini è evidente dalla meccanicità del segno, spigoloso e duro nei suoi contorni ed eseguito a piccoli tocchi, tipici di chi deve seguire una traccia incisa: la mano sinistra della Vergine, su cui poggia quella del Bambino, illustra chiaramente quanto appena considerato.

L'incisione diretta è fondamentalmente il mezzo di maggior fortuna per compiere tracciati sottostanti e costruzioni prospettiche: una casistica solitamente già individuabile alla semplice osservazione diretta o a luce radente di un'opera. In alcuni casi, però, l'infrarosso offre utili sottolineature: ecco che allora nell'*Adorazione* di Bramantino all'Ambrosiana [fig.36-38] se l'architettura attentamente incisa è visibile a occhio nudo, solo in infrarosso si possono osservare le incisioni a delineare il pannello del manto della Vergine, necessarie all'artista poiché, impiegando la coprente azzurrite nel primo strato solo l'incisione può consentirgli di avere una guida nella modellazione delle pieghe, esattamente come s'usava nel Trecento.

Nella *Madonna con il Bambino* d'area verrocchiesca conservata a Edimburgo [fig.39-41] in infrarosso, oltre ad uno stato conservativo assai lacunoso, sono esaltate le incisioni prospettiche di ogni dettaglio, sottarco e mattoni del fondo compresi, con il punto di fuga accuratamente picchiettato al di sotto delle mani giunte della Vergine, nel medesimo modo prefigurato anche da Antonello da Messina nel *San Sebastiano* di Dresda [fig.42-44], che se non è osservabile riflettograficamente appare perfettamente in radiografia.



39-41. Attribuito ad Andrea del Verrocchio e bottega, *Madonna con il Bambino*, tavola trasportata su tela, 106,7x76,3 cm, Edimburgo, National Gallery of Scotland (totale e dettagli IR).



42-44. Antonello da Messina, *San Sebastiano*, tavola trasportata su tela, 171x85,5 cm  
Dresda, Staatliche Kunstsammlungen, Gemäldegalerie Alte Meister (dettagli IR, RX  
e vis).

## Restauri e pulizie

«Quando sento, anche da parte di colleghi e di critici, pronunciare, di fronte a certi quadri, frasi come “probabilmente rifatto” oppure “chissà quanto l’hanno ridipinto”, la mia tristezza è profonda; perché è proprio dovere della critica di trasformare quegli interrogativi e quei dubbi in affermazione o in negazione, indicandone i termini mentre si sta procedendo nella lettura dell’opera.»

R. LONGHI, *Problemi di lettura e problemi di conservazione*, in A. CONTI, *Storia del restauro e della conservazione delle opere d’arte*, Milano 1973, 7.

Come già sottolineato, le riprese in infrarosso consentono di evidenziare disomogeneità cromatiche correlabili con le caratteristiche di riflessione, assorbimento e trasmissione dei diversi elementi a costituire pigmenti e strati preparatori della pittura. I casi di questa sezione sono stati scelti per l’evidenza con cui si percepiscono le incoerenze dei pigmenti costituenti l’ultimo strato pittorico, fornendo così dati utili circa rifacimenti, integrazioni e restauri oltre che, naturalmente, tecnica esecutiva e identità stessa dei pigmenti.

La tavola di Alvise Vivarini presentata [fig.45-46] è stata chiaramente vittima di una selvaggia e improvvida pulitura, certamente effettuata con soda caustica e forse preceduta da una completa raschiatura del lapislazzuli che strutturava il manto della Vergine. Se l’evanescenza del colore originale impedisce di leggere il cretto della pigmentazione, l’infrarosso riesce a recuperare felicemente ombreggiature e castoni della forma.

Ai tipi iconografici di Alvise si rifà un pittore di cui osserviamo una delle cinque variazioni da un prototipo sconosciuto: la *Madonna con il Bambino* di Jacopo da Valenza [fig.47-48]. Anche qui l’accuratissima esecuzione dell’opera è rovinata da cattivi interventi: vaste abrasioni della pellicola pittorica, dovute a incaute puliture evidenti nello sfondo, si rilevano nel manto, nelle mani e nell’aureola della Madonna oltre che sul corpo del Bambino. La riflettografia è stata fondamentale per il recente restauro, poiché la preparazione a gesso e colla che riveste il verso della tavola ha provocato una scarsa leggibilità delle radiografie.

In un’altra opera dell’Accademia dei Concordi di Rovigo, attribuita a Pasqualino Veneto [fig.49], abbiamo chiaramente evidenziati sui bordi del manto della Vergine disomogeneità cromatiche – le parti scure indicano zone di caduta del colore – dovute a vecchie stuc-



45-46. Alvise Vivarini, *Madonna con il Bambino*, tavola, Verona, Museo Civico di Castelvechio (totale e dettaglio IR).

47-48. Jacopo da Valenza, *Madonna con il Bambino*, tavola, 65x50,5 cm, Rovigo, Pinacoteca dell'Accademia dei Concordi (totale e dettaglio IR).



49. Pasqualino Veneto, *Madonna con il Bambino*, tavola, 69x58,5 cm, Rovigo, Pinacoteca dell'Accademia dei Concordi (totale IR).

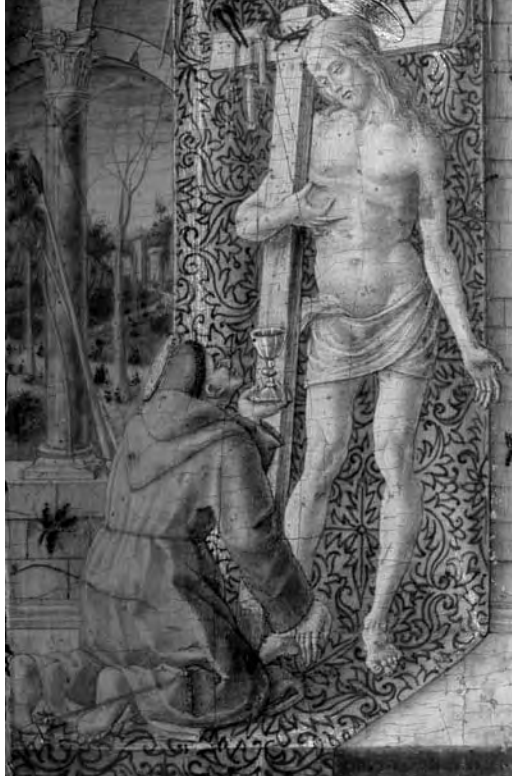
50. Giambattista Cima da Conegliano, *Testa di Santa?*, tavola, 25x18,3 cm, Milano, Museo Poldi Pezzoli (totale IR).

cature ed una vasta presenza di abrasioni e rifacimenti di restauro. Alcune differenze tonali nelle scale di grigio sono correlabili con la diversa densità del pigmento che si riscontra dalle zone dei massimi scuri sino a quelle lumeggiate, con le immagini infrarosse che esaltano il ductus della pennellata, permettendo una miglior lettura della costruzione del pannello.

Situazioni completamente differenti quelle che invece osserviamo in una coppia di dipinti del museo Poldi Pezzoli di Milano.

Il primo è una *Santa* di Cima da Conegliano [fig.50]: acquistata nel 1889 da Giuseppe Bertini – il più importante consigliere di Gian Giacomo Poldi Pezzoli per la pittura – mutila della parte inferiore, fu ricostruita nel 1890 da Luigi Cavenaghi con un tipico intervento manipolatorio da porre sul crinale della falsificazione: il restauratore completò la zona mancante con l'innesto di una tavoletta, integrando poi a pennello mento, collo e spalle della figura.

Indubbiamente un capolavoro del restauro integrativo ottocentesco per l'abilità tecnica con cui è stato eseguito il rifacimento, solcato da una fine crettatura a trame parallele in mimetica approssimazione con lo stile cimesco (Cavenaghi non fu sempre così attento: al cielo della *Madonna con il Bambino in piedi su un parapetto* di Bellini



51-52. Carlo Crivelli, *San Francesco raccoglie il sangue di Cristo*, tavola, 20x16,3 cm  
Milano, Museo Poldi Pezzoli (totale e dettaglio IR).

del Museo di Castelvechio, restaurata nel 1909, diede effetti tonali assolutamente desueti al veneziano).

La tempera di Crivelli [fig.51-52] mostra invece un'altra potenzialità dell'indagine: restaurata nel 1951 da Mauro Pelliccioli con una semplice pulizia e integrazione delle cadute, la tavoletta è eseguita con tecnica da miniatore esaltata dalla riflettografia, che evidenzia le lumeggiature in oro del drappo a celare parzialmente lo sfondo. Non firmata né datata, ma inequivocabile l'attribuzione a Crivelli, gli studiosi hanno a lungo dibattuto sulla collocazione cronologica del dipinto, ponendolo chi al nono decennio del Quattrocento chi ad anni giovanili in presunta relazione con la *Madonna con il Bambino* di Castelvechio. Ma osservando bene il *San Francesco che raccoglie*



53-55. Maestro sardo- catalano, *Santa Emerenziana*, tavola, 136,8x80 cm, Torino, collezione privata (totale vis e dettagli IR).



*il sangue di Cristo* scopriamo in basso a destra, sotto una ridipintura bruna, la scritta “Opus karoli crivelli venet[...]/ miles verus”.

Il veneziano Crivelli, nato intorno al 1430, otterrà solo il 2 aprile 1490 dal principe Ferdinando di Capua il titolo di “miles” con atto rilasciato in “Terra Francavillae”: di questo vanto si fregerà nelle opere posteriori al 1490, segnando così un termine post quem per il nostro pezzo.

La *Santa Emerenziana* [fig.53-55], opera dell'ultimo ventennio del Quattrocento di un artista di chiara matrice sardo catalana, è esempio di come le indagini infrarosse possano coadiuvare in occasione di dipinti problematici. Le due assi lignee su cui è stesa la pellicola pittorica mostrano infatti uno stato conservativo assai differente: se nella tavola di sinistra una serie di ritocchi interessano gli incarnati di viso e mano, evidenziati dalle zone tonali di grigio più scuro, accanto a un'ampia ridipintura del manto rosso, del tutto dissimile appare in infrarosso la tavola destra. La decorazione a pastiglia è eseguita a mecca su argento e le rare tracce di pigmento sono incongruenti con quanto riscontrato nell'altra tavola, segnalando essere questa parte del supporto una probabile giunta ottocentesca accostata a completare la figura prima dell'immissione sul mercato antiquario. A confortare nella datazione e autenticità della tavola originaria è la tipologia del disegno, tracciato con un inchiostro a base carboniosa e un pennello rado, con poche e fini setole, tanto da consentire all'artista la stesura di un'ampia teoria di tratti paralleli strutturati a distinguere il tramato chiaroscurale, apprezzabile nelle parti in ombra del collo e del viso della santa. Al di sotto della cui mano sinistra si percepisce poi un tratto di estrema sottigliezza grafica, incrociantesi tra dito medio e anulare e tale da sottolineare la notevole perizia tecnica del pittore, abilissimo nella modulazione della notevole decorazione bulinata su fondo oro della veste.

### *Riutilizzi e variazioni in corso d'opera*

L'indagine infrarossa si rivela anche di grande utilità nell'individuazione di varianti disegnative e pittoriche – in molti casi queste ultime segnalate anche dalla radiografia – o nell'identificazione di riutilizzi di supporti da parte di un medesimo artista o da altri.

Al di sotto della pellicola pittorica della *Vergine leggente* della collezione Forti, già attribuita ad Antonello da Messina [fig.56-61], in infrarosso appare un disegno assolutamente dissimile alla figurazione



56-61. Maestro valenzano, *Vergine leggente*, tavola, 38,7x26 cm, Venezia, collezione Mino Forti (totale vis, IR e RX, dettagli IR).

finale. E' infatti delineato un san Michele arcangelo, la spada sguainata retta dal braccio destro in corrispondenza dell'attuale naso della Vergine, osservato da un personaggio alla sua destra e posto di fronte a caratteristici archi gotici a sesto acuto, con tre aperture cuspidate di cui le minori con rilievi trilobati entro la cuspidate triangolare. Una prima versione solo in parte eseguita pittoricamente, come deducibile dal raffronto con la radiografia. La radiazione infrarossa non è infatti in grado di attraversare i pigmenti neri del fondo, restituendo solo l'immagine della versione sottostante che corrisponde alle campiture a colore della rappresentazione finale. La radiografia, al contrario, mostra di tutta la versione iniziale solo i particolari dipinti, in specie con pigmenti radiopachi, come la biacca, e non il disegno. Il dipinto sottostante doveva quindi essere rimasto allo stato di abbozzo prima del riutilizzo della tavola con la successiva definizione del soggetto attuale. Argomento che, congiuntamente all'esecuzione della versione finale, di intensità e tipologia prossime alla prima idea, induce a ritenerle autografi di un medesimo autore che si ritiene essere un pittore valenzano in date intorno al 1470, cronologia indirizzata dagli interessi prospettici dell'autore del San Michele sottostante (si osservi l'aureola in scorcio). Sicuramente già dipinta doveva essere l'architettura nella regione superiore, definite le ombre degli oggetti





62-63. Filippo Lippi, *Madonna con il Bambino, santi e un donatore*, tavola, Venezia, collezione Cini (totale vis e IR).

marmorei e parzialmente pigmentata la figura dell'arcangelo, di cui risultano più assorbenti in infrarosso parti dell'armatura, l'aureola e le ali a coprire una porzione d'intradosso dell'arco retrostante. Prima di essere disegnata la figura principale, plausibilmente con un gessetto nero appuntito a garantire la miniaturistica finezza richiesta, solo l'architettura era stata incisa, intuendosene la geometria in luce radente. In riflettografia è anche individuabile il gesto libero e ampio con cui il pittore ha coperto, con un pennello intriso di un pigmento scuro a base di rame (probabilmente verde), la prima versione per procedere nuovamente a dipingere la tavola, lasciando libera da questa grossolana campitura il centro del dipinto, così da mantenere una base chiara su cui stendere il disegno del volto della Vergine, delineata negli incarnati con minime varianti rispetto alla pittura. Disegnate appaiono infatti le palpebre, le sopracciglia sotto il velo – nella versione grafica forse non così basso sulla fronte – mentre nulla traspare sotto gli angeli reggicorona, neppure a segnare la struttura dei manti. Resta inspiegabile il motivo per cui l'artista abbia abbandonato l'opera primigenia, dalle risultanze delle indagini di ottima fattura e in fase di ultimazione, per apporvi al di sopra un'iconografia totalmente differente. E, soprattutto, non si hanno



64. Giovanni Martini, *Presentazione al tempio*, tavola, Spilimbergo, Duomo (dettaglio IR).

elementi sufficienti per sostenere che il disegno sottostante sia della medesima mano di chi ha poi dipinto la *Vergine leggente*.

Di più semplice discussione e analisi il tema delle variazioni d'autore in corso d'opera: la tavoletta con la *Madonna con il Bambino e santi* della collezione Cini di Venezia [fig.62-63] mostra un giovane Filippo Lippi intento a ragionare sulle nuove concezioni prospettiche da pochi anni introdotte dal milieu guidato da Brunelleschi. Ecco che allora il fiorentino decide di variare in fase di stesura pittorica quanto ideato graficamente, chiudendo le monofore ai lati dell'ambiente e mutando la parte superiore dell'architettura eseguita a mano libera, a pennello. Manifesta poi l'ampia teoria di cambiamenti che connota tutta la superficie, evidenziando una complessa elaborazione formale: la posizione della Vergine è abbassata, come notiamo dalla prima impostazione dell'aureola che, già tracciata, era più alta, e modificata è infine la gesticolarità delle mani dei personaggi sul fronte della scena.

Un livello di definizione molto sommario fissa invece testi quali la *Presentazione al tempio* di Giovanni Martini da Udine [fig.64], artista di cui è nota la maggior dimestichezza con l'intaglio che il pennello, palese nella rigidità dei pochi segni che definiscono i panneggi e





65-71. Tiziano Vecellio, *Adorazione dei Magi*, tela, 120x233, Milano, Pinacoteca Ambrosiana (totale vis e IR, dettagli IR e vis).

l'ossatura generale dell'opera, con la semplice costruzione del viso ben rivelata dal riposizionamento dei tratti somatici.

Opera per cui le analisi tecniche, accanto alla ricerca documentaria, si sono rivelate fondamentali per un consapevole intervento conservativo è l'*Adorazione dei Magi* di Tiziano Vecellio [fig.65-71], eseguita dal cadorino per il cardinale Ippolito d'Este e poi passata a Carlo Borromeo. Il dipinto presenta infatti un duplice caso di variazioni: da un lato una serie di ripensamenti d'autore, dall'altro l'intervento artefatto di un restauratore a coprire un poco pudico cagnolino. Circa i primi, l'infrarosso mostra numerosi pentimenti, di cui i più significativi riguardano i due uomini a cavallo sulla destra, dietro i quali era originariamente dipinta una terza testa, mentre alle spalle della capanna sopraggiungevano un paio di cammelli – uno cavalcato da un uomo, il capo cinto da un elaborato copricapo – poi





72. Tiziano Vecellio, *Madonna con il Bambino tra san Giovanni Battista e un santo*, trasporto da tavola su tela, 62,7x93 cm, Edimburgo, National Gallery of Scotland (Duke of Sutherland Loan) (totale IR).

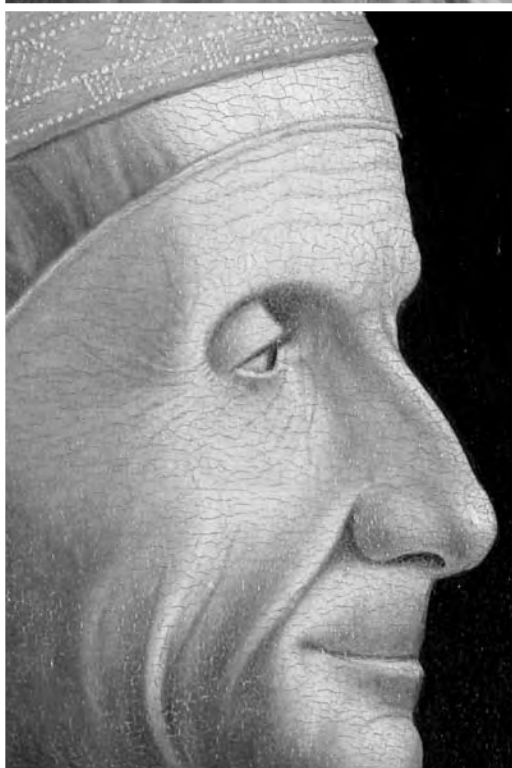
73-75. Francesco Vecellio, *Madonna con il Bambino tra i santi Dorotea e Gerolamo*, trasporto da tavola su tela, 58,5x86,5 cm, Glasgow, Kelvingrove Art Gallery and Museum (dettagli e totale IR).

coperti forse a dare maggior respiro al cielo sovrastante la scena sacra. In primo piano, invece, una macchia di vegetazione pittoricamente incongrua celava un cagnolino dal pelo chiaro e rossiccio, la zampa posteriore inequivocabilmente alzata. Bestiola che, come apprendiamo dal *De pictura sacra* di Federico Borromeo (1624), fu fatta celare dal cardinale Ippolito alla luce dello sconcio atteggiamento.

In conclusione presentiamo un esempio di variazione all'interno della ripresa da un soggetto noto. Nella sua *Sacra conversazione in un paesaggio*, Francesco Vecellio [fig.73-75] riprende quasi pedesquamente l'impostazione di uno dei fortunati modelli canonizzati fin dagli anni Venti del Cinquecento da Tiziano [fig.72], solo sostituendo la coppia di santi e modificando in ultimo l'inclinazione del viso della Madonna, a livello sottostante delineato secondo quanto proposto dal celebre fratello minore.

### *Originale e derivazioni*

Il *Ritratto del doge Leonardo Loredan* di Giovanni Bellini (tela, Londra, National Gallery) è, per posa frontale e minimalismo figurativo, una delle immagini iconiche della grande stagione lagunare quattrocentesca. Ad esso si legano una serie di versioni derivate forse da un originale perduto, eseguito probabilmente nei primi anni del Cinquecento (l'elezione di Loredan avvenne il 2 ottobre 1501): il doge, più anziano di quanto non appaia nell'interpretazione di Gianbellino, è raffigurato di profilo a destra con, alle sue spalle, un brano veneziano di non palese identificazione. Oltre alle due tavole qui presentate una terza versione, citata fin dall'inventario del 1754, era conservata presso la Gemäldegalerie di Dresda (tavola, 70,5x55 cm, bruciata nel 1945) simile nelle dimensioni ad una quarta replica, testimoniata negli anni Cinquanta del Novecento in una collezione londinese (tavola, 71,1x56,5 cm).



76-77. Vittore Carpaccio, *Ritratto del doge Leonardo Loredan*, tavola, 67x49 cm, Bergamo, Pinacoteca dell'Accademia Carrara (totale e dettaglio IR).

78-79. Vincenzo Catena (?), *Ritratto del doge Leonardo Loredan*, tavola, 66x50 cm Venezia, Museo Civico Correr (totale e dettaglio IR).

Il dipinto della Carrara [fig.76-77], giunto con il lascito Lochis, reca oggi una convincente attribuzione a Vittore Carpaccio e appare molto rovinato, avendo perduta tutta la decorazione in oro dell'abito ed il paesaggio presentandosi ormai evanescente. Il disegno sottostante è strutturato a sottolineare i tratti somatici del volto, evidenziando le rughe d'espressione e la grande trasparenza del pigmento utilizzato per la carnagione. In maniera del tutto dissimile si presenta all'indagine la versione del Museo Correr di Venezia [fig.78-79], apparentemente priva di disegno anche se qualcosa si può intuire, a livello del viso, nelle rughe intorno agli occhi. Il dipinto oggi veneziano appare in eccellente stato di conservazione – tipico delle opere e delle stesure di un artista di ambito belliniano, Vincenzo Catena – soprattutto nel decoro della veste, caratterizzato da una finissima crettatura che pure, in alcune zone, potrebbe indurre a dubitare si tratti di un originale di primo Cinquecento. Interessante, in tal senso, il raffronto tra gli azzurri di mare e cielo: se ingiudicabili sono quelli bergamaschi, non così nel dipinto del Correr, in cui la limpidezza del cielo contrasta con l'opacità del mare. Sappiamo come ogni pigmento assorba una percentuale di radiazione diversa nell'infrarosso, tanto che questa tecnica non invasiva ci consente già di avere prime informazioni sulla tipologia del pigmento utilizzato dall'artista. Ad esempio, se l'oltremare naturale (lapislazzuli; silicato feldspatico con solfuro sodico) ha una bassa percentuale di assorbimento e quindi un'ottima trasparenza in infrarosso, non così l'azzurrite (minerale a base di carbonato basico di rame) e il blu di Prussia (ferrocianuro ferrico, in uso dal Settecento). Nel nostro caso il mare presenta un resa in infrarosso apparentabile, appunto, sia a un'azzurrite che a un blu di Prussia, mescolati con bianco, non consentendoci la sola analisi infrarossa di trarre una conclusione definitiva sull'identificazione del pigmento. È questo il tipico caso in cui, per poter esprimere un giudizio conclusivo, si dovrebbero effettuare tutta la serie di analisi integrate non invasive ed eventualmente, in seconda battuta, un prelievo pittorico per un'analisi stratigrafica.

### *Falsi ed esercizi d'Accademia*

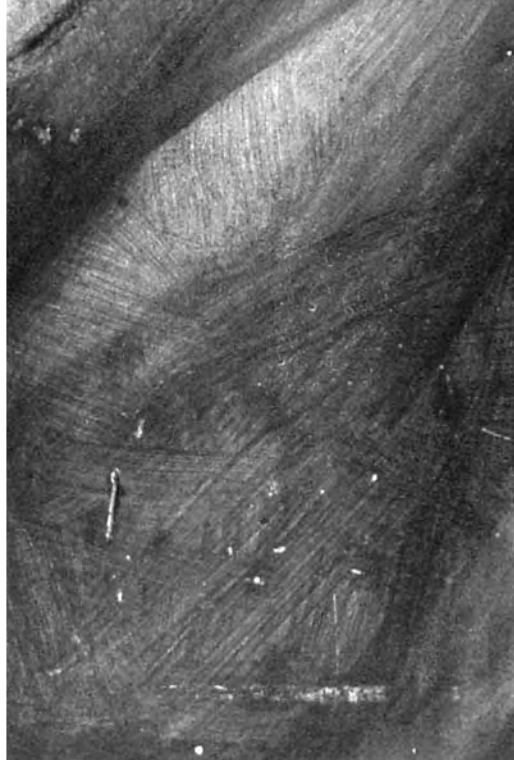
Molto diverse sono le tipologie di dipinti falsi, o ritenuti tali, prodotti nel corso dei secoli e, conseguentemente, differenti sono le informazioni fornite dall'infrarosso per rivellarli. Bisogna però sottolineare subito come l'indagine tecnica possa spesso offrire una serie



80. Pittore veneto (secolo XIX), *Sacra Famiglia con san Giovannino*, tavola, 45,5x51,2 cm, Vicenza, Pinacoteca Civica di Palazzo Chiericati (totale IR).

di dati *post quem* – se in un presunto dipinto quattro-cinquecentesco si troverà, ad esempio, del bianco di zinco (disponibile dagli anni Trenta dell'Ottocento) o di titanio (in uso dal 1920 circa), del giallo cadmio (1829), del rosso di cromo (1820) o dell'indaco sintetico (1880) – per individuare la falsificazione: se un pittore dell'Ottocento ha usato tecnica e pigmenti antichi, altri saranno gli strumenti da utilizzare per smascherare il falso.

Esempio di rielaborazione ottocentesca di materiali vicentini della scuola di Bartolomeo Montagna – proponendosi probabilmente, nelle intenzioni dell'esecutore, come un falso Giovanni Speranza – è la *Sacra Famiglia con san Giovannino* della Pinacoteca Civica di Vicenza [fig.80]: a tradire l'assemblatore del pezzo vicentino sono, oltre a dettagli quali il volto della Madonna romanticamente adombrato e l'accademico trattamento delle capigliature, l'utilizzo di un supporto ligneo non d'epoca e i pigmenti impiegati, totalmente coprenti nella lettura infrarossa, che evidenzia anche la robusta pennellata, tutta di tocco. Il testo è prossimo alla tavoletta raffigurante la



81-82. Pittore lombardo (secolo XIX), *Ritratto di signora*, tavola, collezione privata (totale e dettaglio IR).

*Sacra Famiglia con santa Maria Maddalena* della Pinacoteca di Brera, autografo di Speranza, con la tipologia della Vergine meditazione di fisionomie consuete al pittore come indicato anche dal raffronto con pezzi quali la *Sacra Famiglia* del Museo di Strasburgo.

Altro caso di montaggio di elementi iconografici tratti da opere diverse è un *Concerto* assegnato a Bernardino Licinio [fig.83-84, 87-90, 92-98]. La tavola fu acquistata a Roma da Antonio Borgogna nel 1896 nella bottega dell'antiquario Attilio Simonetti: la provenienza dalla collezione dei conti Giustiniani di Padova dovette avallare agli occhi del collezionista vercellese l'altisonante iscrizione "Giorgione 1510" che appariva sul retro della tavola, insieme a una duplice dicitura "Ambrosij Figini Opus", a matita, occultata da uno strato di colore bruno e recuperabile solo in infrarosso. Il nome di Giorgione accompagnò l'opera fino al catalogo di Vittorio Viale (V. VIALE, *Civico Museo Borgogna. I dipinti*, Vercelli 1969, 75-76), quando lo studioso la avvicinò alla produzione di Bernardino Licinio segnalando come Federico Zeri (comunicazione orale) la ritenesse prodotto di un pittore veneto di terraferma prossimo a Pordenone e Licinio e autore di un'*Offerta a una cortigiana* già nella collezione Gustav Arena di Vienna.



83-84. Pittore ottocentesco, *Concerto*, tavola, 84x130,5 cm, Vercelli, Museo Borgogna (totale vis e IR).



85. Pittore veneto-lombardo, *Concerto*, tela, 92x145 cm, collezione privata (già collezione Tanzi).

86. Pittore anonimo, *Concerto*, tela, 87x130 cm, Isola Bella, collezione Borromeo © Collezione Borromeo.

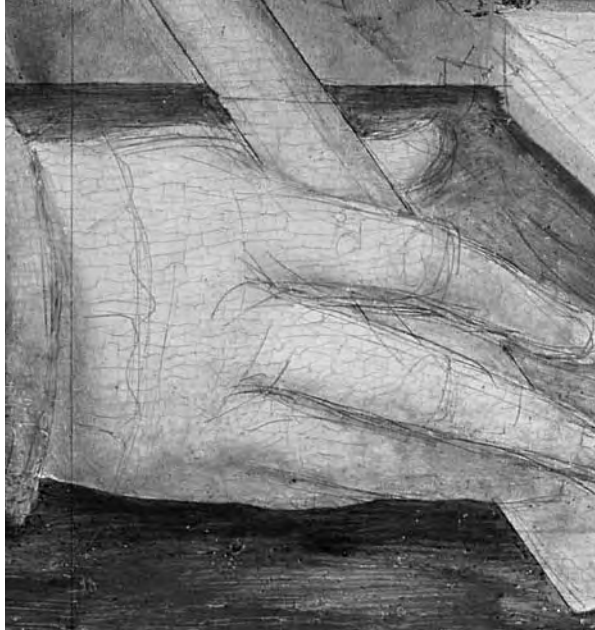


87-88. Pittore ottocentesco, *Concerto*, tavola, 84x130,5 cm, Vercelli, Museo Borgogna (dettagli vis e IR).

L'analisi visiva della superficie pittorica la rivela in ottimo stato, caratterizzata da una singolare crettatura superficiale, molto irregolare e diffusa, strutturata in fessurazioni orizzontali più marcate o lievemente oblique a creare un reticolo di poligoni quadrangolari senza immediato legame con i movimenti del legno di supporto, tanto da far sorgere il sospetto si tratti di una "cretatura rotta", ottenuta artificialmente picchiando lo strato pittorico con un oggetto acuminato. Su tutta la superficie del dipinto si individuano infatti piccole serie di quattro-otto buchi paralleli forse riempiti di fuliggine a creare l'impressione della craquelure da invecchiamento.

In corrispondenza del cielo e del corpetto dell'uomo al centro sono visibili cadute del pigmento superficiale dell'ordine del millimetro quadrato che lasciano intravedere un'imprimitura bruno aranciata, probabilmente di minio, il cui impiego è noto in area lombarda al principio del Cinquecento. Come è chiaramente percepibile a vista, l'autore del dipinto ha fatto uso della quadrettatura, una rete regolare di linee verticali e orizzontali tracciata sul disegno preparatorio così da localizzare una serie di punti di riferimento tramite cui riprodurre, riportando proporzionalmente la griglia sull'imprimitura del dipinto, l'immagine in dimensioni maggiori. Nel nostro caso i quadrati sono lievemente irregolari (15,4x15,7 cm) e, dettaglio utile ai fini della datazione dell'opera, le linee paiono tracciate con la cosiddetta matita, fabbricata da Conté nel 1790 con l'unione di polvere di grafite e argilla. È inoltre di estremo interesse osservare il singolare disegno sottostante, anch'esso delineato con una fine grafite, insistito nella ricerca della forma attraverso una rapida ripetizione del tracciato in forme arrovelate, secondo moduli estranei all'arte





89-90. Pittore ottocentesco, *Concerto*, tavola, 84x130,5 cm, Vercelli, Museo Borgogna (dettagli IR e vis).

91. Pittore anonimo, *Concerto*, tela, 87x130 cm, Isola Bella, collezione Borromeo (dettaglio IR).

quattro-cinquecentesca, e connotato da un segno libero, alla prima, d'impostazione accademica. Alla luce della pratica disegnativa la quadrettatura appare superflua, se non per la disposizione strutturale dei quattro personaggi, con il reticolo che potrebbe essere servito a



92-96. Pittore ottocentesco, *Concerto*, tavola, 84x130,5 cm, Vercelli, Museo Borgogna (dettagli vis e IR).

copiare da altro supporto la composizione. Un dato sottolineato dall'esistenza di almeno altre tre versioni del dipinto, pressoché testuali: le prime due, in distinte collezioni private, sono opere di alta qualità pittorica e notevole interesse, avendo – il pezzo già in collezione Tanzi, cortesemente indicato da Davide Fignon (comunicazione orale) [fig.85] – mantenuto praticamente intatta la pellicola pittorica e connotandosi come esemplari conformi eseguiti dal medesimo artista, che in questa fase di studio si ritiene essere un pittore di area veneto lombarda in date prossime al primo ventennio del Seicento.



Altra versione, interessante solo per la vicinanza con i dipinti in questione, alla luce della scadente qualità artistica, è una replica stanca dei due precedenti, oggi conservata nel Palazzo Borromeo dell'Isola Bella [fig.86, 91]. Ed è infine da segnalare, apparsa in asta da Porro a Milano il 9 novembre 2005, con l'azzardata attribuzione a Callisto Piazza, una tela autonoma raffigurante la sola donna posta al centro del *Concerto* insieme a un personaggio maschile. L'aspetto più significativo, in questo principio di seriazione, è dato dall'essere il dipinto vercellese una rielaborazione in chiave neorinascimentale del soggetto oggi noto nelle versioni appena citate: si dovrà quindi plausibilmente ipotizzare o l'esistenza di un prototipo comune in una collezione significativa, al momento non rintracciata, o sottolineare



97-98. Pittore ottocentesco, *Concerto*, tavola, 84x130,5 cm, Vercelli, Museo Borgogna (dettagli IR e vis).

la capacità interpretativa del redattore ottocentesco della tavola Borgogna, modellata sul dipinto già Tanzi.

A chiudere la sezione, due curiosità: la prima è un *Ritratto di signora* considerato da alcuni di scuola leonardesca lombarda [fig.81-82].



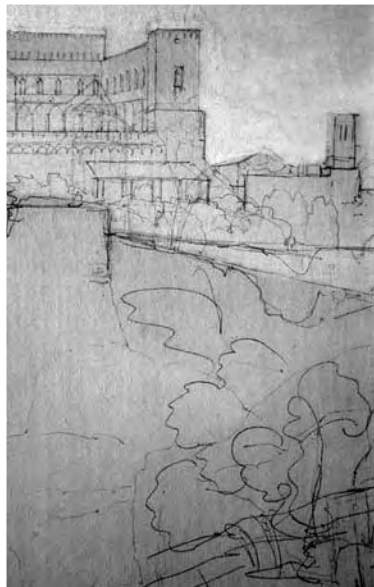
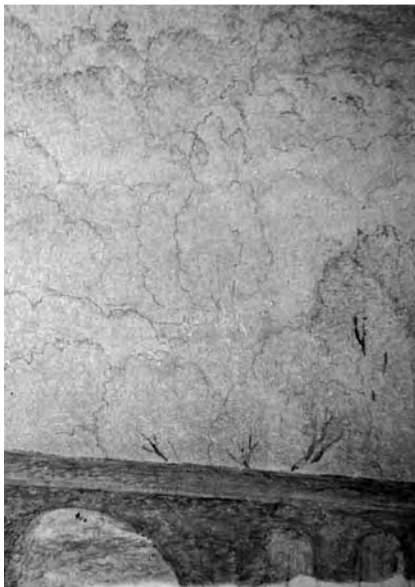
99. Pittore olandese (?), *Marina*, tavola, Vercelli, Museo Borgogna (totale IR).

Chiaro già nel visibile come si tratti invece di un'esercitazione accademica su modelli rinascimentali, la risposta in infrarosso dei pigmenti mostra una pennellata rapida ed incrociata, quasi spatolata per l'utilizzo di un pennello piuttosto largo e a punta piatta, con il nero della veste molto liquido tanto che intravediamo il supporto. La seconda tavola è invece una *Marina* olandese reputata di tardo Cinquecento [fig.99]: al di sotto della pellicola pittorica si distingue chiaramente un ritratto di dama dall'importante acconciatura – i fili di perle ad adornarla emergono anche a luce radente a fior di vernice – e dall'elegante abito dal taglio tardo settecentesco. Inevitabile, così, che la nostra *Marina* possa essere sì olandese ma non certo cinquecentesca...

### *L'Ottocento*

La pittura ottocentesca, con la forte impronta accademica data alla preparazione tecnica del pittore, è terreno fecondo per le indagini infrarosse. Alcuni casi possono chiarire i diversi ambiti in cui è possibile ottenere informazioni utili per lo storico dell'arte.

La *Sosta di un convoglio militare* è opera giovanile (1822- 1826), incompiuta nella parte inferiore, di Massimo D'Azeglio [fig.100-102],



100-102. Massimo d'Azeglio, *Sosta di un convoglio militare*, tela, 74x97 cm, Torino, Galleria Civica d'Arte Moderna e Contemporanea (totale e dettagli IR).

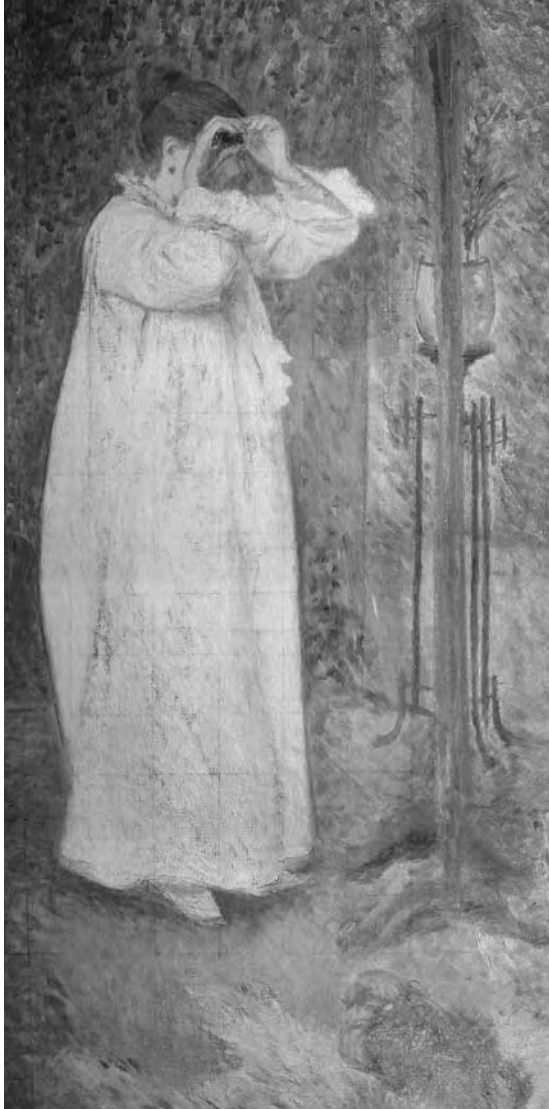
nobiluomo sabaudo “prestato” poi alla letteratura e alla politica. Il dipinto, che unisce una grande attenzione alla scansione geometrica dei volumi con il digradare dei piani, è caratterizzato dall'addensarsi verso il fondo di una foschia azzurrina, accentuata dai colori freddi e netti e dall'attenta definizione dei particolari, con le figure mero accompagnamento al paesaggio. L'indagine riflettografica rivela una lunga elaborazione ed un'attenta regia disegnativa, con l'impostazione in parte a lapis e in parte a penna ed inchiostro acquerellato di tutte le parti dell'opera, tratteggiata in modo più sommario nell'area boschiva sulla sinistra della composizione e con grande meticolosità



103-104. Federico Zandomeneghi, *Le Moulin de la Galette*, tela, 80x120 cm, Milano, Fondazione Enrico Piconi (totale vis e IR).

per quanto riguarda lo sfondo e il convoglio militare. Il disegno a penna dal tratto rapido ed essenziale sperimentato per rifinire e valorizzare il primo piano e la parte destra del dipinto, espediente che verrà sempre più raffinato utilizzandolo in zone prive di stesura definitiva, dove la penna è esaltata da una preparazione del fondo molto diluita, è una scelta programmatica e di poetica: l'indagine svela chiaramente come questi "non finiti" siano oculatamente delineati dall'artista, essendo il disegno sottostante assolutamente dissimile da quello poi lasciato a vista.

Altrettanto sorprendente lo scoprire come il solo italiano a potersi



105. Federico Zandomeneghi, *Il ricciolo (La toilette)*, tela, 89,5x47,5 cm, Milano, Galleria Civica d'Arte Moderna, in deposito presso la Pinacoteca di Brera (totale IR).

definire compiutamente “impressionista”, Federico Zandomeneghi, non abbia mai abbandonato la sicurezza del segno grafico. Il *Moulin de la Galette* [fig.103-104], testo di svolta nel percorso dell'artista veneziano, celebre per il taglio fotografico e la sghemba impaginazione, per le figure appena abbozzate, con il fanale quasi al centro e la scelta del tema, un frammento di teatro boulevardier narrato in brani, si rivela all'infrarosso opera tutt'altro che eseguita di getto. Tutte le invenzioni evidenziate sono frutto di interventi a pittura ormai terminata e in parte asciutta. La pittura è stata eseguita seguendo un'attenta traccia grafica, delineata con un pennello intriso di un medium scuro, con il colore costruttivo saldamente ordinato dal disegno e da esso imbr-





106. Federico Zandomenighi, *La tazza di tè*, tela, 92x73 cm, collezione privata (totale IR).

gliato. Il ripensamento più significativo è nella posizione del lampione, in origine sistemato all'estrema sinistra e molto definito, sia nel tipico piede d'appoggio sia nel disegno di base della lampada, mozzata poco sopra l'innesto della luce. Propendendo poi per un ruolo preminente da dare al lume, Zandomenighi ha dovuto in qualche modo celare il pentimento, prima dipingendo un uomo ricurvo verso l'entrata – la macchia scura che si ravvisa sul basamento dell'arco d'accesso al locale – optando infine per un'altra soluzione, con gli attuali due uomini che si dirigono lesti all'ingresso. Dalla parte opposta, forse a bilanciare la composizione, l'inserimento a pittura ormai asciutta di un'altra figura maschile a fare il suo ingresso nella composizione. Tutta una teoria di tagli e scorci formatasi dunque per stratificazioni e non certo all'impronta, come indurrebbe a pensare la pennellata a sfregamenti quasi di pastello – la tecnica dominata e amata da Zandomenighi – e che ha lentamente condotto il dipinto lontano dalla primigenia stesura del *Moulin*. Un disegno, accompagnato allo studio chiaroscurale, cui Zandomenighi non ha d'altronde mai rinunciato, neppure negli anni macchiaioli. Un tracciato grafico, a definire il contorno delle immagini sottolineato da una linea continua che traspare di sotto il colore a olio, schizzata direttamente sulla tela grezza, che l'infrarosso svela in una nutrita serie di dipinti accanto alla presenza di una fitta quadrettatura:



107-108. Giuseppe De Nittis, *Westminster Bridge (Studio)*, Tela, 78x132 cm, Barletta, Museo Pinacoteca Comunale "G. De Nittis" (totale e dettaglio IR).

ecco allora *Il ricciolo* [fig.105], testo emblematico, nella cornice domestica, di quel senso di intima verità borghese propugnata dallo Zandò parigino. Soffuso e striato, le pennellate fitte e spezzate a delineare la toilette davanti alla specchiera a psiche, un cagnolino accucciato sul tappeto, mostra celata dalla fanciulla una fitta quadrettatura e si possono ancora notare, in particolare sul margine inferiore della griglia, le impunture per tirare le linee. Una quadrettatura, all'evidenza eseguita a grafite, utile a riportare l'immagine precedentemente studiata in un

disegno eseguito su carta: segnato rapidamente con un carboncino a olio o una matita grassa di tipo Conté appare il profilo della figura, in parte rinforzato con il bruno della pennellata. Sola altra traccia grafica nel camino, originariamente pensato con una diversa angolazione di base, mentre concretizzati con rapidi tocchi alla prima sono invece il cane, la specchiera e il vaso in un dipinto che, come il *Moulin*, rivela quindi un'insospettata elaborazione formale. Che ritroviamo poi in *Allo specchio, In salotto (Entre amies)* del 1913 e ne *La tazza di tè (La tasse de thé)* [fig.106]: tele in cui la quadrettatura, a occupare tutta la superficie del quadro, è funzionale al riporto da un disegno precedente schizzato e indica quindi un'abitudine esecutiva per il veneziano.

Consuetudine anche per un altro celebre italiano a Parigi, Giuseppe De Nittis, che struttura la veduta di *Westminster Bridge* [fig.107-108] al di sopra di una quadrettatura che ci fa intuire come ancora il pittore segua schemi e regole precise. De Nittis si accosta infatti ai temi e alla pittura impressionista mantenendosi sempre un passo indietro, tanto da permettergli di essere apprezzato e capito da un più vasto pubblico.

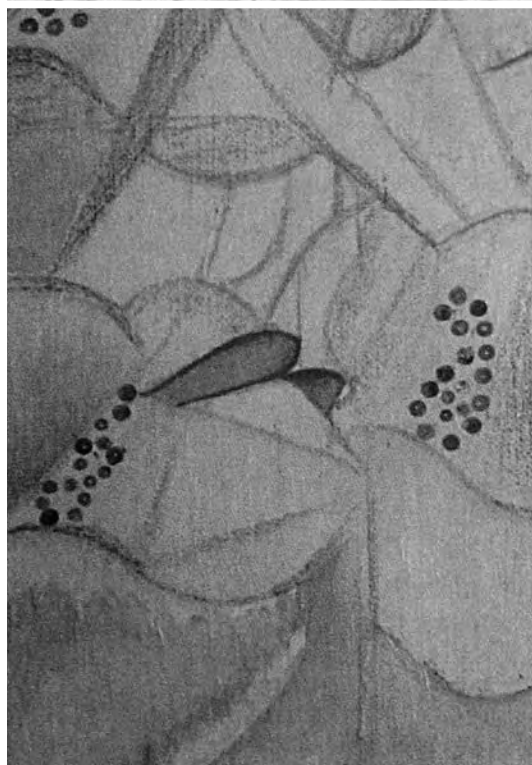
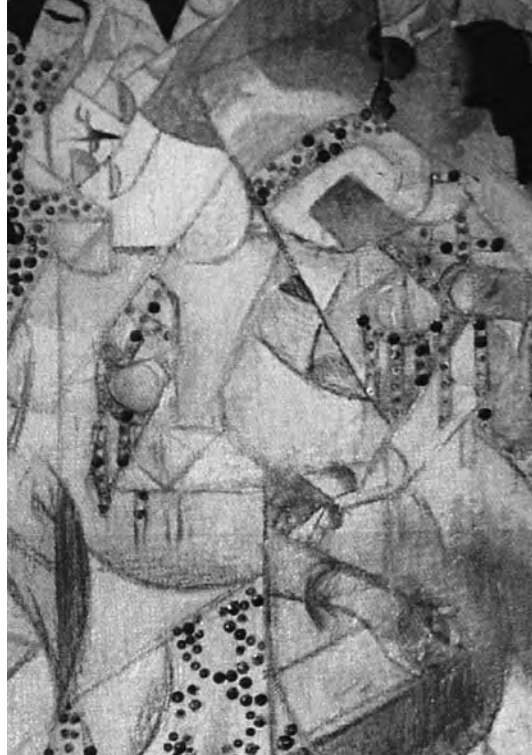
Esempio significativo di applicazione della riflettografia a opere divisioniste è lo studio della *Processione* (1892-1895) di Pellizza da Volpedo, dipinto che segna l'affermazione dell'autore su scala internazionale. Evidente in infrarosso la tecnica divisionista di Pellizza: la fitta serie superficiale di filamenti sottili, in parte trasparente all'infrarosso, permette di leggere al di sotto un uso di pennellate più larghe, sorta di macchie di colore affiancate, come stese con pennello piatto sopra la preparazione chiara, poi coperte. Analoghe tacche cromatiche sono rilevabili a vista in un lavoro di quegli anni, *L'annegato* (1894), sia negli edifici dello sfondo non ancora risolti con tecnica pienamente divisionista, che presentano una rete di macchie verdi-azzurre, sia in parte nel selciato. Proprio dove la tessitura delle macchie della *Processione* si fa disomogenea, nella zona di destra, nei pressi del punto più largo della roggia, è possibile individuare una figura poi celata, forse neppure portata a compimento ma solo accennata e quindi coperta. Si tratta di una donna inginocchiata che abbraccia una bimba in piedi, rivolte verso la processione, come compaiono in alcuni disegni del 1892, in uno dei quali appare anche una bambina in piedi in primo piano a sinistra, che incede verso l'osservatore, e della cui testa in riflettografia rimane un alone all'altezza della linea di base del corteo, appena a destra della donna con la candela (per le immagini si veda G. POLDI, G.C.F. VILLA, *Analisi non invasive per le opere d'arte. Casi esemplari e repertorio iconografico*, Milano 2005, 124-125).

Benché non sia pratica consueta sottoporre dipinti del Novecento all'analisi riflettografica, ma semmai a quella radiografica, vuoi per lo spessore degli strati pittorici o per l'uso di tecniche miste (collage, pittura, ...), vuoi per il fatto che talora sopravvivono documenti fotografici e disegni che testimoniano a sufficienza della genesi dell'opera, resta il fatto che non pochi pigmenti recenti sono sufficientemente trasparenti all'infrarosso, e spesso la preparazione è chiara, tanto che recenti studi in infrarosso su opere dell'avanguardia hanno offerto interessanti informazioni e prospettive, eventualmente aiutando lo scioglimento di alcuni nodi interpretativi.

Nel caso della collezione Gianni Mattioli di Milano, ora in deposito presso la Peggy Guggenheim di Venezia, si è ritenuto che lo studio di alcune opere potesse essere aiutato dalle riflettografie, con le quali si sono evidenziate significative variazioni in corso d'opera, come per *l'Amante dell'ingegnere* di Carrà (1921), per il *Ritratto del pittore Franck Haviland* di Modigliani (1914) e per una delle più celebrate nature morte di Morandi (1916), con la base d'appoggio delle bottiglie, che con la pittura è lasciata da intendersi quasi un illimitato piano d'orizzonte, ben delimitata da un tratto nero sul margine destro, come a segnare la fine di un tavolo o di un piano, mai ritratto.

Sotto l'aspetto della tecnica pittorica esempi di particolare rilievo sono in Boccioni, in Russolo, in Severini, del quale si riproducono di seguito alcuni dettagli della sua *Ballerina blu*, realizzata nel 1912, dalla cui riflettografia si è scoperto come l'autore faccia uso di un disegno assai preciso, seguito quasi sempre fedelmente. Disegno operato al tratto per i contorni delle forme e a sfumato al loro interno, scurendo maggiormente le zone da dipingere con colore più intenso, fatto salvo all'interno di alcune campiture azzurre e rosa, dove ha sottolineato i passaggi di tono con linee meno nette e con contorni più morbidi. In genere si ha l'impressione che le linee rette del disegno, evidentissime in riflettografia, vengano ammorbidite dalla pennellata, come in esempio sopra la spalla sinistra, dove il segno dipinto si flette con una lieve curva e appare sfumato, mentre all'infrarosso il tracciato è più netto e vengono eliminate alcune forme triangolari (grigie, dello sfondo) troppo accentuate a sinistra del capo, limitando la scomposizione geometrica al solo complesso del volto.

Un esame contestuale dei disegni di Severini di quegli anni chiarisce la costruzione del disegno preparatorio che pare eseguito in gene-



109-112. Gino Severini, *Ballerina blu*, tela, 61x46 cm, Venezia, Peggy Guggenheim Collection, in deposito, dalla collezione Gianni Mattioli (totale vis, IR, dettagli vis, IR).



113. Gino Severini, *Ballerina spagnola al Tabarin*, carboncino su carta 54x44 cm, collezione privata (totale vis).

114. Gino Severini, *Tango argentino*, carboncino su carta 57,7x43,1 cm, collezione privata (totale vis).

rale direttamente a carboncino, almeno negli sfumati e forse anche in molte linee di contorno, che sembrano di spessore diverso da quello tipico dei segni a matita. In simile modo è adoperato il carboncino nella *Ballerina spagnola al Tabarin*, del 1912-1913, o nel disegno *Tango argentino* del 1913, che è studio per il dipinto omonimo conservato nella Morton G. Neumann Family Collection.

La validità dell'impiego della riflettografia su opere del Novecento, ad oggi sfruttata metodicamente solo su alcuni dipinti di Picasso e pochi altri di primissimo piano, è stata recentemente messa in luce da Mattia Patti nello studio sistematico del corpus di Osvaldo Licini, fondamentale a chiarirne metodi grafici e variazioni in corso d'opera così da rimeditare le fasi del processo creativo (M. PATTI, *Tracce disperse e segni nuovi. Osvaldo Licini attraverso la riflettografia infrarossa*, Pisa 2006).

## 1.3 Infrarosso in falso colore

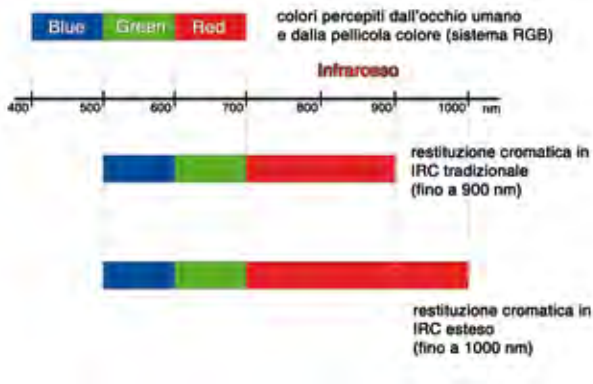
---

Il cosiddetto infrarosso falso colore (IRC), o infrarosso in falso colore, è una metodologia di analisi per immagine che consente in alcuni casi la distinzione e un preliminare riconoscimento dei pigmenti presenti negli strati superficiali dell'opera. È adoperata prevalentemente per fornire informazioni a supporto di interventi di restauro su dipinti.

### *Principi fisici e metodo*

L'infrarosso falso colore si basa sull'abbinamento in un'unica immagine del segnale di una banda dell'infrarosso con quello di alcune bande dello spettro visibile, attribuendo colori differenti da quelli abituali. In specifico, nell'IRC tradizionale la componente della radiazione elettromagnetica compresa tra 500 e 600 nm (contenente in prevalenza componenti verdi e in parte gialle, che l'occhio complessivamente percepisce come colore verde) viene tradotta nell'immagine IRC con colore blu, quella tra 600 e 700 nm (colore rosso) viene restituita con colore verde, mentre quella tra 700 e 900 nm (vicino IR) con colore rosso [fig.1]. La componente violetta e blu dello spettro visibile proveniente dal dipinto viene quindi esclusa dall'esame IRC. Questo sfalsamento dei colori, in cui i colori dell'immagine perdono la corrispondenza con quelli reali – da qui il nome “falso colore” – consente di leggere come colore, rosso, l'informazione dell'IR e di avere un'immagine marcatamente differente sotto il profilo cromatico da quella reale, pur conservando l'informazione di parte della radiazione visibile. Mentre nella fotografia IR e nella riflettografia nel vicino IR la componente IR viene restituita, da sola, in bianco e livelli di grigio.

Nata grazie a pellicole specifiche, sensibili fino a 900 nm, adoperate su macchine fotografiche tradizionali, questa tecnica d'indagine si avvale oggi di telecamere o fotocamere munite di rivelatori a stato solido, con la possibilità di operare come nell'IRC tradizionale oppure di estendere la sensibilità fino a circa 1000 nm (nel caso di sensori di silicio, [fig.1] in basso) o oltre: in ogni



1. Schema indicante la restituzione cromatica in IRC delle bande spettrali del visibile e vicino IR impiegate.

caso la componente restituita con colore rosso è quella dell'intervallo spettrale oltre i 700 nm. Si tratta in queste varianti del cosiddetto IRC esteso, che va distinto da quello tradizionale per le diverse risposte ottenibili. Ulteriori estensioni o riduzioni del range IR (800-1000, 700-1500, ad esempio) possono in qualche caso mostrarsi utili.

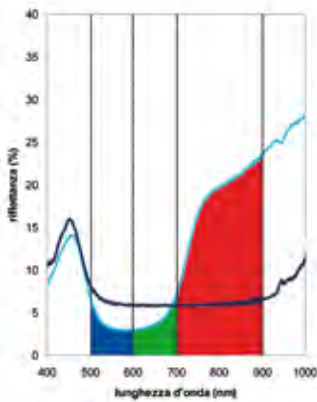
Va precisato che la scelta degli abbinamenti cromatici è arbitraria, motivata storicamente dalla sensibilità delle emulsioni della pellicola fotografica appositamente realizzata per l'infrarosso falso colore, ma tale da consentire un'ottimale differenziazione cromatica tra immagine IRC e immagine fotografica. Di per sé, con l'uso delle attuali strumentazioni digitali, sarebbe possibile adoperare la radiazione violetta e blu invece di quella verde-gialla o di quella rossa, con risultati diversi ma in generale non più significativi, in termini di distinzione tra pigmenti, se non in rarissimi casi.

L'illuminazione della superficie da studiare avviene di norma mediante lampada alogena, in modo da garantire la presenza di una sufficiente componente infrarossa.

Pigmenti che l'occhio non riesce a distinguere possono essere talora facilmente distinguibili in IRC.

La distinguibilità si basa sulla differente riflettanza nel visibile e nel vicino IR (si veda più oltre il capitolo dedicato): pigmenti aventi grafici di riflettanza diffusa diversi riflettono nelle diverse bande in cui l'IRC opera quantità differenti di radiazione, col risultato che la somma delle componenti rossa, verde e blu ottenute dalla ripresa in falso colore risulta con colori differenti per i vari pigmenti. Più è simile la curva di riflettanza, più è difficile separare con questa tecnica i pigmenti tra loro: tipicamente quindi è assai raro poter distinguere, e ancor più tentarne l'identificazione, tra pigmenti gialli, o tra alcuni pigmenti rossi, mentre pigmenti verdi e pigmenti azzurri presentano colorazioni sovente diverse in IRC, soprattutto rispetto ai pigmenti moderni, otto-novecenteschi. Di fatto è invece impossibile separare tra loro pigmenti neri, così come pigmenti bianchi, sulla base della risposta IRC.





2. Riflettanza diffusa di lapislazzuli (linea azzurro chiaro) e azzurrite (linea azzurro scuro). Per il lapislazzuli sono rappresentati i contributi cromatici all'immagine in falsi colori di ogni banda IRC.

A titolo esplicativo, si riporta in [fig.2] il grafico di riflettanza diffusa di una stesura di lapislazzuli (linea azzurra chiara) con segnalate le bande in cui l'IRC opera e i corrispondenti colori che risultano nell'immagine: l'alta riflettanza tra 700 e 900 nm genera la forte colorazione rossa, tale tinta viene nell'immagine IRC sommata con i segnali, in questo caso più modesti essendo in tali zone la riflettanza minore, provenienti dalle bande 500-600 (colorazione azzurra) e 600-700 nm (colorazione verde). Per i pigmenti azzurri, che hanno una riflettanza maggiore tra 500 e 600 nm (il picco infatti è centrato intorno a 480-500 nm), è maggiore la componente azzurra dell'immagine rispetto a quella verde, pertanto nel caso del lapislazzuli – così come dell'oltremare artificiale che ha riflettanza assai simile – la mescolanza tra componente rossa (dall'IR) e azzurra fornisce in IRC una tinta violacea caratteristica.

Diversamente, l'azzurrite ([fig.2], linea blu scura), avendo riflettanza molto bassa e confrontabile nelle tre bande dell'IRC tradizionale (fino a 900 nm), presenta una tinta quasi nera, azzurro scuro, in cui il tono azzurro è spiegabile per la riflettanza lievemente maggiore tra 500 e 530 nm circa. Se però si lavora in IRC esteso, tra 500 e 1000 nm, la sua colorazione diviene violacea, sebbene di tono meno intenso che per il lapislazzuli, dal momento che per essa l'aumento di riflettanza avviene solo oltre i 900 nm.

Quanto alla possibilità di identificazione dei pigmenti presenti, ci si basa su confronti con stesure campione eseguite in laboratorio. In tal caso l'analisi andrebbe condotta con opportuni standard di riflettanza (bianchi e colorati) che servono come riferimento per favorire i raffronti minimizzando gli effetti dovuti alle condizioni di misura (strumentazione, tipo di lampada, geometria, tempo di misura, ...). Le stesure di confronto patiscono in genere del limite di essere monostrato, non tenendo conto dell'effetto della sovrapposizione a stesure eseguite con diverso materiale: effetto di importanza fondamentale. Se infatti la componente IR attraversa lo strato di pigmento esterno e viene riflessa da un supporto sottostante chiaro (come la preparazione a gesso o



3. Stesure di laboratorio di pigmenti a temperatura a colla, tempera all'uovo, olio (da sinistra a destra).
4. Analisi IRC delle stesure precedenti.

un'imprimatura chiara) la componente rossa dell'immagine IRC sarà cospicua, mentre può diventare pressoché nulla se il supporto è scuro, costituito da pigmenti che assorbono fortemente l'infrarosso vicino. Così, esemplificativamente, una stesura sottile di lapislazzuli appare rosso-violacea chiara se stesa su supporto chiaro, decisamente più scura se sovrammessa ad azzurrite. È pertanto importante sottolineare che il riconoscimento dei pigmenti ottenibile grazie all'immagine IRC è del tutto parziale, preliminare ad altri esami più approfonditi (possibilmente non invasivi), dipendendo la risposta cromatica in falso colore in certa misura anche dagli strati sottostanti e dallo spessore dello strato superficiale. Così, se differente è la risposta di lapislazzuli e azzurrite adoperati puri (ossia non mescolati con altri pigmenti), non chiaramente differenziabile è quella tra mescolanze azzurrite-lapislazzuli; così pure lapislazzuli e azzurri a base di cobalto (smaltino, ceruleo, blu di cobalto) possono presentare risposte relativamente simili. La situazione si complica di fronte a problemi di invecchiamento e ulteriormente nel caso di mescolanze binarie (due pigmenti) che sono a priori ignote, sebbene sia possibile, nel caso di pigmenti verdi ottenuti per mescolanza di un pigmento azzurro con alta riflettanza nel vicino IR e di un giallo, riconoscere che si è di fronte a una mescolanza (ad esempio l'indaco con un giallo chiaro mantiene il suo tono rosso in IRC, virando al violaceo).

Traendo delle conclusioni a livello generale, operando in condizioni ottimali – pigmento superficiale puro o mescolato con solo bianco, superficie non troppo ingiallita o cromaticamente alterata – sia entro i 900 nm che entro i 1000, è sovente possibile distinguere tra alcuni pigmenti azzurri (azzurrite, blu di Prussia, indaco rispetto a oltremare e pigmenti a base di cobalto), tra

alcuni verdi (terra verde e vari verdi moderni rispetto ai verdi di rame), tra alcuni rossi (lacche rispetto a cinabro o vermiglione e ad alcuni rossi moderni; alcune lacche tra loro).

In [tabella 1] si presenta una sintesi delle colorazioni assunte in IRC tradizionale (e in qualche caso in IR esteso fino a 1000 nm) da alcuni pigmenti in olio o tempera, adoperati puri o in mescolanza con biacca, secondo prove di laboratorio condotte da noi e dall'Opificio delle Pietre Dure di Firenze. Si tenga conto che soprattutto per quelli moderni le varietà di un medesimo pigmento (rosso di cadmio chiaro o scuro, ad esempio) possono influire sulla risposta non solo nel visibile ma anche in IRC.

Pigmenti	Risposta in IRC	Pigmenti	Risposta in IRC
<b>Azzurri</b>			
lapislazzuli	violetto-vinoso	azzurrite	azzurro scuro spento
oltremare artificiale	violetto-vinoso scuro	blu di Prussia	nero
indaco	rosso	blu di cobalto	rosso o rosso-violaceo o rosa (se chiaro)
smaltino	violetto-vinoso (violetto grigiastro con biacca)	blu ceruleo	violaceo-rosa fucsia
<b>Verdi</b>			
malachite	azzurro	verde ossido di cromo	violetto-vinoso
verderame	azzurro	verde di cobalto	violetto-vinoso o rosa fucsia
terra verde	verde (violaceo in IR esteso)	verde smeraldo	rosso-rosa fucsia
crisocolla verde	verde	verde Veronese	azzurro intenso
<b>Gialli, arancio e bruni</b>			
giallo di piombo-stagno	bianco	terra di Siena	verde
litargirio	bianco sporco/bruno chiaro	ocra gialla	verde chiaro
orpimento	giallo chiaro	giallo di Napoli	bianco
realgar	giallo chiaro	giallo di cadmio	bianco
giallo indiano	bruno	stil de grain	rosa (in IR esteso)
<b>Rossi</b>			
cinabro	giallo	ocra rossa	verde bruno
lacca carminio	rosso-arancio intenso (giallo-arancio con biacca)	ematite	bruno grigiastro
lacca indiana	giallo o rosa (rosa con biacca)	bolo rosso-bruno	verde marcio
lacca di Robbia o di garanza	giallo intenso	rosso di cromo	giallo
minio	giallo chiaro	rosso di cadmio	giallo o giallo arancio

Tabella 1 – Risposta in falso colore di alcuni pigmenti puri stesi in olio in strato coprente.

L'influenza del legante sulla risposta IRC è del tutto trascurabile, salvo poche eccezioni, come si nota nelle [fig.3-4], in cui si presenta il confronto di laboratorio di alcuni pigmenti stesi (da sinistra a destra) in tempera a colla, tempera



5. Maestro valenzano, *Vergine leggente*, tavola, 38,7x26 cm, Venezia, collezione Mino Forti. Analisi IRC esteso (fino a 1000 nm) prima della pulitura. Per gentile concessione di Open Care, Milano.

all'uovo e olio. Si tratta, dall'alto verso il basso, di terra verde, verde ossido di cromo opaco, verde di cobalto, verde ossido di cromo trasparente, blu di cobalto chiaro, blu ceruleo, blu di cobalto scuro, blu oltremare (artificiale), cinabro, lacca di garanza, rosso di cadmio.

### *Cenni storici*

L'infrarosso falso colore viene sviluppato negli anni Cinquanta del Novecento dalla Eastman Kodak company costruendo una pellicola sensibile nel visibile e vicino IR adoperata in ambito militare per individuare i *camouflage*. La pellicola consta di tre strati di emulsione, ciascuno sensibile a una diversa porzione dello spettro, in modo che la luce verde impressioni lo strato che controlla la tinta gialla, la luce rossa quello che controlla la tinta magenta, la radiazione IR tra 700 e 900 nm il ciano.

Tale pellicola viene commercializzata negli anni Sessanta e immediatamente utilizzata nell'ambito della conservazione dei dipinti.

La tecnica trae nuovo impulso dall'uso dei rivelatori a stato solido in luogo delle pellicole, sfruttando uno o più filtri per selezionare le



6. Analisi IRC, particolare con il volto della figura precedente.

7. Andrea Mantegna, *Madonna con il Bambino e un coro di cherubini*, Milano, Pinacoteca di Brera. Dettaglio in IRC esteso (fino a 1000 nm).

tre bande utili (verde, rosso e IR), quindi modificando opportunamente l'immagine mediante software.

### *Applicazioni*

La diversa risposta che i pigmenti hanno in infrarosso falso colore rispetto al visibile consente in alcuni casi di ottenere indicazioni preliminari circa i pigmenti presenti negli strati superficiali dell'opera, e più in generale la distinzione, all'interno di campiture che a vista appaiono cromaticamente omogenee, di aree interessate da ridipinture e integrazioni eseguite con pigmenti diversi da quelli circostanti originali, purché queste siano individuabili come zone di diverso colore nell'immagine IRC.

Per tale motivo questa metodologia – meno praticata, non potendosene ottenere immediatamente a vista o a schermo l'esito, della fluorescenza ultravioletta – viene utilizzata quasi esclusivamente in ambito conservativo, in occasione di interventi di restauro su dipinti, e va spesso ad accompagnare le analisi UV, fornendo risposte talora complementari.

Nel caso della *Vergine leggente* appartenente alla collezione Forti di Venezia (per il visibile di confronto e la riflettografia IR si vedano le [fig.56-61] alle pp. 96-97), l'IRC indica per il manto della Madonna l'uso di un azzurro dalla risposta rosso-violacea [fig.5], proprio di un pigmento avente alta riflettanza oltre 650 nm come l'azzurro oltremare. Che si tratti effettivamente di lapislazzuli, mescolato con



8. Tiziano Vecellio, *Adorazione dei Magi*, tela, 120x223 cm, Milano, Pinacoteca Ambrosiana. Dettaglio in fase di restauro.



9. Dettaglio IRC del particolare precedente, in fase di restauro.



10. Tiziano Vecellio, *Adorazione dei Magi*, tela, 120x223 cm, Milano, Pinacoteca Ambrosiana. Dettaglio.



11. Analisi IRC del particolare precedente.

biacca, lo mostrano le analisi spettrometriche in riflettanza contestualmente eseguite. La relativa opacità del manto in riflettografia si deve non all'esistenza di uno strato di azzurrite sottostante (che misure EDXRF escludono decisamente per l'assenza di rame), bensì a una campitura nera adoperata per cancellare la prima versione dell'opera. Mentre l'esame in fluorescenza UV dell'opera mostra l'esistenza e l'estensione di interventi di restauro, con le evidenti integrazioni delle lacune del volto, l'esame in falso colore non riesce invece qui a evidenziare tali informazioni per gli incarnati, come si nota confrontando la [fig.6] con la [fig.56] di p. 98.

Un caso emblematico dell'utilità dell'IRC nell'individuare l'esistenza di pigmenti non originali è fornito dalla *Madonna con il Bambino e un coro di cherubini* di Andrea Mantegna conservata nella Pinacoteca di Brera, in cui l'IRC ben evidenzia [fig.7] come macchie nerastre la presenza di ritocchi (eseguiti come indicano le analisi XRF ora con azzurrite<sup>1</sup>, ora con blu di Prussia) nel lapislazzuli del manto, dal tono violaceo cupo perché steso su azzurrite. Di un violetto chiaro appare il cielo (in alto a destra nell'immagine), fatto di ultramarino mescolato con biacca e dato direttamente sulla preparazione chiara. Altre integrazioni si notano nella veste rossa (lacca di kermes nelle parti originali), restituite con una tonalità più scura di giallo in IRC (probabilmente lacca di garanza).

Come accennato, difficile diventa in IRC l'identificazione dei pigmenti rossi, non esistendo in genere differenze cromatiche sufficientemente caratteristiche tra i gialli e gialli-arancio con cui molte campiture rosse si presentano in IRC. Testimonianza ne siano la veste della Vergine e il mantello del re mago dell'*Adorazione dei Magi* di Tiziano all'Ambrosiana [fig.8], che già a occhio nudo presentano una tinta diversa, essendo l'una eseguita con lacca rossa (carminio o kermes, come indicano le analisi vis-RS) l'altro con cinabro velato grazie a una diversa lacca rossa, ma le cui tonalità gialle in IRC [fig.9] sono solo lievemente diverse e non tali da garantire corrette identificazioni.

Le maniche rosa-violaceo del mago con il forziere assumono invece in falso colore un tono più aranciato, così come la camicia del cavaliere all'estrema destra della tela [fig.10-11], sintomo di un aumento di riflettanza più cospicuo in IR (i rossi dell'IRC) che

---

<sup>1</sup> In merito, G. POLDI, L. BONIZZONI, A. GALLI, *Dai materiali di Andrea Mantegna a quelli di Luigi Cavenaghi. La ricostruzione stratigrafica mediante le analisi non invasive*, in M. OLIVARI (a cura di), *Andrea Mantegna, la Madonna dei Cherubini*, Milano 2006, 44-56.



12. Bartolomeo Suardi, detto il Bramantino, *Adorazione del Bambino*, Milano, Pinacoteca Ambrosiana.

nei rossi-rosa (i verdi-gialli dell'immagine IRC); infatti l'analisi in riflettanza mostra l'esistenza di una lacca rossa di carminio o kermes mescolata con piccole quantità di lapislazzuli, adoperato per caricare il rosa della lacca.

In alcuni casi l'analisi IRC può essere di grande aiuto per permettere di individuare in campiture che a vista appaiono molto scure o nere la presenza di pigmenti colorati. Ad esempio, nel caso della già trattata *Adorazione del Bambino* del Bramantino, pure conservata presso la Pinacoteca Ambrosiana, le immagini in falso colore [fig.12] hanno tra il resto consentito di differenziare manto e veste del personaggio sulla sinistra, altrimenti all'apparenza entrambi blu scure, e di riconoscere l'esistenza di pigmenti azzurri (lapislazzuli e indaco, da quanto suggeriscono le analisi RS) nella tromba marina suonata dall'angelo di sinistra, nera a vista (per il visibile si veda la [fig.8] a p. 46).

Come si nota, ulteriori verifiche mediante altre analisi – tipicamente spettrometria in riflettanza nel visibile e vicino IR, così da



ottenere informazioni confrontabili perché riferite agli strati superficiali, oltre che al medesimo intervallo di lunghezze d'onda – sono importanti, spesso fondamentali e in definitiva consigliabili per la corretta identificazione dei pigmenti della superficie. Viceversa, l'effettuazione di analisi IRC può essere di grande utilità, talora più della riflettografia, per la scelta dei punti in cui procedere ad analisi spettrometriche o eventualmente a prelievi, così come per estendere ad aree più vaste gli esiti delle analisi puntuali.

#### *Riferimenti bibliografici*

- M. MATTEINI, A. MOLES, P. TIANO, *L'infrarosso colore nell'analisi dei dipinti*, in «Le Scienze», 142, 1980, 40-49.
- A. ALDROVANDI, R. BELLUCCI, D. BERTANI, E. BUZZEGOLI, M. CETICA, D. KUNZELMAN, *La ripresa in infrarosso falso colore. Nuove tecniche di utilizzo*, in «OPD Restauro», 5, Firenze 1993.
- A. ALDROVANDI, E. BUZZEGOLI, A. KELLER, D. KUNZELMAN, *Indagini su superfici dipinte mediante immagini UV riflesse in falso colore*, in «OPD Restauro», 16, Firenze 2005, 83-87.



## 1.4 Metodi fotografici

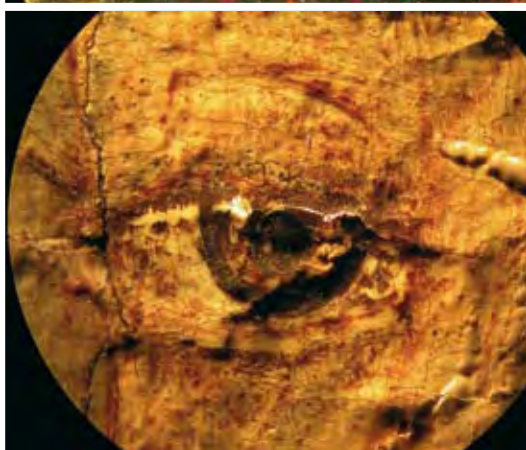
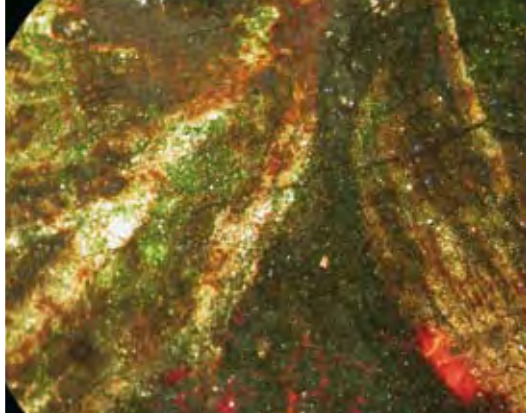
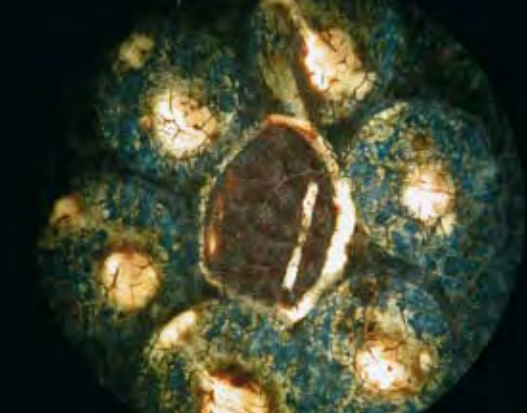
---

Per fotografia si intende la produzione di immagini sfruttando le radiazioni luminose. Nello specifico quelle appartenenti alla porzione visibile dello spettro, le medesime recepite dall'occhio umano. I diversi metodi fotografici che restituiscono l'immagine di un oggetto si differenziano in generale per ingrandimento e collocazione della fonte (sorgente) luminosa – in riflessione o trasmissione – o perché isolano con opportuni filtri solo determinate porzioni dello spettro elettromagnetico, come rosso, verde, blu. Ricordando che la fotografia genericamente intesa, di totale o di dettaglio, resta un documento fondamentale per riprodurre e ragionare su un'opera pittorica, anche per ottenere informazioni in merito allo stato conservativo, presentiamo qui i metodi fotografici specifici e più importanti per la documentazione e lo studio di oggetti e campioni di interesse storico-artistico, ossia la macrofotografia, la microfotografia, la fotografia in luce radente, la transilluminazione.

A parte si presenterà la fluorescenza ultravioletta che, pur basandosi sulla registrazione di radiazione visibile, prevede l'opera sia illuminata con radiazione ultravioletta. Nell'ambito della riflettografia infrarossa si è trattata la cosiddetta fotografia infrarossa – così da mantenere il nesso con gli specifici principi fisici su cui queste due tecniche diagnostiche poggiano – fondata sulla raccolta in parte o in toto di radiazione infrarossa. Analizzata a parte è poi quella tecnica ibrida tra fotografia e riflettografia infrarossa che va sotto il nome di infrarosso in falso colore.

### *La macrofotografia*

La macrofotografia consiste nel ritrarre piccoli soggetti con forte ingrandimento. Tecnicamente i confini della macrofotografia sono stabiliti da una norma internazionale (DIN 19040) e comprendono le riprese dalla scala 1:10 alla scala 10:1.



Pur attenendoci per praticità a questa definizione è opportuno notare che nel comune linguaggio fotografico si parla di macrofotografia partendo dalla scala 1:1, mentre per le riprese in scala inferiore – tra 1:10 e 1:1 – si parla di ripresa ravvicinata o *close-up*. Considerando come l'occhio umano metta meglio a fuoco soggetti fino a 20 cm di distanza e non sia in grado di percepire la separazione fra due punti o due linee che distino fra loro meno di 1/5 di millimetro (potere risolutivo), è chiaro che l'aiuto offerto dalle riprese macrofotografiche può superare la semplice documentazione di quanto l'occhio vede. In questi rapporti, detti rapporti macro o di ripresa, il primo numero indica la dimensione sull'immagine ottenuta e il secondo la dimensione di quel particolare nella realtà, quindi in un ingrandimento 2:1 significa che due centimetri sulla fotografia corrispondono a un centimetro nella realtà, ossia il reale è stato raddoppiato, mentre 1:2 rappresenta un dimezzamento delle dimensioni reali e 1:1 che l'immagine è dimensionalmente uguale all'originale. Il rapporto macro definisce anche il rapporto di ingrandimento, pertanto si parla di massima capacità di ingrandimento di un obiettivo per indicare il massimo rapporto di ripresa da questo permesso.

Poiché i normali obiettivi intercambiabili per reflex hanno in genere una distanza minima di messa a fuoco oltre la quale è impos-



1-4. Maestro valenzano, *Vergine leg-  
gente*, tavola, 38,7x26 cm, Venezia,  
collezione Mino Forti. Macrofoto-  
grafie (pagina a fronte).

5-7. Microfotografia (50x) e mac-  
rofotografie di situazioni di degrado  
biologico di supporti in tela.

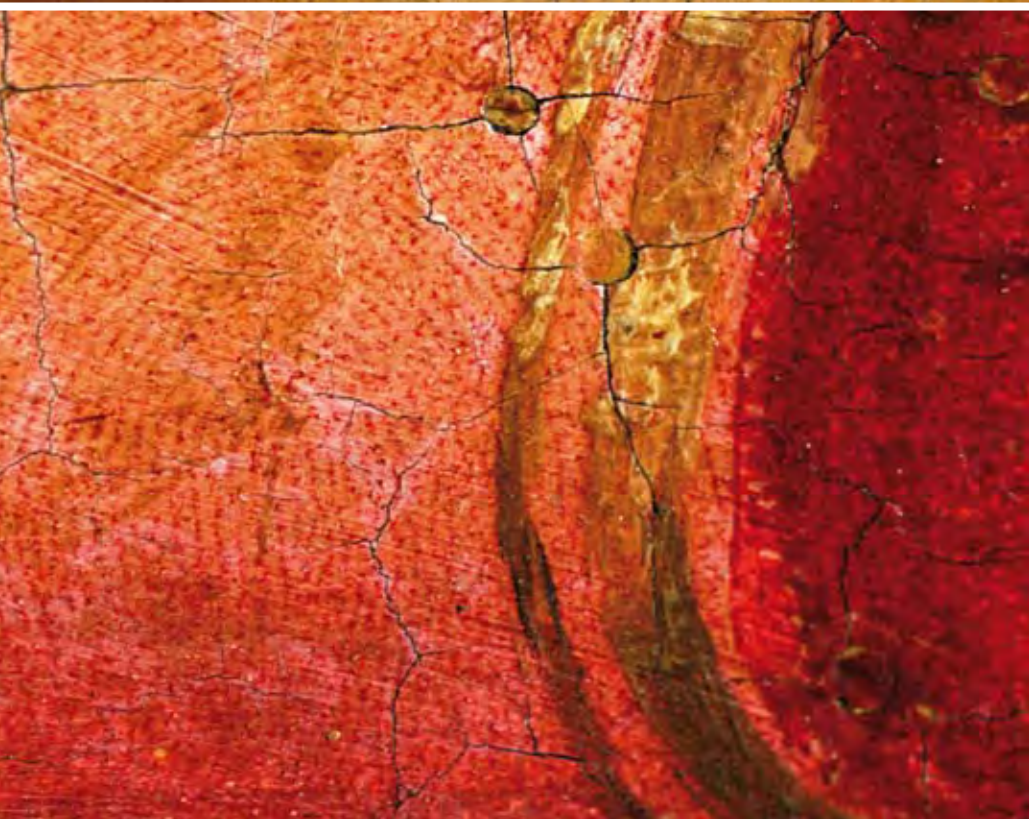
sibile fotografare, pena una pesante sfocatura dell'immagine, al fine di correggere il fuoco e di poter riprodurre nitidamente gli oggetti anche a pochi centimetri di distanza si adoperano alcuni sistemi. I più usati dei quali sono lenti addizionali, tubi di prolunga, soffiotti, anelli di inversione e/o obiettivi macro.

Le lenti addizionali fan sì che la lunghezza focale dell'obiettivo venga corretta mediante lenti biconvesse, montate su un apposito supporto che in genere si avvita direttamente sulla ghiera portafiltri dell'obbiettivo fotografico.

Per tubi di prolunga si intende tubi particolari di diversa lunghezza che vanno interposti tra il corpo macchina e l'obiettivo, avvicinando così il soggetto.

Il soffietto è senza dubbio il sistema migliore per ottenere delle valide macrofotografie. Anche il soffietto viene montato tra macchina fotografica e obiettivo, ma a differenza dei tubi di prolunga ha la possibilità di una variazione continua della distanza dal soggetto al fine di ottenere ingrandimenti più o meno forti secondo necessità. L'estensione è variabile con continuità senza interferenze e spesso permette di giungere fino a rapporti di ingrandimento notevolissimi, fino a 1:23 ed oltre.

Infine, l'obiettivo macro è un obiettivo appositamente progettato per ottenere un'immagine il più possibile fedele nelle riprese ravvi-



8. Antonello da Messina, *Ritratto di giovane*, tavola, 27,5x21 cm, Madrid, Museo Thyssen-Bornemisza. Macrofotografia.

9. Giovanni Bellini, *Battesimo di Cristo*, tavola, 400x263 cm, Vicenza, Chiesa di Santa Corona. Macrofotografia di un'impronta superficiale.

cinata, eliminando le aberrazioni che nelle distanze di messa a fuoco più prossime negli obiettivi normali sono molto evidenti. L'unione di un obiettivo progettato per riprese macro e di tubi di prolunga o di un soffietto costituisce il mezzo più professionale per effettuare riprese macro di grande fedeltà con immagini nette e precise e fortissimi fattori di ingrandimento.

Raramente, perché dall'impiego più limitato, si ricorre all'impiego di un obiettivo normale montato rovesciato. In tal modo si minimizzano le aberrazioni alle distanze ravvicinate e si facilita la messa a fuoco da vicino.

### *La microfotografia*

A livelli di ingrandimento superiori a quelli della macrofotografia si ha la microfotografia, che consiste nel registrare fotograficamente, per mezzo del microscopio, le varie fasi dell'esame al quale lo specialista sottopone l'opera. Il campo del microscopio rivela piccole porzioni, fino ai dettagli della materia utilizzata dal pittore, le sue caratteristiche, le sue alterazioni, i sollevamenti, le porosità superficiali. Questa tecnica, più ancora che la precedente, necessita dell'impiego di una sorgente di luce artificiale.

### *La fotografia in luce radente*

Per fotografia in luce radente si intende una tecnica in cui si adopera un fascio luminoso parallelo alla superficie dell'opera da studiare o comunque con un angolo di incidenza della radiazione non superiore a  $10^\circ$  rispetto alla superficie, così da ottenere un'immagine del quadro tale da metterne in evidenza tutte le asperità, quale che sia la natura del supporto. In casi particolari, quando la presenza di cornici fortemente aggettanti o di altri impedimenti non lo permettono, si può lavorare con superfici specchianti prossime al bordo del dipinto od ottenere condizioni di semiradenza, atte a sottolineare almeno alcune informazioni sui rilievi della pellicola pittorica.

Le condizioni ideali prevedono la creazione di un piano di luce omogeneo, mentre nella prassi si adopera una lampada alogena per uso fotografico, eventualmente collimando la radiazione con delle alette, curando di mantenere una opportuna distanza dall'opera per evitarne un eccessivo riscaldamento. Se può essere difficile realizzare buone



10. Dettaglio in luce radente di un dipinto su tavola. Evidenti i diversi problemi conservativi della pellicola pittorica e del supporto.

luci radenti del totale dell'opera, anche a motivo della curvatura del supporto, è senz'altro più facile produrne per foto di dettaglio.

È opportuno notare, per evitare d'ingannarsi nell'interpretazione delle immagini, che in luce radente la percezione del rilievo risulta fortemente condizionata dalla posizione della sorgente luminosa: un sollevamento della pellicola pittorica, che appare tale illuminato da sinistra, assume l'evidenza di una lacuna se l'illuminazione proviene da destra.

### *La transilluminazione*

La transilluminazione, anche detta retroilluminazione, consiste in una fotografia scattata in trasparenza, collocando apparecchio fotografico e sorgente dalla parte opposta rispetto al dipinto, che viene



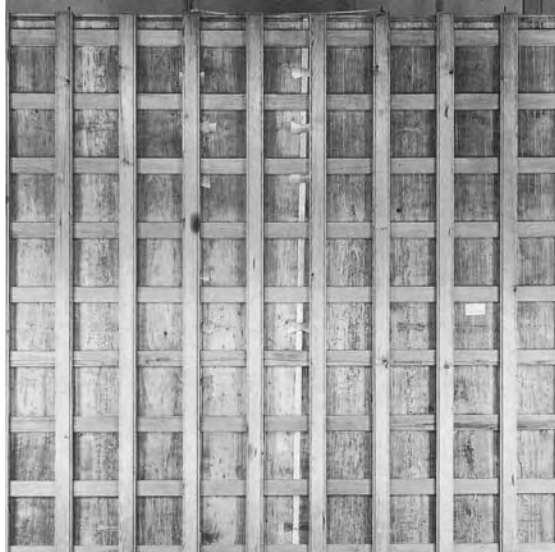
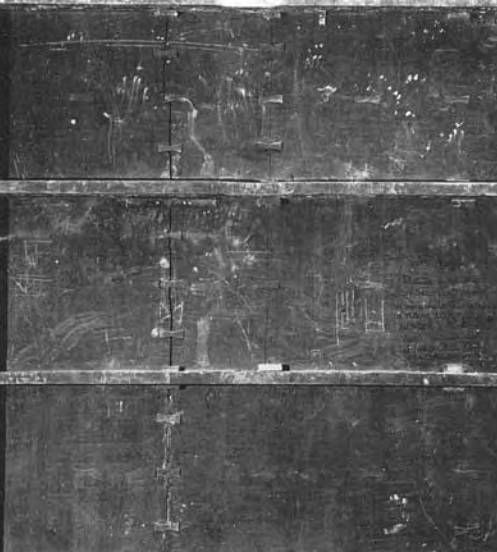
quindi illuminato dal retro (ma in taluni casi anche di fronte). Con questa tecnica si possono studiare dipinti su tela privi di preparazione o con preparazione assai sottile, e dipinti, miniature e disegni su carta o pergamena. Necessario è evitare i surriscaldamenti dell'opera avendo l'accortezza di utilizzare lampade prive di componente infrarossa o mantenendo opportune distanze. Si è dimostrato talora efficace l'uso di proiettori di diapositive per garantire una buona illuminazione. Per la maggiore diffusione negli strati pittorici delle lunghezze d'onda corte del visibile (quelle del violetto e del blu), tendono a oltrepassare più facilmente gli strati le radiazioni rosse, dalla lunghezza d'onda lunga rispetto a queste, dando le tonalità rosate alle riprese in transilluminazione a colori.

### *Cenni storici*

Quando nel 1839 Arago, presentando all'Accademia delle Scienze di Francia le scoperte di Niepce e di Daguerre, poneva agli accademici sorpresi la seguente domanda: "Può la fotografia essere utile alle arti?", non immaginava forse al ruolo che la fotografia avrebbe avuto per la documentazione delle opere e dei loro stati conservativi, per lo studio della tecnica pittorica e più in generale come documento storico. Diverse modalità della tradizionale fotografia (totale, dettaglio, macro, micro) vengono progressivamente mutate dalla fotografia per le opere di interesse storico-artistico, a seconda delle esigenze specifiche di documentazione e pubblicazione.

Un procedimento invece specifico per superfici piane come quelle pittoriche, la luce radente, viene messo a punto verso il 1925 da Perez, ambasciatore argentino a Roma, e sperimentato inizialmente proprio su dipinti italiani.

Nel corso dei decenni, e con l'evoluzione della tecnologia, la fotografia ha ampliato le sue potenzialità anche nell'ambito delle applicazioni ai beni di interesse culturale, fino alla rivoluzione del digitale, il cui avvento, dalla fine degli anni Ottanta del Novecento, ha mutato segno alla prassi archivistica, producendo lo sviluppo di archivi elettronici a fianco di quelli cartacei, consentendo oggi lo stoccaggio in spazi limitati di grandi quantità di immagini. E non solo: la fotografia digitale, realizzata con strumentazioni – dette fotocamere digitali – che sostituiscono alla pellicola rivelatori di silicio, sensibili in genere da 400 a 1000 nm e pertanto filtrati per



11-12. Giovanni Bellini, *Madonna incoronata da Cristo tra i Santi Paolo, Pietro, Girolamo e Francesco d'Assisi, lo Spirito Santo e cherubini*, tavola, 262x240 cm, Pesaro, Museo Civico. Il verso della tavola prima e dopo il restauro del 1947 (foto Archivio Istituto Centrale del Restauro).

ottenere il solo passaggio della radiazione visibile (0,4-0,7 micron circa), gode di tempi di lavoro assai inferiori, evitando il processo di sviluppo e stampa e i rischi a esso connessi, permettendo una visualizzazione immediata dell'immagine raccolta, quindi nella stessa sede le opportune correzioni o l'adozione di particolari accorgimenti per migliorarne la ripresa e la resa. L'impiego di personal computer garantisce infatti lo studio accurato dell'immagine e la sua eventuale elaborazione.

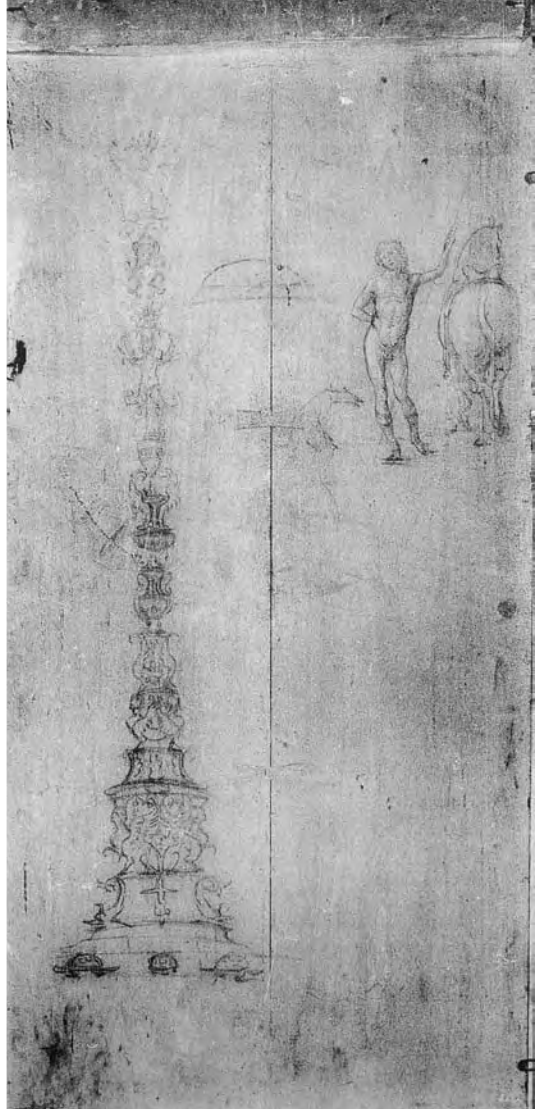
Obiettivo principe della documentazione fotografica rimane in questo campo, com'è ovvio, la riproduzione il più fedele possibile dell'opera. In quest'ottica è importante citare alcuni progetti e strumentazioni digitali particolarmente interessanti sviluppati negli ultimi vent'anni e che si pongono come modello per le istituzioni museali internazionali.

Nel 1987 viene completato un sistema pionieristico, progettato al principio del decennio dalla National Archives and Records Administration statunitense, per monitorare per mezzo di immagini le condizioni della Dichiarazione d'indipendenza americana, della Costituzione e della Carta dei Diritti, ossia delle "Charters of Freedom". Il sistema, costituito da una telecamera, monta il migliore rivelatore CCD disponibile all'epoca, con campo di vista di 3 cm, ed esegue la scansione dei documenti illuminati con luci in posizioni fisse in modo che sia garantita la massima riproducibilità radiometrica, meccanica, ottica ed elettronica per acquisire immagini monocromatiche fedeli e dar conto di minute variazioni della carta e degli inchiostri.

Al termine degli anni Ottanta si avvia il progetto VASARI (*Visual Arts System for Archiving and Retrieval of Images*), per spingere al limite le possibilità di archiviazione digitale. Nato da un consorzio di musei europei guidato dalla National Gallery di Londra, lo scanner VASARI adopera un CCD relativamente piccolo, 500x290 pixel, rispetto agli attuali, collegato a un processore 386. La telecamera è posta su una movimentazione XYZ assai stabile che permette una scansione zona per zona dell'opera, successivamente ricomposta (mosaicata) in un'unica immagine digitale, e invece della consueta acquisizione in RGB (red, green, blue), monta sette filtri a banda stretta (cosiddetti passabanda) nel visibile impiegati in sequenza. Le sette immagini a 8 bit consentono un'ottima calibrazione empirica a livello colorimetrico, secondo gli standard CIE (si veda il capitolo dedicato alla colorimetria). L'accuratezza colorimetrica  $\Delta E_{ab}$ , per così dire la massima differenza cromatica che possono presentare immagini dello stesso oggetto ripetendo l'acquisizione nel tempo, è di 1,1 nel sistema CIEL\*a\*b\*, ossia ottima, se si considera che è al limite della non rilevabilità per un osservatore nelle migliori condizioni visive e che la migliore fotografia a colori tradizionale non giunge che a un  $\Delta E_{ab}=10$  (SAUNDERS, CUPITT 2003).

Un ulteriore metodo per l'acquisizione di immagini digitali a colori, il MARC (*Methodology for Art Reproduction in Colour*) è stato successivamente sviluppato nei laboratori della National Gallery, impiegando il medesimo sensore del VASARI, ma in modo da consentire un uso più semplice e maggior rapidità d'esecuzione pur senza significative perdite di informazioni. In questo caso il sistema sfrutta il processo di scansione del piano immagine – dove si ricrea l'immagine generata dal sistema ottico – entro la telecamera. Un'alta risoluzione spaziale è garantita dalla movimentazione di una lastra metallica con dei microfori posta di fronte al rivelatore, ottenendo con tecniche di micro e macroposizionamento un'immagine finale che, a mosaicatura ultimata, è di 20000x20000 pixel. Per ottenere il colore si adoperano filtri RGB in modo che l'immagine sia catturata nel rosso, nel verde e nel blu. L'accuratezza  $\Delta E_{ab}$  è in questo caso di 3,5 (SAUNDERS E ALTRI 2002).

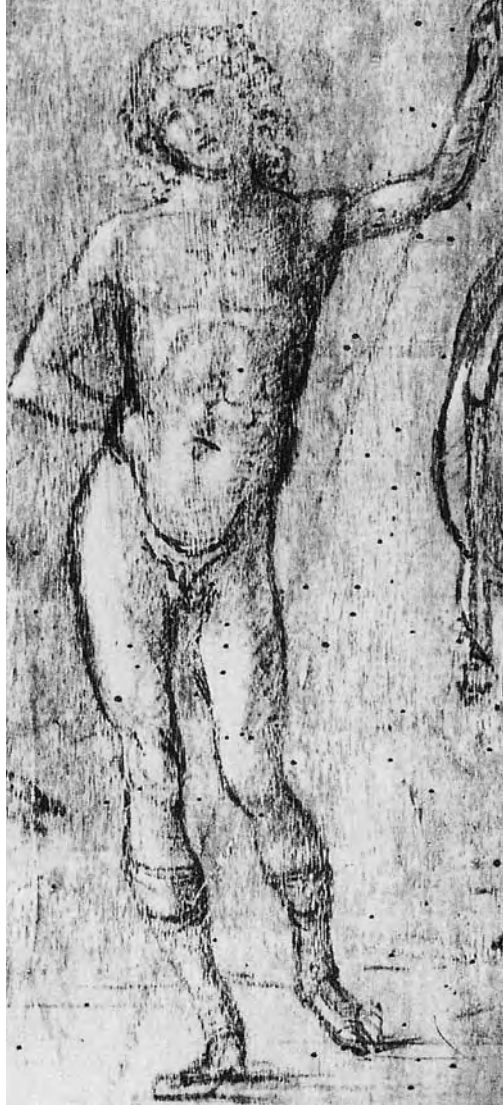
Non dissimile da questi, il progetto francese CRISATEL (*Conservation Restoration Innovation Systems for Image capture and digital Archiving to enhance Training Education and lifelong Learning*), avviato intorno al 2000, che adopera un sistema di ripresa denominato Jumboscan e un sistema di illuminazione appositamente



13-15. Giovanni Bellini, *San Pietro martire*, tavola, 194x84 cm, Bari, Pinacoteca Provinciale (inv. 1993 n.1/Dep., già n. 35). Disegni sul verso, raffiguranti una candelabra e un paggio nudo, in parte sovrapposti alle cambre a farfalla che uniscono le due assi verticali.

costruito (Jumbolux) per garantire con otto filtri passabanda nel visibile la riproduzione fedele di ogni tipo di documento (COTTE, DUPOUY 2003).

Due, infine, gli strumenti messi a punto nei laboratori dell'Istituto Nazionale di Ottica Applicata (INOA) di Firenze. Uno scanner RGB e uno scanner multispettrale (ossia con filtri passabanda) in grado di acquisire 32 immagini monocromatiche a diverse lunghezze d'onda fra 380 e 800 nm, ossia ogni 10 nm, con risoluzione massima di 16 punti/mm<sup>2</sup> (CARCAGNÌ E ALTRI 2005).



### *Applicazioni*

Amplissime sono le applicazioni dei metodi fotografici per la documentazione dell'opera, del suo stato conservativo, di quello del supporto e della cornice, in vista della loro archiviazione come dati preziosi per la sua tutela. Tra gli usi meno consueti si ha la manipolazione, ormai digitale, dell'immagine per illustrare una ricostruzione della cromia originale, o la restituzione prospettica o di parti mancanti, piuttosto che per effettuare restauri virtuali, anche al fine di poter decidere quale metodo di intervento sia da preferire, pure per l'integrazione delle lacune.

La documentazione fotografica consente di mantenere memoria di interventi tendenzialmente irreversibili occorsi ad un'opera: conser-



16-17. Tiziano Vecellio, *Madonna con il Bambino tra i santi Francesco e Biagio e il donatore Luigi Gozzi*, olio su tavola, 322x207 cm, Ancona, Pinacoteca Civica. Sul verso della tavola una serie di teste schizzate a chiaroscuro con la matita e in parte ombreggiate a pennello.

vate nell'Archivio fotografico dell'Istituto Centrale del Restauro di Roma vi sono le testimonianze del restauro del supporto della Pala di Pesaro di Giovanni Bellini [fig.11-12]. Diretto da Mauro Pelliccioli, "dopo l'asportazione della struttura di sostegno fissa, le assi originali furono ridotte allo spessore di due centimetri e fittamente sverzate; nuove chiavi a farfalla furono inserite a bloccare le congiunzioni e a riavvicinare i lembi delle spaccature; fu poi applicata una pesante parchettatura lignea con elementi verticali fissi e orizzontali scorrevoli"<sup>1</sup>. In molti casi non è poi possibile visionare il verso di una tavola e provvidenziali, in questi casi, sono immagini che mostrano quegli estemporanei appunti visivi sommariamente tracciati dagli artisti a tergo di tavole o tele o celati dalle cornici: nella candelabra e nel giovane appoggiato all'asta per non affaticarsi nel lungo tempo di posa abbozzati da Bellini dietro il *San Pietro Martire* di Bari [fig.13-15] o nelle vivacissime teste di putto, forse di mano di Tiziano stesso, a tergo della Pala Gozzi [fig.16-17], ritroviamo l'efficacia dei loro tratti sottostanti.

Di grande importanza sono non solo fedeli riproduzioni del totale dell'opera, in fotocolor o in formato digitale che hanno spesso risoluzioni insufficienti per trarne immagini di dettaglio di buona qualità, ma anche le fotografie di particolari. In generale, com'è ovvio, le informazioni ottenute attraverso tutte le tecniche diagnostiche per immagine possono infatti essere ulteriormente precisate variando il rapporto di ingrandimento. La macro e microfotografia non devono però essere considerate, come talora accade, utili tecniche di indagine soltanto quando sono combinate con altri esami: la possibilità di isolare piccole zone dell'opera e concentrare l'attenzione su particolari invisibili all'occhio e al tempo stesso la possibilità di documentazione e confronto delle immagini ottenute, risulta di grandissimo interesse nel campo del restauro e della storia dell'arte.

La tecnica esecutiva e lo stile di un pittore vengono messi in risalto nella macrofotografia, che ne evidenzia peculiarità e diviene indispensabile per un confronto fotografico fra più opere, confronto delle pennellate esaminandone rilievo, direzione, lunghezza e curvatura. È in tal guisa importante mantenere il medesimo rapporto di ripro-

---

<sup>1</sup> C. BERTORELLO, G. MARTELOTTI, *Lo stato di conservazione in rapporto alle vicende storiche*, in M.R. VALAZZI (a cura di), *La pala ricostituita. L'Incoronazione della Vergine e la cimasa vaticana di Giovanni Bellini. Indagini e restauri*, Venezia 1988, 103.



18-19. Osvaldo Licini, *Donna alla finestra*, 1921, olio su tela, cm 80x70, Ascoli Piceno, Galleria d'Arte Contemporanea «O. Licini». Per concessione del Comune di Ascoli Piceno. Immagine visibile e in transilluminazione.

duzione sia per la pennellata originale di confronto, sia per quella oggetto d'indagine. L'esame in luce radente offre un ausilio ulteriore per lo studio di pennellate e spessori di queste – in specie quando il colore è a impasto, spesso – mostrando aspetti dello stile e qualità dei segni pittorici di grande utilità in un processo attributivo.

Un modesto ingrandimento consente inoltre di visualizzare gli elementi caratteristici della crettatura che è raramente assente dai dipinti antichi, permettendo di stabilire le cause per le quali questa si è generata: trazioni del supporto (craquelure di invecchiamento), impiego di materiali inadeguati o non compatibili (craquelure di essiccamento), con possibili tipologie specifiche (regolare/irregolare, a maglia ortogonale, poligonale, ecc.). La craquelure, non necessariamente uguale e uniforme in tutta l'opera, dipendendo dai materiali adoperati e dagli spessori in gioco, oltre che da eventi traumatici localizzati, offre in genere informazioni assai interessanti sia per studiare i problemi conservativi passati o futuri, che per cogliere eventuali ridipinture o per ragionare su metodi esecutivi e sperimentalismo tecnico. In alcuni casi l'esame può condurre al riconoscimento di craquelure provocate artificialmente, come quelle mistificate dal restauratore dipingendo o scalfendo la zona restaurata, o quelle sintomo di falsità dell'opera. A partire da una buona e ampia documentazione fotografica sono stati recentemente proposti studi statistico-matematici sulle crettature, potenzialmente utili.

Differenze di cromia e di conformazione superficiale dello strato pittorico originale rispetto a quello della pittura sovrammessa o di



reintegro rendono spesso, ma non sempre, possibile il riconoscimento dei confini fra la zona originale e l'intervento pittorico successivo. È in genere dal confronto con immagini in fluorescenza UV e riflettografiche, talora radiografiche, che la macrofotografia – eventualmente anche in luce radente – permette una visione piuttosto precisa sull'estensione e la tipologia dei rifacimenti di un'opera.

L'esame in luce radente e l'esame macro e microfotografico vengono utilmente combinati per meglio determinare lo stato di adesione degli strati pittorici: vengono analizzati e documentati i più piccoli sollevamenti del colore dalla preparazione e della preparazione dal supporto insieme a tutti i difetti della superficie, guidando il restauratore nell'eventuale esecuzione di interventi localizzati di riadesione e permettendo il controllo del risultato ottenuto dopo il restauro.

La fotografia in luce radente permette in genere di ottenere un'ampia serie di informazioni in merito allo stato del supporto, tra queste: lo stato di tensione di una tela e le sue deformazioni, le sue lesioni o cuciture, l'impronta del telaio, le deformazioni delle tavole (falcatura, imbarcatura, inarcatura, svergolatura), precisazioni sulla sua lavorazione e tecnica di assemblaggio, come le giunzioni tra le assi, la presenza e tipologia di elementi per l'assemblaggio (inserti rettangolari o a coda di rondine), le venature del legno e quindi il taglio delle assi radiale o tangenziale (a seconda che siano più o meno costanti le distanze tra le venature), lo spessore degli strati pittorici, sollevamenti e cadute, integrazioni del colore, le incisioni decorative o non, tra cui incisioni dirette e indirette (di riporto da cartone, ad esempio), i segni a pettine dei raschietti adoperati per la levigatura della preparazione delle tavole, alcuni pentimenti e ricostruzioni, in pitture murali inoltre la sovrapposizione dei margini dell'intonachino nelle stesure a fresco, quindi il riconoscimento delle cosiddette giornate di lavoro e la loro sequenza, le parti stese a corpo, le parti aggiunte come dorature o altre parti metalliche, le solfatazioni e incrostazioni.

L'applicazione della macchina fotografica (microfotografia) al microscopio in luce riflessa e braccio mobile consente inoltre di documentare le alterazioni minime ma pericolose come quelle prodotte da microrganismi, oltre che lo studio dei fori di farfallamento, delle porosità superficiali (si pensi ai dipinti murali), delle mescolanze tra pigmenti diversi in superficie o l'aspetto di coesione delle malte, mentre in laboratorio rende possibile fotografare le sezioni stratigrafiche, l'esito delle analisi chimiche (spot test) fatte su microcampioni, i prelievi dalle fibre del legno o della tela.

Quanto alla transilluminazione, che offre tipicamente informazioni sullo stato del supporto (lacerazioni anche piccole, fenditure, cuciture) e sullo spessore e omogeneità degli strati pittorici e preparatori, il suo impiego, pur raro, è sovente rivolto a dipinti otto e novecenteschi, vuoi per studiare le tecniche cosiddette a risparmio, usate ad esempio dagli Impressionisti, o studiare i non finiti o alcune opere dalle gestazioni complesse, vuoi per migliorare la leggibilità di tracciati sottostanti di difficile individuazione in riflettografia infrarossa. Per quanto opere quattro e cinquecentesche su tele leggere (lino) possano offrire interessanti casi di studio, così come miniature e disegni su carte preparate o fortemente acquerellati. Nel caso della *Donna alla finestra* del pittore, poeta e narratore marchigiano Osvaldo Licini [fig.18-19], conservata presso la Galleria d'Arte Contemporanea di Ascoli Piceno e dipinta nel 1921, nel pieno della sua prima fase figurativa, l'immagine in luce trasmessa mostra la rapidità di tocco della pennellata e la differenziazione di stesura tra l'esiguità degli spessori in buona parte della veste e la maggior densità dell'incarnato, mentre non offre alcuna evidenza di un disegno sottostante, lasciando intendere una stesura alla prima eseguita con grande sicurezza.

### Riferimenti bibliografici

- M. FALDI, C. PAOLINI, *Tecniche fotografiche per la documentazione delle opere d'arte*, "Quaderni dell'Istituto per l'Arte e il Restauro", Firenze 1987.
- A. DURAND, *Macro fotografia. Strumenti, accessori, tecniche*, Bologna 1987.
- M. VACCHIANO, *La riproduzione fotografica di documenti*, Bologna 1987.
- D. SAUNDERS, J. CUPITT, *Image processing at the National Gallery: The VASARI project*, in «National Gallery Technical Bulletin», 14, 1993, 72-85.
- A. ALDROVANDI, M. PICOLLO, *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, Padova 1999, 14-45.
- D. SAUNDERS, J. CUPITT, C. WHITE, S. HOLT, *The MARC II Camera and the Scanning Initiative at the National Gallery*, in «National Gallery Technical Bulletin», 23, 2002, 76-82.
- P. COTTE, M. DUPOUY, *Crisatel High Resolution Multispectral System*, in *Proceedings of PICS03. The Digital Photography Conference*, 6, 2003, 161-165.
- P. CARCAGNÌ, A. DELLA PATRIA, R. FONTANA, M. GRECO, M. MASTROIANNI, M. MATERAZZI, E. PAMPALONI, L. PEZZATI, R. PICCOLO, *Spectral and colo-*

*rimetric characterization of painted surfaces: a scanning device for the imaging analysis of paintings, in Proceedings of 8th International Conference On Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics And Conservation of the Cultural and Environmental Heritage, Lecce 2005.*



## 1.5 Fluorescenza ultravioletta e ultravioletto riflesso

---

Le analisi in fluorescenza ultravioletta (UVF) consistono nello studio della risposta che si ottiene osservando nel visibile superfici illuminate con radiazione ultravioletta di tipo UVA. La componente visibile così emessa dalle sostanze (radiazione di fluorescenza) può essere registrata fotograficamente. La tecnica, adoperata in prevalenza su dipinti, manoscritti e disegni, viene anche definita analisi in lampada di Wood, o in luce Wood. La sua importanza è legata esclusivamente allo studio dello stato conservativo degli strati superficiali, e, nel caso di manoscritti, alla possibilità di rendere leggibili scritture cancellate o molto sbiadite.

Molto diverse nel principio e talora negli esiti, sono le analisi in ultravioletto riflesso (UVR), che raccolgono solo la componente UV riflessa dalla superficie indagata, dando anch'esse informazioni sulla presenza di ritocchi e di scritte cancellate.

### *Principi fisici e metodo*

Lo spettro elettromagnetico delle radiazioni ultraviolette, che si estende dai 380-400 nm del confine con il visibile ai 10 nm dei raggi X cosiddetti molli, viene diviso in quattro bande:

- > l'UV vicino (320-400 nm) o long-wave UV, che viene trasmesso dai vetri comuni e dalle ottiche fotografiche, gode della proprietà di indurre fenomeni di fluorescenza visibile in molti materiali organici e inorganici. Coincide quasi interamente con il cosiddetto l'UV A (310-380 nm);
- > l'UV medio (280-320 nm), emesso dal sole e da lampade a vapori di mercurio, è quello responsabile – da 295 nm a 320 – dell'abbronzatura. Non viene trasmesso dalle comuni ottiche fotografiche. È anche detto UV B (280-310 nm);
- > l'UV lontano (200-280 nm) o short-wave UV, è impiegato per la sua azione germicida ed è estremamente dannoso per epidermide e occhi. Induce foto-

luminescenza in molti minerali e gemme. L'UV C (100-280 nm) abbraccia questa banda e parte della seguente;

> l'UV di vuoto (10-200 nm) è fortemente assorbito dall'aria e può essere utilizzato solo nel vuoto. La regione intorno ai 190 nm è importante nelle tecniche di spettrometria UV (invasive). La prima banda, l'UV vicino, è quella impiegata nelle due metodologie in questione.

### 1. *Fluorescenza ultravioletta*

Si intende per fluorescenza UV la proprietà che posseggono alcuni corpi sottoposti a irraggiamento con radiazione UV di emettere radiazioni di energia minore, quindi maggiore lunghezza d'onda, specificamente nella banda del visibile. La UVF è quindi una fluorescenza nel visibile indotta da irraggiamento con UV.

Un esempio di fluorescenza UV indotta in cristalli è illustrata per una collezione di minerali in [fig.1].

La strumentazione per analisi UVF consiste in una lampada di Wood, in genere a tubo, in un filtro che tagli la componente UV fino a circa 400 nm, e in una apparecchiatura fotografica. Quanto alle lampade, le più adatte sono quelle a scarica di gas, in cui una scarica elettrica viene mantenuta nel gas contenuto nell'involucro di vetro in modo da stimolare nel gas l'emissione di radiazioni UV. Sono a scarica le lampade a mercurio ad alta e bassa pressione, i tubi fluorescenti, quelle ad alogenuri metallici e quelle allo xenon (Xenon arc). I vapori di mercurio, in particolare, quando eccitati dalle scariche elettriche



1. Una collezione di minerali sottoposta a illuminazione UV.

che, presentano una emissione in strette bande sia nell'UV che nel visibile, e la pressione del gas determina l'intensità di queste. In quelle ad alta pressione è favorita l'emissione tra 340 e 380 nm, con picco intorno a 365 nm. Il vetro scuro, detto anche di Wood (da cui il nome lampade a luce nera), ne arresta la componente visibile. Tra quelle a bassa pressione si annoverano i tubi a fluorescenza il cui gas emette intorno a 250 nm (UV lontano), e le cui pareti, rivestite da una polvere fluorescente (fosforo), convertono tale radiazione nella banda dell'UV vicino, tra 350 e 395 nm, con massimo a 360. L'emissione nel blu è in genere minima. I tubi a fluorescenza operano col medesimo principio di quelli che emettono unicamente nel range visibile, i tubi a fluorescenza nel visibile, cosiddetti tubi al neon.

Le lampade contenenti gas xenon hanno uno spettro di emissione simile a quello solare, risultando meno efficienti nell'UV e venendo così impiegate per misure di colore.

Per l'esito ottimale dell'analisi è importante che la componente visibile sia unicamente quella emessa dalla superficie in esame, quindi la sorgente deve essere strettamente emittente nell'UV, senza che esista alcuna componente visibile, tanto che è indispensabile operare in oscurità totale e filtrare l'eventuale emissione visibile (detta parassita) della lampada. È fondamentale che si eviti l'uso di tubi a fluorescenza UV affiancati a tubi a fluorescenza nel visibile, questi ultimi infatti, sebbene spenti, colpiti dalla radiazione UV emessa durante il funzionamento dei primi, emettono a loro volta della radiazione di fluorescenza che va a interferire con la fluorescenza propria della superficie esaminata.

Quanto al filtro, posto davanti all'obbiettivo del sistema di ripresa, un filtro barriera ideale "cioè in grado di mostrare un totale assorbimento in UV e una compensazione della luce visibile parassita delle lampade di Wood, non esiste. Infatti, l'assorbimento della luce parassita visibile dovrebbe essere calibrato, di volta in volta, sul rapporto tra fluorescenza indotta dal materiale e la componente della luce visibile delle lampade di Wood" (ALDROVANDI, PICOLLO 1999, 75), il che suggerirebbe di filtrare, ove possibile, la radiazione emessa dalla lampada in modo da garantire alla sola componente UV di raggiungere la superficie dell'opera. Ciò è ragionevolmente possibile solo con una sorgente dalle ridotte dimensioni, quindi con sistemi a scansione la cui testa mobile monti una lampada UV filtrata.

La ripresa viene effettuata con tempi lunghi, in modo da intensificare l'effetto della fluorescenza indotta, altrimenti poco percepibile. Per tale motivo è assai difficile, e non necessariamente utile, ottenere immagini in UVF del tutto simili alla percezione che l'occhio ha della fluorescenza.

Nel complesso, poiché l'obbiettivo dell'analisi resta quello di documentare e intensificare gli effetti, tra cui le colorazioni, della fluorescenza indotta sui

materiali della superficie pittorica, assai variabile da oggetto a oggetto, l'esecuzione delle misure procede in genere per tentativi, alla ricerca del risultato ottimale, la discriminazione migliore tra materiali diversi, loro localizzazione e mappatura. Raro è ottenere immagini di alta qualità per opere di vaste porzioni, anche in considerazione della difficile eliminazione di effetti di riflessione, così che a volte risulta opportuno impiegare tecniche a scansione.

La fluorescenza UV infatti, che riguarda maggiormente i materiali organici e in misura minore quelli inorganici, aiuta nell'individuazione di integrazioni e ridipinture realizzate con altri pigmenti e soprattutto altri leganti, diversi da quello originale, dal momento che pigmenti e vernici differenti, che nel visibile presentano il medesimo aspetto (colore) possono offrire in fluorescenza UV comportamenti differenti, inoltre l'intensità di fluorescenza in genere cresce con l'invecchiamento, quindi materiali recenti presentano fluorescenza minore, presentandosi come più scuri, rispetto ai medesimi materiali antichi. Dopo 80-100 anni le intensità di fluorescenza di materiali antichi e più recenti diventano confrontabili, ossia indistinguibili.

La risposta in fluorescenza di molti pigmenti è condizionata dal tipo di legante e dal suo invecchiamento, oltre che dalla fluorescenza della vernice sovrastante, e viceversa quello dei leganti dal tipo di pigmento adoperato. Tendenzialmente la stesura in olio offre una fluorescenza maggiore di quella a tempera. Alcuni dati relativi alle risposte in fluorescenza UV di leganti, resine e pigmenti sono forniti nella tabella 1, ma a scopo puramente indicativo,

Materiali superficiali	Colore di fluorescenza
<b>pigmenti</b>	
bianco di titanio (in olio o tempera)	nessuna
bianco di zinco (in olio o tempera)	rosa pallido
bianco di piombo (in olio o tempera)	bianco-azzurro
pigmenti rameici: azzurrite, malachite, verderame	nessuna
giallo di Napoli (a tempera)	nessuna
terra di Siena (a tempera)	nessuna
giallo di cadmio (a tempera)	nessuna
realgar e orpimento (a tempera)	giallo
<b>leganti, resine, consolidanti</b>	
olio	giallo
tempera a uovo	azzurrognolo
gommalacca	giallo-marrone
resina dammar	bianco-azzurro
gomma arabica	nessuna
caseina	nessuna
paraloid, mowilith, plexisol	nessuna

Tabella 1. La risposta in fluorescenza UV di alcuni materiali pittorici.



dal momento che la necessità, sovente, di introdurre ulteriori filtri parziali (magenta, giallo), piuttosto che la variabilità delle condizioni di ripresa (tempi d'esposizione e diaframmi), rende le misure difficilmente confrontabili, soprattutto quando l'opera sia studiata prima della rimozione della vernice.

Di grande interesse è invece adoperare le analisi UVF per determinare, in fase di restauro, specie se rimossa la vernice superficiale, quali aree siano oggetto di ridipinture con bianco di zinco o di titanio, che esibiscono fluorescenze diverse dalla biacca. Ben lo si legge in genere negli incarnati. È quindi utile procedere eventualmente a mirate analisi spettrometriche in riflettanza visibile e XRF, o adoperare gli esiti della fluorescenza UV per estendere i risultati di queste ad aree aventi la medesima risposta cromatica sia in UVF che nel consueto visibile.

Particolare cautela va prestata nell'effettuare le analisi, dal momento che la radiazione UV accelera i processi di invecchiamento dei materiali indagati e deve essere schermata per evitare danni agli occhi.

## *2. Ultravioletto riflesso*

Rispetto alla UVF, l'ultravioletto riflesso necessita di sopprimere la radiazione visibile affinché solo quella UV sia registrata, pertanto impiega davanti all'obbiettivo filtri (detti anche exciter filter) trasparenti a lunghezze d'onda inferiori ai 400nm, tipicamente tra 310 e 400nm. Poiché i vetri delle ottiche fotografiche non sono trasparenti al di sotto dei 340nm, si possono normalmente sfruttare solo le radiazioni dell'UV vicino, a meno di adoperare lenti di quarzo o di fluorite, trasparenti fino a 220nm circa. Fondamentale è che la radiazione UV che attraversa il gruppo ottico non generi fluorescenza, che si ha invece tipicamente per lenti trattate con rivestimenti antiriflesso.

Poiché il fenomeno della riflessione dell'UV è meno caratterizzante i materiali rispetto alla fluorescenza, minore ne è la versatilità di applicazione.

## *Cenni storici*

La tecnica per produrre radiazione UV è stata messa a punto da Robert Williams Wood nel 1903 usando appositi vetri. Da lì innanzi la radiazione UV, a seconda della banda spettrale e quindi delle proprietà, è stata impiegata in molti campi, dalle comunicazioni militari durante la prima guerra mondiale alla dermatologia alla autenticazione di banconote e oggetti d'arte. A dipinti e opere antiche viene applicato da quando lampada di Wood entra in commercio, verso la metà degli anni Venti del Novecento. Già nel 1926 escono i primi

lavori dedicati alla fluorescenza di materiali pittorici a opera di Eibner, Wolff e altri. Da quando, nel 1934, la fluorescenza ultravioletta viene indicata chiaramente come analisi utile per i restauratori (LYON 1934), essa diviene uno degli strumenti più usati prima e durante le operazioni di restauro. Col passaggio, negli anni Novanta, dalla fotografia su pellicola al digitale, con la sensibilità del sensore CCD che può superare di venti volte quella delle migliori pellicole, anche le analisi in fluorescenza ottengono nuovo impulso (FABBRI 1999).

Recentemente, esemplata sull'IR in falso colore, è stata proposta l'analisi in UV riflesso in falso colore (UVRC), che può consentire una migliore distinzione di alcune sostanze (ALDROVANDI E ALTRI 2005).

## *Applicazioni*

### *1. Fluorescenza ultravioletta*

Quanto alle policromie, l'analisi UV, contrariamente alla riflettografia e alla radiografia, rimane limitata allo studio della superficie pittorica visibile, non essendo le radiazioni ultraviolette penetranti rispetto agli strati di colore. Su pitture, sculture e oggetti policromi l'importanza è in prevalenza legata alla conservazione dell'opera, tanto da essere sovente adoperata dai restauratori come ispezione prima e durante le operazioni di restauro – senza necessariamente registrare l'immagine con apparecchiature fotografiche – per saggiare il livello di rimozione della vernice oltre che per precisare l'estensione di ridipinture e precedenti ritocchi.

Come emerge da quanto detto, l'interpretazione della fluorescenza risulta tutt'altro che agevole, mostrando questa comportamenti spesso di difficile previsione, dipendenti da fattori non sempre conoscibili, tanto da non poter essere considerata una tecnica analitica utile alla caratterizzazione e riconoscimento dei materiali, se non in rari casi (pigmenti bianchi anche dove mescolati in piccole quantità in pigmenti colorati, gomma lacca, poco altro), bensì assai utile alla discriminazione della presenza di materiali diversi nella vernice e nello strato pittorico superficiale. Di particolare efficacia è questa metodologia analitica per individuare ritocchi effettuati sopra la vernice, invisibili a occhio, o rimozioni parziali della stessa, o integrazioni mimetiche eseguite con i medesimi pigmenti adoperati

dall'artista ma con leganti differenti, oppure diversamente invecchiati. Tenendo però conto che per dipinti antichi la fluorescenza di leganti e vernici appartenenti a interventi di restauro non recenti, bensì ottocenteschi e primo-novecenteschi, tende a confondersi con quella dei materiali originali.

Caso tipico di una prassi operativa mirante all'aggiornamento delle opere, di ritocchi pittorici sopra la vernice, riguarda Vittore Grubicy uso a tornare, anche a distanza di anni, su alcuni quadri, apponendovi modifiche localizzate con strati sottili di colore stesi sopra la vernice protettiva<sup>1</sup>. In questo caso la rimozione frettolosa della vernice, non accompagnata dalle opportune analisi, comporterebbe la perdita di materiale originale, testimonianza di un processo evolutivo dell'artista.

Come esempio particolarmente interessante di UVF per riconoscere ridipinture sopra la vernice presentiamo il caso della *Vergine leggente* appartenente alla collezione Forti (Venezia), tavola del XV secolo<sup>2</sup> in cui l'esame in fluorescenza UV mostra l'esistenza e l'estensione di interventi pittorici eseguiti sopra la superficie ([fig.2], per il visibile di confronto si veda [fig.56] a p. 98). Come si nota, l'opera presenta in generale una fluorescenza dall'aspetto opaco e intonazione giallastra, poco meno percettibile sopra le campiture più chiare (velo, incarnati, gigli), mentre diverse zone, che nell'immagine UVF appaiono come più scure, mostrano una fluorescenza assai modesta, apparendo nere o violacee (per una non perfetta schermatura offerta dal filtro passaalto a 400 nm). Meno efficace nello studio del colore della fluorescenza, e sufficiente a illustrare le aree alterate solo dove esiste un adeguato contrasto col fondo, è un'immagine in cui la radiazione parassita nel blu-violetto della lampada non è adeguatamente filtrata [fig.3]. Ampia tale zona scura soprattutto nella fascia sinistra, sopra il libro. Da un esame ravvicinato si coglie [fig.4] molto bene il tessuto di pennellate che rendono plausibile l'ipotesi di un blando e sottile – tanto da non essere visibile in luce radente – intervento pit-

---

<sup>1</sup> Si può vedere M. FRATELLI, R. BESTETTI, M. CAGNA, *Note su materia e tecnica nelle opere di Vittore Grubicy de Dragon di Villa Belgiojoso Bonaparte*, in A.-P. QUINSAC (a cura di), *Vittore Grubicy e l'Europa. Alle radici del divisionismo*, catalogo della mostra (Torino, GAM 21 luglio – 9 ottobre 2005), Milano 2005, 137-143.

<sup>2</sup> Sull'opera si veda M. LUCCO, G.C.F. VILLA (a cura di), *Antonello da Messina. L'opera completa*, catalogo della mostra (Roma, Scuderie del Quirinale 18 marzo – 25 giugno 2006), Cinisello Balsamo 2006, 103-104 e 128-130.



2. Maestro valenzano, *Vergine leggente*, Venezia, collezione Mino Forti. Analisi in fluorescenza UV a pulitura appena avviata. Per gentile concessione di Open Care, Milano.
3. Analisi in fluorescenza UV, prima della pulitura, del dipinto precedente. Per gentile concessione di OpenCare, Milano. L'immagine è ripresa senza un adeguato filtro passalpo per eliminare la radiazione UV.
4. Particolare della figura precedente, con tassello di pulitura limitato dal tratteggio.

torico della superficie, poi verificato mediante microscopio ottico in luce riflessa. Si noti la presenza di zone, circoscritte da un tratteggio bianco restituito come violaceo dall'immagine (tassello di pulitura), in cui è iniziata l'operazione di pulitura della vernice mediante lavaggio, evitando in questo caso l'inopportuna rimozione della stessa, che avrebbe peggiorato la situazione conservativa della pellicola pittorica. Tale pulitura rende più luminosa in UVF la zona interessata, eliminando la fluorescenza opalescente generata in tal caso dallo sporco. L'analisi permette anche la messa in evidenza, come zone dalla colorazione violacea, di macchie sul volto corrispondenti a zone oggetto di reintegri pittorici dell'incarnato e nella mano sinistra della donna, ritocchi il cui contenuto di bianco di zinco (determinato dalle misure incrociate di riflettanza visibile e XRF) indica come eseguiti da un secolo circa a questa parte.

Lo studio della fluorescenza UV può essere d'aiuto nell'identificazione del tipo di vernice presente, informazione importante per i restauratori al fine di guidarli alla corretta scelta del solvente o del tensioattivo da impiegare qualora questa vada rimossa o, rispettivamente, lavata. Si procede per tale controllo alla leggera rimozione con batuffolo di cotone di una piccola zona della vernice, per solito verso i margini del dipinto, e si confronta la risposta in UVF del batuffolo con quella di altri, ciascuno imbevuto di un differente campione di vernice (ad esempio mastice, gommalacca, dammar e chetonica), dalle caratteristiche di fluorescenza più o meno diverse. Studiando con questo metodo la vernice della *Vergine leggente* si è ipotizzata la presenza di resina dammar, adoperata in un restauro di epoca moderna. Risultato poi confermato dall'analisi in spettrometria micro-FTIR.

Nel caso della testa della *Maria Regina* della Pinacoteca di Brera [fig.5], attribuita ad Alberto Sotio, l'analisi in fluorescenza UV [fig.6] eseguita prima dell'ultimo restauro<sup>3</sup> evidenzia le aree oggetto di ricostruzione, prive di fluorescenza, presenti sul mento, sulla fronte, accanto al naso. Insieme a queste, risultano assai evidenti le lacune negli strati pittorici che lasciano a vista il foglio di pergamena, applicato su legno, sul quale il dipinto è realizzato. La fluorescenza della pergamena appare marcatamente bianco-azzurra, mentre la mecca-

---

<sup>3</sup> M. CERIANA, V. MADERNA, C. QUATTRINI (a cura di), "Alberto Sotio". *A Spoleto sul finire del secolo XII*, catalogo della mostra (Milano, Pinacoteca di Brera 1 giugno - 3 luglio 2005), Milano 2005, 34-44.



5. Alberto Sotio, *Maria Regina*, Milano, Pinacoteca di Brera.

tura di foglia d'argento velata con gomme o resine naturali colorate con sangue di drago o zafferano, presenta una fluorescenza UV dal tono giallo-arancio.

Tra le rare occasioni che la fluorescenza UV offre per riconoscere pigmenti, una particolarmente significativa deriva dall'ampio studio svolto su *Il quarto stato* di Giuseppe Pellizza da Volpedo da parte di Thierry Radelet<sup>4</sup>, in cui si è potuto individuare – per confronto con i provini di colore presenti nello studio del pittore – un tipo

---

<sup>4</sup> Lo studio è stato promosso dai Musei di Pellizza di Volpedo e dalle Civiche Raccolte d'arte di Milano, come preparazione al convegno *Il colore dei divisionisti*, organizzato da Aurora Scotti e tenutosi a Volpedo nell'autunno 2005. Anche su alcuni dipinti e su pigmenti originali di Pellizza, ancora conservati nel suo studio sono state svolte analisi multispettrali da Thierry Radelet, analisi XRF da Giuseppe Laquale e misure in riflettanza visibile effettuate da Gianluca Poldi. I risultati sono in corso di pubblicazione negli atti del convegno stesso.



6. Analisi in fluorescenza UV, prima della pulitura, del dipinto precedente. Per gentile concessione della Pinacoteca di Brera.

di lacca rosa particolarmente fluorescente, la lacca “Garance jaune capucine”, e valutarne la distribuzione. La fluorescenza rosa intenso di questa lacca, non identificabile a occhio nudo [fig.7] né con altri metodi diagnostici, la rende ben identificabile anche dove presente in quantità modesta, come è possibile leggere nel volto della donna che guida la massa dei lavoratori [fig.8]. Simili risultati sono noti su opere dei Preraffaelliti inglesi<sup>5</sup>.

Nell’impiego su affreschi la tecnica UVF è in grado di facilitare il riconoscimento di qualche pigmento ma soprattutto di chiarire

---

<sup>5</sup> Si veda J. H. TOWNSEND, J. RIDGE, S. HACKNEY, *Pre-Raphaelite Painting Techniques: 1848-1856*, London 2004, 115, 117 e 42 a proposito del dipinto di William Holman Hunt *Valentine Rescuing Sylvia from Proteus* (1850-1851) in cui la fluorescenza di parti degli incarnati e del mantello di Giulia è attribuita alla varietà di lacca detta “iodine scarlet”.



7. Giuseppe Pellizza da Volpedo, *Il Quarto Stato*, Milano, Galleria d'arte moderna, Museo dell'Ottocento, Villa Belgiojoso Bonaparte. Dettaglio visibile.

l'estensione sia di zone trattate con materiali organici estranei alla tecnica a buon fresco sia oggetto di interventi di restauro. Un esempio è fornito dalle analisi eseguite nella *Camera Picta* di Andrea Mantegna a Mantova, in cui il confronto tra visibile [fig.9] e fluorescenza UV [fig.10] mostra le aree oggetto di operazioni conservative e rifacimenti come meno fluorescenti, più scure. Va notato che in genere le pitture a fresco hanno emissione di fluorescenza assai debole, se non nulla, essendo il colore inglobato nei cristalli di carbonato di calcio, mentre qui la forte fluorescenza biancastra, con tonalità gialle o azzurre, di porzioni originali dell'opera è quella tipica dei leganti organici (PETRUCCI 1991, 60-61). L'ampia serie di microprelievi – sezioni lucide studiate in microscopia ottica, con spot test, con metodo calcimetrico e analisi diffrattometrica – realizzata dall'Istituto Centrale del Restauro intorno agli anni Ottanta, ha permesso di individuare, infatti, un uso diffuso della tecnica a secco (tempera), soprattutto per le scene dipinte sulla parete del camino, cui appartiene il particolare illustrato, più a rischio umidità e degrado perché disposta a Nord e confinante con l'esterno, e un impiego invece assai maggiore di stesure a fresco per la parete cosiddetta





8. Analisi in fluorescenza UV del particolare precedente. Per gentile concessione di Thierry Radelet.

“dell’Incontro” e per la volta<sup>6</sup>. Non solo: uno strato di oli siccativi, probabilmente di lino o di noce, e talora biacca, costituisce uno strato isolante con funzione impermeabilizzante per le successive stesure a tempera.

La fluorescenza ultravioletta è anche usata per l’esame di firme o date apposte sui dipinti: se le iscrizioni si trovano sotto la vernice originale non possono essere viste in fluorescenza, mentre se sono apposte sopra questa è possibile siano particolarmente leggibili, in genere percepibili come nere in UVE.

Altri impieghi di questa metodologia diagnostica consistono nello studio di coloranti in tessuti, che esibiscono diversi colori di fluorescenza, di oggetti d’ambra, di sculture metalliche o dorature in sculture lignee per favorire l’individuazione di vernici pigmentate.

---

<sup>6</sup> Si vedano in merito M. CORDARO, *La Camera picta del Mantegna e alcuni aspetti della sua esecuzione*, in «Critica d’arte», 52, 14, 1987, 70-83 e M. MARABELLI, *Chimica dei materiali artistici e ambiente*, in G.E. GIGANTE, M. DIANA (a cura di), *Metodologie Fisiche non distruttive per le indagini sui Beni Culturali*, Roma 2005, 52-65.



9. Andrea Mantegna, *Camera Picta*, Mantova, Palazzo Ducale. Dettaglio visibile.

10. Analisi in fluorescenza UV del particolare precedente. Da PETRUCCI 2001.

Di estremo interesse è l'applicazione dell'UVF a manoscritti e palinsesti, per restituire infatti alla leggibilità testi cancellati per via meccanica o chimica – come a seguito di lavaggi della pergamena nei casi di riutilizzo della stessa – o parzialmente ricoperti da altra scrittura, è dimostrata l'utilità della radiazione ultravioletta, giustificata dai fenomeni di fluorescenza UV che caratterizzano anche inchiostri parzialmente cancellati, sia su carta che su pergamena, purché penetrati dentro le fibre del supporto. La possibilità di rendere adeguatamente leggibili tali segni può richiedere in molti casi che l'opera in questione venga studiata in diverse bande spettrali, dall'UV a tutto il visibile, eventualmente fino al vicino IR, con appositi filtri e anche diversi tipi di illuminazioni (MAIRINGER 2000). Alcune ricerche e apparecchiature costruite per tale scopo hanno dato risultati di grande importanza (EASTON, NOEL 2004), punti di partenza per ulteriori possibili studi e miglioramenti, anche basati sull'impiego di analisi ulteriori e complementari, come quelle spettroscopiche.

Studi compiuti in laboratorio su campioni di inchiostri carbonioso e ferro-gallico e di bistro su carta hanno indicato come il solo a mostrare fluorescenza dopo invecchiamento per esposizione alla luce sia il bistro – anche appena applicato – mentre la fluorescenza della carta aumenta per invecchiamento in forno, diminuisce per esposizione alla luce (BAKER 1986).

## 2. Ultravioletto riflesso

Per quanto riguarda le analisi in riflessione UV, gli ambiti d'applicazione sono in genere più ridotti che non quelli della fluorescenza UV, e i risultati più difficili da interpretare. Nel caso, ad esempio, di inchiostri di tipo ferro-gallico cancellati, le UVR, scelti opportuni filtri passabanda, possono fornire migliori risultati che quelle di fluorescenza, grazie al forte assorbimento nell'ultravioletto.

Nello studio dello stato di conservazione dei dipinti, l'UV riflesso può essere impiegato in modo simile alla fluorescenza, e il risul-



11. Bernardo Daddi, *Madonna con il Bambino*, Arezzo, Museo Nazionale. Dettaglio visibile.

12. Analisi in fluorescenza UV del particolare precedente. Per gentile concessione di Thierry Radelet.

13. Analisi in UV riflesso del particolare precedente. Per gentile concessione di Thierry Radelet.

tato può essere complementare. Le aree che più assorbono gli UV appaiono in questo caso nere, più chiare invece le zone riflettenti la radiazione ultravioletta, indici talora dell'esistenza di ritocchi. È il caso della *Madonna con il Bambino* attribuita a Bernardo Daddi

[fig.11], opera in cattivo stato conservativo, provata da cadute di colore e ampie ridipinture ottocentesche che rimodellano interamente il Bambino e in parte la Vergine, nella quale la fluorescenza UV [fig.12] non riesce a indicare le manomissioni di alcune zone del volto, che appaiono invece chiaramente individuabili in ultravioletto riflesso [fig.13], in cui alcune delle parti originali si presentano come più scure. Sono visibili in [fig.11-13], i resti di una velinatura protettiva non completamente rimossa.

### Riferimenti bibliografici

- R.A. LYON, *Ultraviolet rays as aids to restorers*, in «Technical Studies in the Field of the Fine Arts», 2, 1934, 152-157.
- E. RENÉ DE LA RIE, *Fluorescence of paint and varnish layers* (Parts I, II, III), in «Studies in Conservation», 27, 1 (1-7), 2 (65-69) e 3 (102-108), 1982.
- C.A. BAKER, *A Comparison of Drawing Inks Using Ultraviolet and Infrared Light Examination Techniques*, in P.A. ENGLAND, L. VAN ZELST (a cura di), *Application of Science in Examination of Works of Art, Proceedings of the Seminar*, (Boston, September 1983), Boston 1985, 159-163.
- E. RENÉ DE LA RIE, *Ultraviolet radiation fluorescence of paint and varnish layers*, in «PACT», 13, 1986, 91-108.
- F. PETRUCCI, *Tecnologie fisiche per le opere d'arte: la diagnostica per immagini*, in «Il Nuovo Saggiatore», 6, 1991, 45-70.
- F. FABBRI, *Sistema di acquisizione di immagini multispettrali in fluorescenza UV di beni culturali*, tesi di laurea in Fisica, Università degli Studi di Firenze, a.a. 1998-1999, Firenze 1999.
- A. ALDROVANDI, M. PICOLLO, *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, Padova 1999, 67-84.
- F. MAIRINGER, *Ultraviolet and fluorescence study of paintings and manuscripts*, in D.C. CREAGH, D.A. BRADLEY (a cura di), *Radiation in Art and Archaeometry*, Amsterdam 2000, 56-75.
- R.L. EASTON, W. NOEL, *The multispectral Imaging of the Archimedes Palimpsest*, in «Gazette du livre Médiéval», 45, automne 2004, 39-49.
- A. ALDROVANDI, E. BUZZEGOLI, A. KELLER, D. KUNZELMAN, *Investigation of painted surfaces with a reflected UV false color technique*, in *Proceedings of 8th International Conference On Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics And Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce 2005.

## 1.6 Radiografia

---

La radiografia (RX) è una metodologia di analisi per immagine che consente di visualizzare l'immagine prodotta da radiazione X di energia opportuna nell'attraversare un corpo. Grazie all'assorbimento differente dei raggi X da parte dei diversi materiali pittorici e del supporto (tavola o tela), la radiografia applicata a dipinti su supporto mobile permette di leggere particolari in genere celati alla vista, soprattutto prime o diverse versioni del soggetto (i cosiddetti pentimenti) e tipologia della pennellata.

### *Principi fisici e metodo*

La strumentazione per radiografia prevede l'uso di una sorgente di raggi X e di un visualizzatore, sia esso una semplice pellicola, anche detta lastra, o un sensore in grado di rivelare tale radiazione X una volta oltrepassato l'oggetto d'esame.

La sorgente di radiazione adoperata in radiografia è un tubo ad alto vuoto (tubo radiogeno), in cui gli elettroni prodotti per effetto termoionico da un metallo (catodo) vengono accelerati in un campo elettrico verso un anodo in metallo. Prima di raggiungere l'anodo essi colpiscono un bersaglio detto anticatodo, in genere di tungsteno, generando in tal modo la radiazione X (detta di frenamento, o *Bremsstrahlung*), che viene quindi emessa come da sorgente puntiforme e direzionata verso l'esterno con un cono d'irraggiamento avente angolo compreso tra 30 e 40°. Le differenze di potenziale (tensioni) con cui si genera l'accelerazione sono variabili tra poche decine di chilovolt e oltre 300 kV, ma l'alto contrasto, necessario per la discriminazione ottimale dei particolari dell'immagine, si ottiene usando radiazioni a basse energie (i cosiddetti raggi X molli), prodotti con tensioni tra 20 e 50 kV, che possono a volte richiedere tempi di esposizione della lastra molto lunghi, fino a decine di minuti. Le energie X da impiegare vengono scelte in base al materiale in analisi e al suo spessore, oltre che alla necessità di individuare particolari (materiali pittorici e del supporto, fessure, ecc.) nascosti sotto la superficie visibile. La possibilità

di ottenere un'immagine sufficientemente ricca di informazioni dipende dal diverso assorbimento, detto radiopacità, dei materiali rispetto ai raggi X. Il confronto tra le [fig.1-2] consente di apprezzare la differenza di contrasto per un medesimo soggetto, assai sottile, radiografato rispettivamente con tensioni di 5 e 20 kV: per tensioni maggiori (basso contrasto, qui a 20 kV) si ottiene un minore contrasto ma una chiara leggibilità dell'interno del fiore mentre per tensioni minori (alto contrasto, qui a 5 kV) si leggono meglio le strutture di particolari sottili (i petali). Aumentando il tempo di esposizione (o l'ampereaggio) anche in quest'ultimo caso sarebbe stato possibile vedere l'interno del fiore.

La scelta della tensione e del tempo di esposizione viene perciò solitamente preceduta dalla valutazione della radiopacità delle opere eseguita mediante un esposimetro.

Di norma le radiografie vengono corredate, per questioni di riproducibilità delle misure e favorire confronti, da informazioni quali il modello del tubo X, la tensione impiegata, eventualmente il tempo di esposizione e la distanza tra sorgente e opera.

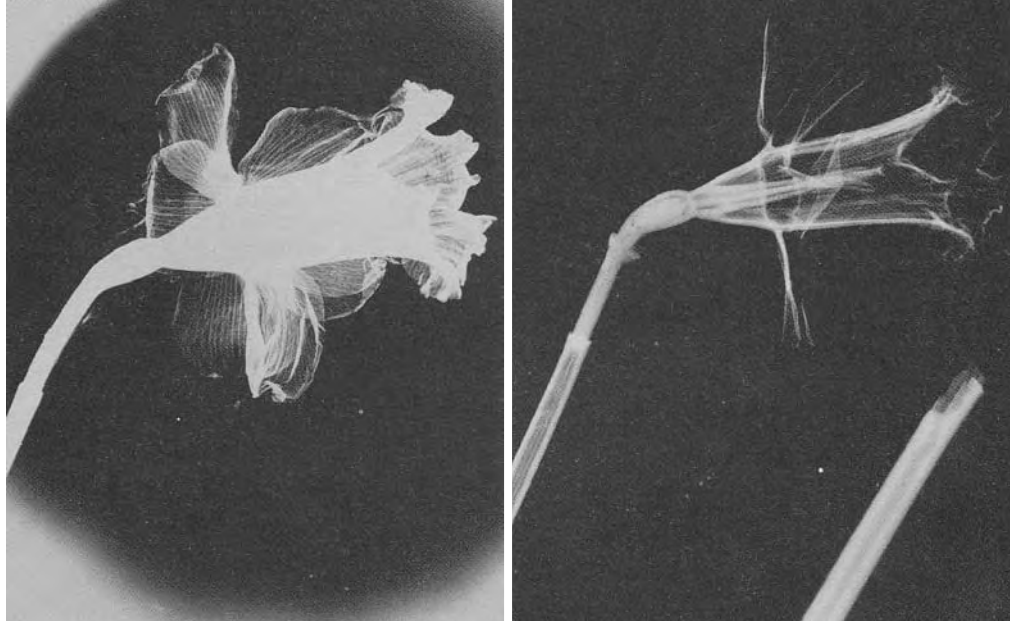
Dal punto di vista della descrizione macroscopica dei fenomeni che avvengono al passaggio della radiazione nella materia dell'oggetto studiato, è possibile studiare quantitativamente l'assorbimento misurando la diminuzione dell'intensità iniziale  $I_0$  del fascio X. Una semplice legge che descrive, fissata una energia per la radiazione incidente, tale processo per un corpo omogeneo tenendo conto del suo spessore  $x$  (misurato in cm) è una funzione esponenziale negativa:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

dove  $I$  è l'intensità del fascio in uscita dal corpo e  $\mu$  è un coefficiente, detto di attenuazione lineare, misurato in  $\text{cm}^{-1}$ . Come si nota, all'aumentare dello spessore del corpo l'intensità del fascio diminuisce esponenzialmente, e il coefficiente  $\mu$  rappresenta l'inverso della lunghezza alla quale la radiazione è ridotta di un numero  $e$  di volte ( $e = 2,718\dots$ ), ossia quasi tre volte.

Si può verificare che in radiologia l'immagine ottimale prevede che il prodotto tra il coefficiente di attenuazione medio del materiale e il suo spessore sia all'incirca pari al valore 2, in modo che il rapporto  $I/I_0$  sia intorno al 10% (0,14). Tenendo conto di questo criterio semiempirico è possibile ricavare quale sia l'energia X ottimale da impiegare caso per caso, soprattutto per supporti spessi e sculture, valutandone spessore e  $\mu$  medio.

È anche possibile svincolare  $\mu$  dalla dipendenza dalla densità del materiale esaminato, considerando il rapporto tra  $\mu$  e la densità del corpo, definito coef-

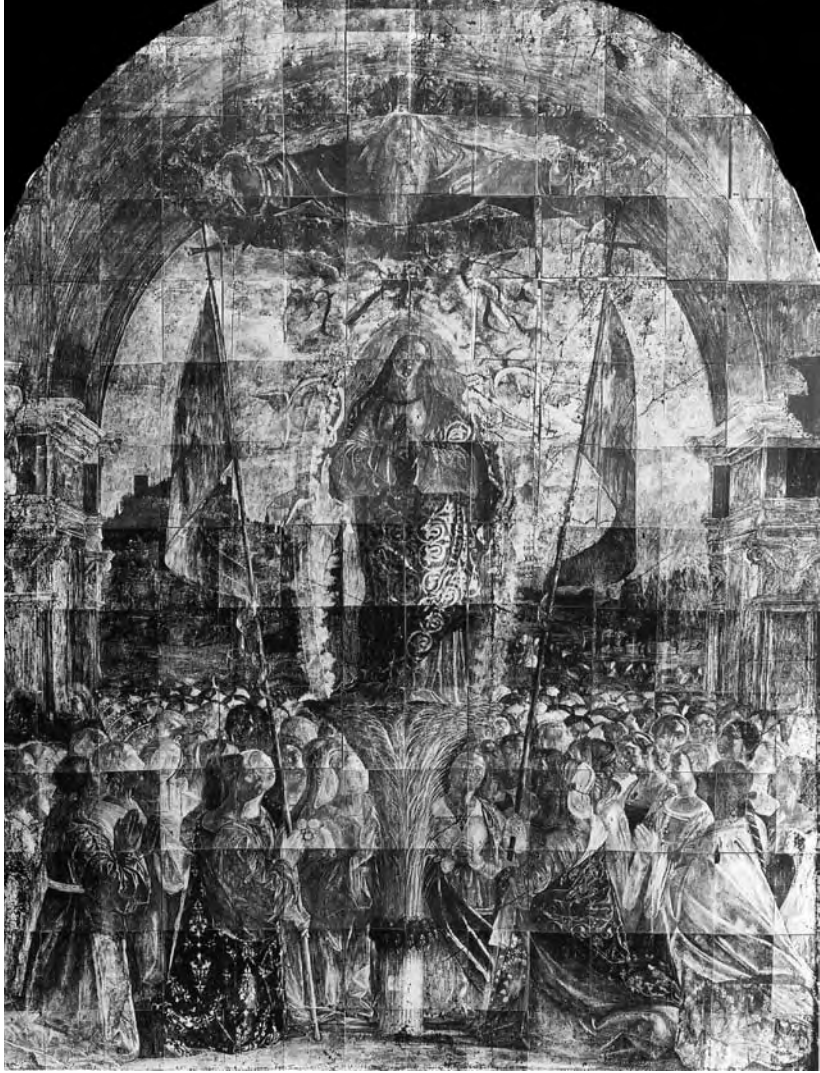


1. Radiografia di un fiore di narciso, eseguita a 5 kV.
2. Radiografia di un fiore di narciso, eseguita a 20 kV.

ficiente di attenuazione massivo o specifico  $\mu_m$ , misurato in  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Definito il coefficiente di attenuazione massivo, caratteristico di ogni elemento chimico, si può conoscere il potere assorbente di ogni elemento della tavola periodica, e valutare la relazione tra peso, e quindi numero atomico, e  $\mu_m$ , per cui fissata un'energia per gli X incidenti, al crescere del numero atomico tendenzialmente aumenta la capacità di assorbimento da parte degli atomi.

L'assetto tipico di un sistema per analisi radiografiche su dipinti prevede che il tubo radiogeno sia collocato sul pavimento e l'opera orizzontalmente, a opportuna distanza da esso – tra 80 cm e 1,2 metri circa – con la parte dipinta rivolta verso l'alto. Sopra la superficie pittorica vengono appoggiate le pellicole – con emulsione su entrambe le facce (doppia emulsione) in triacetato di cellulosa e, dagli anni Ottanta, in poliestere – entro apposite buste che ne garantiscono il riparo dalla luce, in genere dalle dimensioni standard di 30x40 cm, eventualmente in parziale sovrapposizione in modo da garantire un completo mosaico radiografico. Questo formato di lastre implica per un dipinto di grandi dimensioni, come alcune pale d'altare o i grandi teleri veneziani, l'esecuzione di un numero altissimo di immagini radiografiche, anche oltre il centinaio, come nel caso delle *Nozze di Cana* di Paolo Veronese al Louvre o di un'opera come l'*Apoteosi di Sant'Orsola* di Carpaccio, conservata alle Gallerie dell'Accademia di Venezia [fig.3]. È altrimenti possibile dotarsi, come fanno alcuni centri quali l'OPD di Firenze, di pellicole di grandi dimensioni (1,27x30 metri) avvolte su rullo, ed eventualmente applicarle operando in verticale e avvalendosi di un lieve sottovuoto in modo da garantire migliore aderenza con la superficie e quindi l'eliminazione di eventuali distorsioni.

Ovviamente tutte le immagini delle lastre radiografiche possono essere acqui-



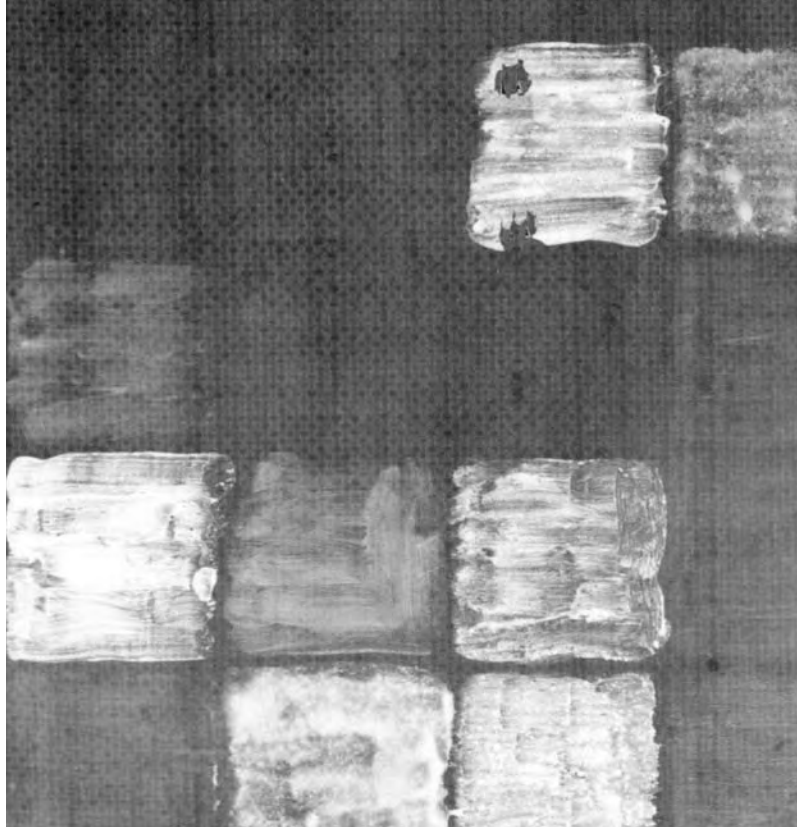
3. Vittore Carpaccio, *Apoteosi di Sant'Orsola*, Venezia, Gallerie dell'Accademia. Un esempio di ricomposizione (mosaicatura) di radiografie ormai storico.

site in forma digitale, così da garantirne una migliore archiviabilità e maggiore disponibilità di accesso.

L'immagine radiografica si presenta come un negativo fotografico bianco/nero, in cui le zone chiare sono quelle meno colpite dalla radiazione, ossia corrispondono alle parti dell'opera più radiopache, che più hanno assorbito la radiazione e che meno ne hanno consentito la trasmissione [fig.4]. L'immagine RX su lastra è ottenuta in scala 1:1 o di poco superiore, dal momento che l'apertura del fascio X è conica.

Nello sviluppo della lastra, così come di una comune pellicola, il trattamento chimico scurisce maggiormente le zone più colpite dalla luce, che solo nel positivo finale – che convenzionalmente non si usa in radiografia, dove l'immagine rimane studiata in negativo – diventano chiare. Di fatto, quindi, se ciò che una radiografia mostra sono le zone più radiopache, la sua lettura consiste





4. Risposte radiografiche di differenti stesure di laboratorio su tavoletta intelata, caratterizzate da radiopacità diverse in dipendenza di pigmento e spessore della pennellata.

nel distinguere forme corrispondenti a parti visibili e non visibili dell'opera, ed eventualmente riconoscere alcuni materiali che le costituiscono.

In generale, nonostante i progressi tecnologici della radiografia in ambito medico, che ha visto lo sviluppo di tecnologie digitali di acquisizione dell'immagine (schermi di fosfori sottoposti a scansione, impiego di rivelatori a stato solido), lo studio di beni di interesse artistico-culturale è ancora largamente legato all'impiego di lastre, che come vedremo garantiscono una migliore risoluzione che non gli apparecchi digitali adoperati in ambiente medicale.

La radiopacità relativa dei principali materiali adoperati in pittura – tenuto conto degli spessori tipici con cui li si incontra – è espressa indicativamente nella [tabella 1], in cui si nota il maggior potere assorbente del piombo e del mercurio, elementi ad alto peso atomico, che determina la radiopacità dei loro composti.

Una rigorosa classificazione prevede invece che si indichino i relativi coefficienti di assorbimento (coefficienti di attenuazione) di ciascun materiale – che sono indipendenti dallo spessore – in funzione dell'energia della radiazione incidente e con eventualmente i margini di variabilità determinati dalla densità (ad esempio dalle diverse concentrazioni del pigmento nel legante), e ulteriormente i coefficienti di attenuazione massivi – che sono indipendenti sia dallo spessore che dalla densità.

Ricordiamo che – per quanto alcune osservazioni circa densità del corpo esaminato siano derivabili valutando la risposta di provini dello stesso materiale o di standard a densità e spessore noti (ad esempio di diverse qualità di legno o di pigmento) sottoposti a condizioni identiche a quelle di misura, e confrontando i risultati ottenuti – la radiografia rimane, come la riflettografia, una tecnica di analisi prettamente qualitativa.

La radiografia su oggetti di interesse atorico-artistico viene considerata una metodologia di analisi assolutamente non invasiva, ritenendo i processi fisici dell'interazione tra radiazione X e materia dell'opera non tali da produrre alterazioni molecolari di sorta, almeno su vasta scala, mentre è noto che un numero limitatissimo di molecole possa andare incontro, come nei tessuti biologici, a parziali modificazioni, dovute alla ionizzazione degli atomi e alla rottura di legami chimici.

Materiali	Radiopacità relativa
bianco di piombo (biacca), minio, giallo di piombo e stagno, cinabro, elementi metallici (chiodi, staffe, pastiglie, ...), tracciati di punte metalliche di piombo	molto elevata
bianco di zinco, pigmenti aventi numero atomico intermedio (composti di rame, cromo, ferro, cobalto, manganese), terre e ocre (composti di ferro)	elevata
bianco di titanio, pigmenti minerali leggeri, solfato di calcio (gesso della preparazione), carbonato di calcio, supporti in legno spessi (superiori a 2 cm circa)	media
supporti in legno sottili (inferiori a 2 cm circa), supporti in tela (canapa, lino), leganti e pigmenti organici	bassa

Tabella 1. Materiali della pittura e indicazione della loro radiopacità relativa.

### *Cenni storici*

Scoperti l'8 novembre 1895 dal fisico Wilhelm Conrad Röntgen, i raggi X e le loro applicazioni diagnostiche ebbero immediate e numerose applicazioni in ambito medico e industriale, e alcune prove su oggetti d'arte furono fatte fin dai primi anni del Novecento. Tra il 1932 e il 1942 la rivista *Technical Studies in the Field of the Fine Arts* pubblica una serie di contributi alla definizione dei modi e delle applicazioni radiografiche. È

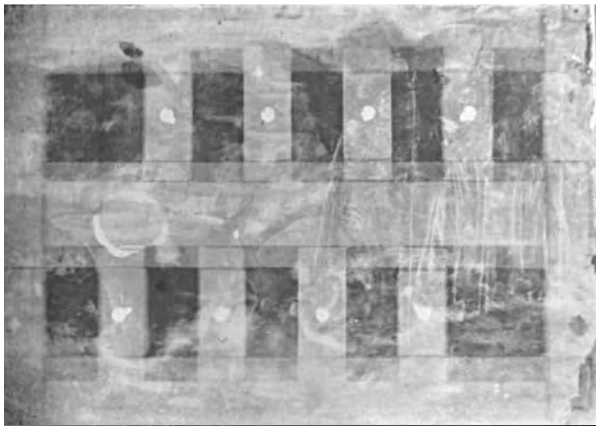
però solo nel 1938 che si vedono i frutti di lavori espressamente dedicati al campo storico-artistico, miranti a una prospettiva d'applicazione più sistematica della metodologia e a riflettere sull'importanza della radiografia come ausilio alla storia dell'arte, con le pubblicazioni di Burroughs e Wolters.

Adoperando dal 1925 la radiografia al Fogg Museum di Harvard, Burroughs ne mostra l'utilità per distinguere dipinti falsi e copie, e avvia un archivio internazionale di radiografie di grandi maestri dei maggiori musei del mondo, che, data anche l'eterogeneità del campione, non ha seguito. Wolters concepisce il proprio libro come un manuale tecnico di radiografia per dipinti, esaminando la confrontabilità di analisi eseguite con strumentazioni e su oggetti diversi.

Da allora, vari studi tecnici si occupano di migliorare il metodo, tanto che negli anni si sviluppano particolari procedure – soprattutto atte a ridurre o eliminare gli effetti delle parchettature delle tavole – come la stratiradiografia (VERMEHREN 1952), nel 1958 la radiografia per emissione elettronica (BRIDGMAN E ALTRI 1958), quindi la stereoradiografia (LOOSE 1960) e, con risultati meno importanti, la radiografia logetronica (BRIDGMAN, KECK 1961). A queste si affiancano, dalla metà degli anni Ottanta, le possibilità offerte dai sistemi elettronici di elaborazione delle immagini. La stratiradiografia, in particolare, viene in un primo tempo sviluppata da Vermehren nel 1935 sfruttando posizionamenti successivi del tubo X lungo un arco, in seguito migliorato introducendo anche una rotazione del dipinto. Il risultato pubblicato da questi nel 1952 è quello che si coglie nella *Visita dei tre angeli ad Abramo* di Antonello da Messina conservato a Reggio Calabria [fig.5], per il quale la leggibilità dell'immagine radiografica [fig.6] ai fini dello studio della pittura risultava compromessa dalla estesa parchettatura, che nell'immagine stratiradiografica riesce a essere eliminata favorendo una buona disamina del testo [fig.7].

A livello mondiale fu significativo il lungo lavoro svolto dal radiologo Ludovico Mucchi, favorendo lo studio non solo di opere isolate ma di nuclei, celebri quello dei leonardeschi in occasione della mostra milanese *Leonardeschi ai raggi "X"* (MUCCHI 1972) e quello tiziano-giorgionesco (MUCCHI 1978), in cui prende in esame i "caratteri radiografici" della pittura di Giorgione provando a individuare caratteristiche utili a differenziare in radiografia la tecnica esecutiva del maestro di Castelfranco da quella, ad esempio, del giovane Tiziano (POLDI, VILLA 2005).

Dal punto di vista dell'evoluzione metodologica, sotto il profilo



5. Antonello da Messina, *Visita dei tre angeli ad Abramo*, Reggio Calabria, Museo della Magna Grecia.
6. Radiografia del dipinto precedente. Da VERMEHREN 1952.
7. Stratiradiografia del dipinto precedente Da VERMEHREN 1952.

tecnico non esistono novità sostanziali, con il progresso maggiore registrato nell'introduzione di sistemi digitali di acquisizione dell'immagine radiografica in vece delle tradizionali lastre. Il vantaggio è l'eliminazione dei tempi di sviluppo della lastra, con conseguente riduzione dei tempi di lavoro e immediata valutazione della qualità dell'immagine, avendosi poi la possibilità di correzione e modifica dei parametri operativi (tempo di esposizione, tensione del tubo,...). Tra questi sistemi si segnalano châssis di vari formati contenenti fosfori a memoria permanente sensibili alla radiazione X, con l'immagine registrata poi digitalizzata mediante scanner ed elaborata al computer. Di maggiore interesse le radiografie digitali che impiegano opportune videocamere, così da registrare immediatamente l'immagine, controllando il processo in tempo reale. Il limite dovuto alle piccole dimensioni dell'area inquadrabile con questi sistemi è superato dalla costruzione di sistemi a scansione, come quelli realizzati da Franco Casali presso l'Università di Bologna (BETTUZZI e ALTRI 2004) che consentono una risoluzione di 20-30 micron, decisamente superiore a quella degli schermi al fosforo e paragonabile con quella richiesta alle radiografie su lastra. Lo scanner bolognese adatto allo studio dei dipinti di piccolo formato monta uno schermo scintillatore connesso con fasci di fibre ottiche a un rivelatore CCD da 1024x512 pixel. Potendo contare su un efficiente sistema di rivelazione della radiazione gli è sufficiente montare un tubo X dotato di microfuoco garantendo un minore irraggiamento del dipinto rispetto al metodo tradizionale, vantaggio non ultimo della radiografia digitale [fig. 8]. Un confronto tra una radiografia digitale eseguita con una variante di tale apparecchio [fig.9] e una su lastra [fig.10] mostra, a parte alcuni errori di acquisizione (striature orizzontali) della prima dovuti al software, un contrasto lievemente inferiore ma un'analogia leggibilità dei particolari (visibile [fig.55], pag. 98). Al momento, per opere di ampie dimensioni, la radiografia su pellicole di grande formato non ha alternative.

### *Applicazioni*

La radiografia è applicata in archeometria su una vastissima gamma di oggetti, dalle mummie alle sculture lignee o di altri materiali, dai manufatti fittili ai dipinti, permettendo nella maggioranza dei casi di riconoscerne la struttura interna senza effettuare ispezioni invasive,



8. Un prototipo di sistema a scansione per radiografia. Per gentile concessione di Franco Casali, Università di Bologna.

acquisendo importanti informazioni sia circa l'esecuzione che per la conservazione.

In ambito conservativo, l'applicazione a dipinti è di estrema importanza soprattutto per lo studio del supporto – tela e telaio, tavola – e degli interventi occorsi nei secoli, e in parte dello stato della pellicola pittorica (craquelure o abrasioni). Se la riflettografia fornisce informazioni solo sugli strati pittorici, di norma preparazione esclusa, l'RX ne garantisce l'anamnesi conservativa fino agli stati profondi, lesioni della preparazione compresi. Difficile ottenere invece un adeguato contrasto tra i materiali della pittura quando si studiano supporti più radiopachi delle tavole, come rame e pietra, che richiedono tubi X capaci di energie più elevate.

Nel caso di supporti in legno<sup>1</sup> la tecnica permette di riconoscere il taglio delle tavole (tangenziale o radiale), i modi del loro assemblaggio, l'uso di chiodi, grappe metalliche, i nodi del legno, talora gli anelli di accrescimento annuali e la specie legnosa, incastri, committiture di stoffa, gallerie di tarli.

La [fig.11] mostra un dettaglio in cui si leggono chiaramente le venature verticali del legno (pioppo) dalla spaziatura irregolare, indice di taglio tangenziale delle due assi che compaiono nell'immagine. Si nota in alto una traversa orizzontale, che aumentando lo spessore del legno appare più chiara. Mentre in [fig.12], a fronte di uno scadente contrasto, sono evidenti le gallerie di tarli suturate con materiale radiopaco, le quali altrimenti, quando non riempite, ci appaiono come più scure rispetto al resto del supporto.

---

<sup>1</sup> Per una disamina delle caratteristiche dei supporti lignei M. CIATTI, C. CASTELLI, A. SANTACESARIA, *Dipinti su tavola. La tecnica e la conservazione dei supporti*, Firenze 2003.



9. Maestro valenzano, *Vergine leggente*, Venezia, collezione Mino Forti. Dettaglio radiografico, radiografia digitale a scanner con rivelatore CCD, prototipo. Per gentile concessione di Franco Casali, Università di Bologna.

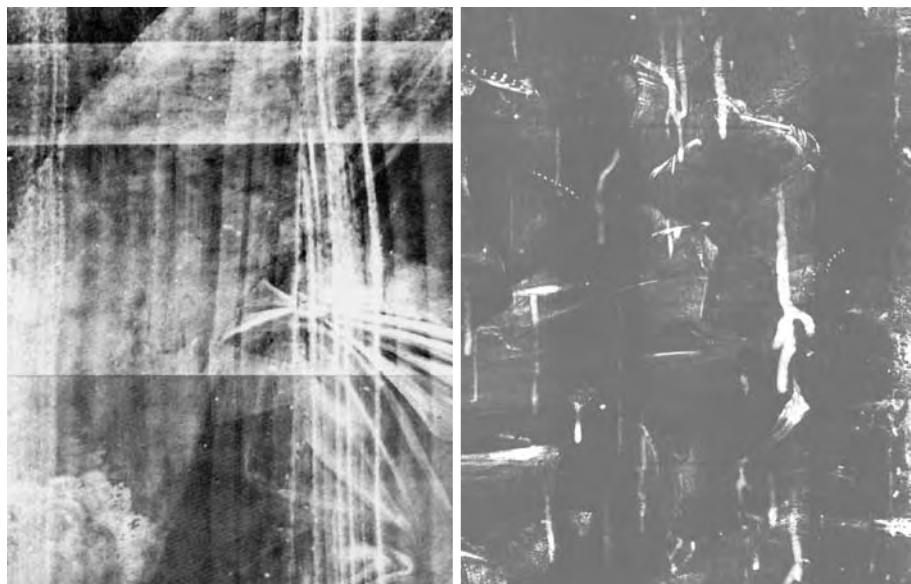
10. Il medesimo particolare della figura precedente in radiografia tradizionale su lastra. Per gentile concessione di Open Care, Milano.

In alcuni casi l'esame radiografico può consentire di leggere la stoffa d'impannatura e riconoscerne motivi decorativi impressi o dipinti, come è avvenuto per la pala, in parte scolpita, con la *Madonna con il Bambino in trono* di Santa Maria Maggiore a Firenze, sulla cui teletta con funzione ammortizzante si sono individuati motivi cruciformi realizzati con minio<sup>2</sup>. Si tratterebbe di un paramento liturgico riutilizzato, come spesso accadeva e veniva anzi consigliato nella trattatistica medioevale, essendo le stoffe usate, in quanto sfibrate, meno sensibili alle variazioni termoiometriche, ma comunque sufficientemente elastiche.

In questo ambito, importanti possono essere le analisi radiografiche per ottenere prove tali da ricondurre a un unico complesso parti smembrate

---

<sup>2</sup> M. L. ALTAMURA, A. RAMAT, *La tecnica di realizzazione e lo stato di conservazione. La superficie pittorica*, in M. CIATTI, C. FROSININI, *L'Immagine antica" della Madonna col Bambino di Santa Maria Maggiore. Studi e restauro*, Firenze 2002, 112.



11. Dettaglio radiografico di una tavola di inizio Cinquecento.

12. Dettaglio radiografico di una tavola di inizio Cinquecento.

di un polittico, come è avvenuto per le sette scene dipinte da Giotto ora divise tra musei statunitensi ed europei, che l'RX ha provato dipinte su un'unica lunga tavola, poi ritagliata nei vari episodi<sup>3</sup>.

Quanto ai supporti in tela, l'immagine radiografica consente di leggere l'assottigliamento del film pittorico, la presenza di strappi o cuciture, il tipo di tela (intreccio, densità della tela, titolo del filato, ...). Tra queste osservabili, la consunzione della superficie dipinta è individuabile nell'immagine come macchie più scure, così come avviene per le tavole. Nella [fig.13] le lesioni degli strati pittorici – non visibili a occhio ma solo in riflettografia e radiografia, poiché colmate durante gli interventi di restauro da materiale poco radiopaco – sono indicate da strie nere, che seguono le crettature e indicano la profondità delle perdite del materiale originale.

Specifiche caratteristiche, poi, mostrano le analisi su dipinti oggetto di trasporto da tavola (RAVAUD, MARTIN 2001), utili ai fini conservativi.

Sia per opere su tavola che su tela, è possibile individuare pentimenti, craquelure, fenditure o distacchi eventualmente riempiti, parti aggiunte successivamente. Particolarmente visibili in radiografia sono le incisioni presenti sulla preparazione quando i pigmenti sovrammessi siano radio-

<sup>3</sup> D. BOMFORD, J. DUNKERTON, D. GORDON, A. ROY, *Art in the Making. Italian Painting before 1400*, London 1989, 64-68.





13. Dettaglio radiografico di una tavola di fine Quattrocento. Le lesioni sono visibili come zone più scure, meno radiopache.

pachi, dal momento che anche un piccolo aumento di spessore dovuto all'ingresso del pigmento nei solchi può essere percepibile come aumento del contrasto. Prova di ciò ne sia la *Madonna con il Bambino* di matrice verrocchiesca, trattata negli esempi applicativi della riflettografia, le cui incisioni prospettiche risultano chiare (bianche) in RX [fig.14-15]. Soprattutto nella seconda immagine, sotto il profilo conservativo, si notano le diffuse lacune nella pittura, effetto del trasporto da tavola a tela. Analoghe considerazioni valgono per il *San Sebastiano* di Antonello da Messina conservato a Dresda, pure trasporto da tavola a tela e caratterizzato da incisioni per la costruzione della struttura prospettica ([fig.43], pag. 91).

Passando a un supporto di tipo inconsueto, quale la pergamena applicata su legno, anche in tale caso craquelure e lacune risultano evidenti in RX, come nella *Maria Regina* di Alberto Sotio (visibile [fig.5], pag. 166), in cui appaiono chiari i quattro cerchi delle concavità decorative frontali ai lati della testa e bianchi i chiodi infilati da tergo [fig.16].

In ambito più strettamente stilistico, la radiografia dà modo di studiare la pellicola pittorica indicando la distribuzione dei pigmenti più radiopachi. In particolare evidenzia le caratteristiche del ductus della pennellata, tipicamente dove sia presente biacca o altro pigmento radiopaco in quantità sufficiente a ottenere un buon contrasto col fondo. In questo senso può essere di particolare aiuto per l'attribuzione dell'opera, almeno per artisti il cui *corpus* radiografico sia sufficiente-



14. Attribuito ad Andrea del Verrocchio e bottega, *Madonna con il Bambino*, Edimburgo, National Gallery of Scotland. Dettaglio radiografico.

15. Dettaglio radiografico del dipinto di cui alla figura precedente.

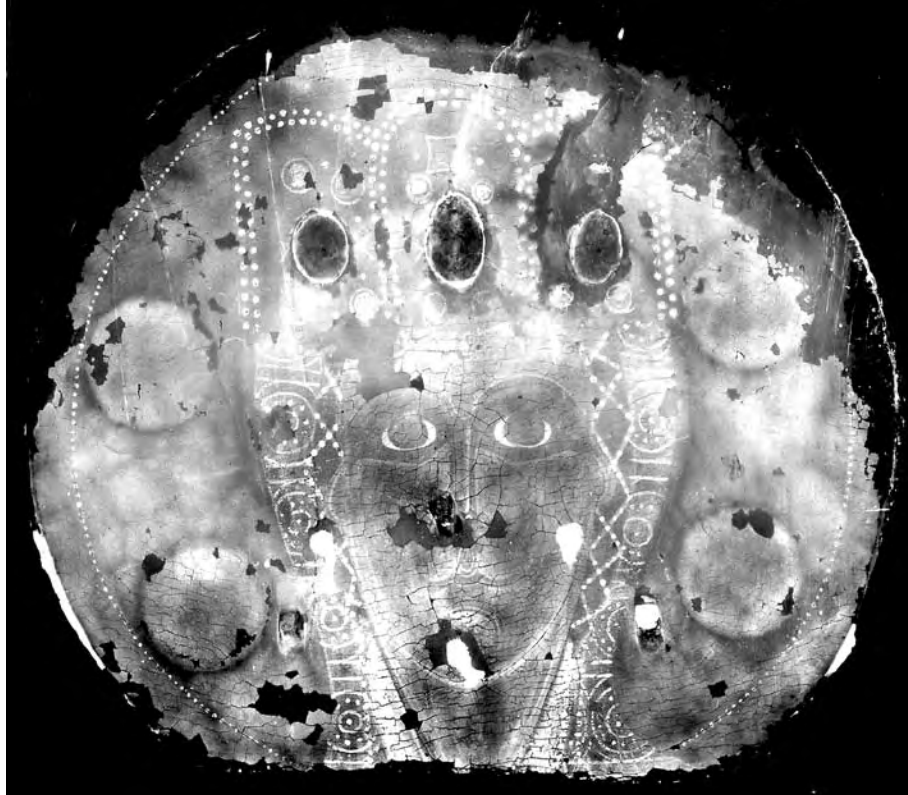
mente esteso, in modo da procedere a confronti, o per l'individuazione di copie antiche o falsi.

Come la riflettografia, anche la radiografia è una metodologia diagnostica particolarmente efficace nell'aiutare a ricostruire il percorso di elaborazione dell'opera, rivelando importanti caratteristiche nella prassi esecutiva del pittore. In particolare, la radiografia si dimostra assai utile per l'individuazione di ripensamenti ben mascherati (non sempre individuabili in riflettografia, ad esempio su dipinti del Seicento) o addirittura di riutilizzi del supporto quando questo sia costituito da una superficie già dipinta e celata dalla nuova pittura.

La scomparsa in pittura, grosso modo dal XVII secolo, dell'imprimatura a biacca, sostituita da fondi preparati con terre, in genere meno radiopache, rende solitamente le radiografie meglio leggibili, accentuando il contrasto tra le pennellate realizzate con pigmenti diversi.

L'importanza del rilevamento delle variazioni in corso d'opera, spesso esercizio sterile, in alcuni casi arricchisce o comunque problematizza l'interpretazione di un testo, come accade in opere di Giorgione, tra cui *I tre filosofi* di Vienna [fig.17-18], ove copricapo e oggetti retti dall'uomo sulla destra sono modificati nella redazione finale, così come altri dettagli dell'opera (POLDI, VILLA 2005, 130-131).

Caravaggio è artista tra i pochissimi a essere stato oggetto di campagne diagnostiche sistematiche, estese poi ai *corpora* di allievi ed epigoni (GREGORI 1991). Fortuna resa tale dalle possibilità che la radiografia



16. Alberto Sotio, *Maria Regina*, Milano, Pinacoteca di Brera. Radiografia.

offre nella comprensione della tecnica esecutiva per far chiarezza tra originali, copie d'autore e copie coeve o posteriori, insieme alle immagini in luce radente necessarie a individuare le incisioni di collocazione dei personaggi e alle analisi sui pigmenti. Con la riflettografia di minimo aiuto, causa preparazioni scure e scarse evidenze disegnative presenti. Quando ancora le qualità delle riproduzioni non erano adeguate e i mosaici radiografici di opere non piccole di difficile leggibilità, si preferiva talora presentare la restituzione grafica dei risultati emersi in RX, come Giovanni Urbani fa con il *Martirio di San Matteo* di San Luigi dei Francesi, dipinto di grande complessità strutturale e novità iconografica [fig.19]: “Considerando che il primo carnefice da sinistra si riferisce ad un San Matteo in posizione intermedia, una prima fase ideale nella genesi del dipinto può configurarsi ipoteticamente come nel presente grafico: carnefice a spada alzata, San Matteo in piedi, Angelo che indica il cielo, testa col «pentimento» dell'orecchia – probabile prima idea del gruppo laterale dei manigoldi. La comparsa del primo carnefice implica necessariamente una modifica nella posizione del Santo, che, come «prima idea» di quello oggi in vista, può pensarsi, a questo secondo momento, in una posizione intermedia. [...] Tenuto conto che ognuna di queste fasi ideali non compone per se stessa, ma si dispone continuamente nell'intero processo creativo dell'opera, non





17-18. Giorgione, *I tre filosofi*, Vienna, Kunsthistorisches Museum, Gemäldegalerie. Dettaglio visibile e radiografico dei tre uomini.

19. Caravaggio, *Martirio di San Matteo*, Roma, San Luigi dei Francesi. Grafico restitutivo delle evidenze radiografiche, da VENTURI 1952.

pare possibile isolare il momento preciso in cui le altre figure principali – la probabile Efigenia e il soldato di spalle – facessero la loro comparsa, o venissero cancellate. In questo senso, però, rimandiamo all’opinione espressa dal Prof. Lionello Venturi, fondata, per quanto riguarda la distinzione delle fasi esecutive, sul dato oggettivo del divario di proporzioni fra i due principali gruppi di figure” (VENTURI 1952, tav. 31).

Anche nel Novecento il contributo offerto dalla radiografia può essere rilevante, considerando come sovente gli strati siano troppo spessi per ottenere risultati in riflettografia. Nelle caso delle *Rose* di Giorgio Morandi [fig.20] solo in RX si è letto il pentimento del fiore reciso ai piedi del vaso, poi coperto per esigenze di purezza formale con le medesime, larghe e scomposte pennellate che tornano in finitura in varie parti dell’opera<sup>4</sup>.

Si segnala, tra i casi in cui la radiografia non è applicabile, o quantomeno lo è senza successo, quello di rivestimenti del retro delle tavole con materiali tanto radiopachi da non permettere la sufficiente trasmissione della radiazione X, come è il caso dello *Sposalizio della Vergine* di Raffaello conservato a Brera, la cui superficie posteriore è da metà Ottocento ricoperta a scopo conservativo di carbonato di piombo spesso un centinaio di micron (la cosiddetta biacca di Cavenaghi). Mentre esistono casi in cui l’immagine risulta assai poco leggibile o

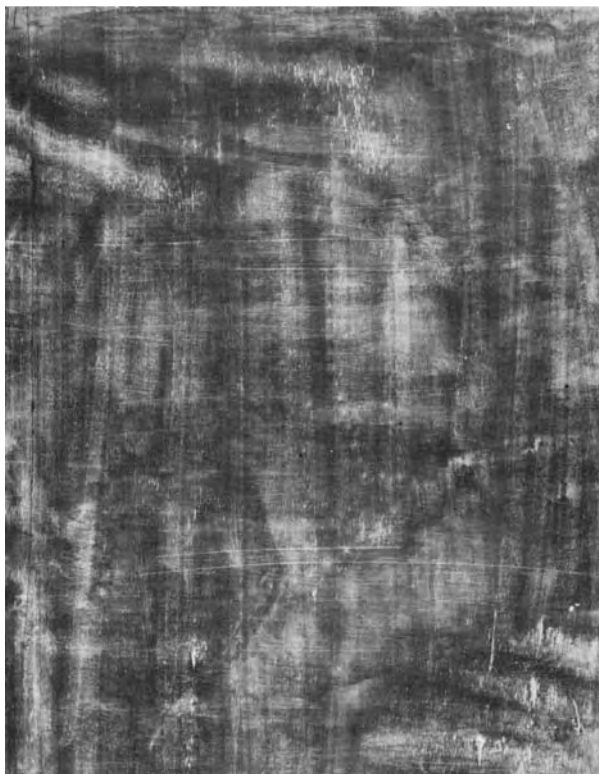
<sup>4</sup> G. POLDI, *Analisi riflettografica di alcuni dipinti della Collezione Mattioli*, in F. FERGONZI (a cura di), *La Collezione Mattioli. Capolavori dell’avanguardia italiana*, Milano 2003, 422.



20. Giorgio Morandi, *Rose*, Venezia, Peggy Guggenheim Collection, in deposito, dalla collezione Gianni Mattioli. Radiografia.

confusa a motivo della preparazione o dell'imprimatura: in [fig.21] le macchie dovute forse a spessori diversi della preparazione (spiegabili per una tavola mal levigata) o a una imprimatura disomogenea impediscono una disamina della *Madonna del fiore rosso* di Giovanni Antonio Boltraffio al Museo Poldi Pezzoli, che mostra lievi aggiustamenti nel Bambino, mentre nella *Dama dalla reticella di perle* dell'Ambrosiana [fig.22], il profilo della donna è quasi illeggibile, a favore delle pennellate o meglio spatolate verticali sulla preparazione (MUCCHI 1972). La visibilità di tali movimenti verticali è forse accentuata dall'imprimatura rossa della tavola, a minio, pigmento radiopaco, a meno che siano da attribuire proprio al gesto di stesura del priming stesso. La presenza di un pigmento molto radiopaco non permette d'altra parte un contrasto ottimale alla superficie dipinta.

Quando esistono in tavole scritte fortemente incise, o comunque elementi in bassorilievo, la radiografia consente di verificare se siano eseguiti asportando la preparazione, quindi presumibilmente in un secondo tempo. Quest'ultima ipotesi va percorsa nel caso della *Santa Caterina in trono con devoti* di Barnaba da Modena conservata a Palazzo



21. Giovanni Antonio Boltraffio, *Madonna del fiore rosso*, Milano, Museo Poldi Pezzoli. Radiografia.

22. Ambrogio de Predis, *Dama dalla reticella di perle*, Milano, Pinacoteca Ambrosiana. Radiografia.



23. Barnaba da Modena, *Santa Caterina in trono con devoti*, Genova, Galleria Nazionale della Liguria a Palazzo Spinola. Dettaglio.

24. Il medesimo particolare della figura precedente in radiografia. Da CAFFARATA E ALTRI 2005.

Spinola [fig.23], in cui la radiografia [fig.24] mostra, oltre ai chiodi inseriti nel supporto e agli elementi in aggetto (questi ultimi più radiopachi perché più spessi e preparati a gesso, contrariamente all'insero sommitale più recente, meno radiopaco), l'assenza di preparazione sotto le scritte ai lati dell'aureola, evidentemente incise in profondità, quindi entrambe ragionevolmente successive alla stesura del gesso, e forse anche della doratura (CAFFARATA E ALTRI 2005). E senz'altro, in tal caso, ben successive alla pittura: all'iscrizione "ANNO", a sinistra, si accompagna infatti a destra la dicitura mutila ma facilmente interpre-





25. Jacopo Tintoretto, *La difesa di Pavia*, Monaco, Alte Pinakothek. Dettaglio.

26. Il medesimo particolare della figura precedente in radiografia.

tabile come “MDLII”, indicante una data di quasi due secoli posteriore a quella in cui l’opera venne realizzata.

Quanto al disegno sottostante, va puntualizzato che la radiografia non consente di individuarlo a meno di rare occasioni: che questo sia inciso e l’incisione colmata con pigmento radiopaco, o sia eseguito con punta di piombo – ma tendenzialmente solo per supporti leggeri, più trasparenti alla radiazione X come alcune tele, pergamena o carta – ovvero con un pigmento sufficientemente radiopaco come cinabro, biacca o una mescolanza di un pigmento colorato con biacca, ossia purché sia sufficiente il contrasto radiografico tra il disegno e il fondo. Alcuni esempi particolarmente significativi in tal senso si hanno in opere di Jacopo Tintoretto: nel ciclo di tele da lui composto per i Gonzaga (SYRE 2000) il pittore malignamente definito alla sua epoca “praticon de man” per la nota rapidità esecutiva, la pennellata straordinariamente fluida e disunita, mostra a livello preparatorio un disegno sottostante altrettanto libero, disinvolto, mirante alla collocazione ottimale delle figure e delle forme in un lavoro di ricerca direttamente eseguito su tela. Lo si vede confrontando un dettaglio [fig.25] della *Difesa di Pavia* con la rispettiva radiografia [fig.26], in cui i lunghi passaggi del pennello intriso di biacca segnano le posizioni del vessillo e delle gambe del soldato a sinistra, più volte modificate, mentre in nero si leggono le zone corrispondenti a lacune della pellicola pittorica sanate dai restauri. Analogo modus operandi riscontrabile, in maniera



27. Jacopo Tintoretto, *Cristo in casa di Maria e Marta*, Monaco, Alte Pinakothek.

28. Radiografia della figura precedente.

ancor più chiara, nel *Cristo in casa di Maria e Marta* [fig.27], pure degli anni Ottanta del Cinquecento, il cui mosaico radiografico illustra la costruzione dei contorni dei corpi e degli abiti del Cristo e della donna in primo piano, in specie nelle gambe e nei manti [fig.28].

In generale appare evidente quanto tecniche d'immagine come riflettografia, radiografia e analisi ultraviolette siano complementari, raramente offrendo le medesime informazioni. Solo il loro uso integrato favorisce, insieme alle riprese fotografiche, un'ampia lettura dell'opera in esame.

### Riferimenti bibliografici

- A. BURROUGHS, *Art criticism from a Laboratory*, Boston 1938.
- C. WOLTERS, *Die Bedeutung der Gemalgedurchleuchtung mit Röntgenstrahlen für die Kunstgeschichte dargestellt an beispielen aus der niederländischen und deutschen Malerei des 15. und 16. Jahrhunderts* (Veröffentlichungen zur Kunstgeschichte, 3), Frankfurt-am-Main 1938.
- L. VENTURI, *Studi radiografici sul Caravaggio*, in «Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Memorie. Classe di Scienze morali, storiche e filologiche», s.VIII, V, 2, 1952, 37-46.
- A. VERMEHREN, *Sulle possibilità stereo-strato-radiografiche di un nuovo tipo di apparecchio a raggi X in dotazione presso l'Istituto Centrale del Restauro in Roma*, in

- «Bollettino dell'Istituto Centrale del Restauro», 11-12, 1952, 121-133.
- C. F. BRIDGMAN, S. KECK, H. F. SHERWOOD, *The Radiography of Panelpaintings by Electron Emission*, in «Studies in Conservation», 3, 1958, 175-182.
- L. LOOSE, *La stéréoradiographie*, in «Studies in Conservation», 5, 1960, 85-88.
- C.F. BRIDGMAN, S. KECK, *The Radiography of Paintings*, in «Medical Radiography and Photography», XXXVII, 1961, 69.
- L. MUCCHI, *Capolavori d'arte lombarda. I leonardeschi ai raggi "X"*, Milano 1972.
- A. GILARDONI, R. ASCANI ORSINI, S. TACCANI, *X-rays in art*, Mandello Lario 1977.
- L. MUCCHI, *Caratteri radiografici della pittura di Giorgione*, Firenze 1978.
- L. MUCCHI, A. BERTUZZI, *Nella profondità dei dipinti*, Milano 1983.
- D. GRAHAM, T. EDDIE, *X-ray Techniques in Art*, Boston 1985.
- R. VAN SCHOUTE, H. VEROUGSTRAETE-MARCO, *Radiography*, in «PACT», 13, 1986, 131-153.
- M. GREGORI (a cura di), *Michelangelo Merisi da Caravaggio. Come nascono i capolavori*, catalogo della mostra (Firenze, Palazzo Pitti 12 dicembre 1991-15 marzo 1992), Milano 1991.
- A. ALDROVANDI, M. PICOLLO, *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, Padova 1999, 46-66.
- C. SYRE (a cura di), *Tintoretto. The Gonzaga Cycle*, catalogo della mostra (Monaco, Alte Pinakothek 17 maggio-27 agosto 2000), Ostfildern-Ruit 2000.
- E. RAVAUD, E. MARTIN, *Diagnostic radiologique des transposition*, in «Technè», 13-14, 2001, 112-118.
- M. CARDINALI, M.B. DE RUGGIERI, C. FALCUCCI, *Diagnostica Artistica. Tracce materiali per la storia dell'arte e per la conservazione*, Roma 2002.
- A. CASTELLANO, S. QUARTA, *Tecniche radiografiche per l'archeometria*, in A. CASTELLANO, M. MARTINI, E. SIBILLA (a cura di), *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Milano 2002, 165-184.
- J. PADFIELD, D. SAUNDERS, J. CUPITT, R. ATKINSON, *Improvements in the Acquisition and processing of X-ray Images of Paintings*, in «National Gallery Technical Bulletin», 23, 2002, 62-75.
- P. MOIOLI, C. SECCARONI, *Tecniche radiografiche applicate ai beni culturali*, Roma 2004.
- M. BETTUZZI, R. BRANCACCIO, F. CASALI, S. CORNACCHIA, M. GIORDANO, M. P. MORIGI, A. PASINI, D. ROMANI, *Innovative systems for digital radiography and computed tomography: Applications to cultural heritage diagnostics*, in M. MARTINI, M. MILAZZO, M. PIACENTINI (a cura di), *Physics Methods in Archaeometry. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, Varenna 2003, Amsterdam, 2004, 461-470.
- D. CAFFARATA, S. ROMAGNOLI, L. BONIZZONI, N. LUDWIG, G. POLDI, *Indagini*

*diagnostiche sulla tavola di Santa Caterina in trono di Barnaba da Modena*, in F. SIMONETTI, G. ZANELLI (a cura di), *La Santa Caterina di Barnaba da Modena*, Roma 2005, 24-33.

G. POLDI, G. C.F. VILLA, *Analisi non invasive per le opere d'arte. Casi esemplari e repertorio iconografico*, Milano 2005, 129-144.

## 1.7 Autoradiografia per attivazione neutronica

---

L'autoradiografia per attivazione neutronica (AR) è una metodologia diagnostica per immagine di tipo nucleare in grado di mostrare la presenza e la distribuzione di alcuni elementi chimici presenti negli strati pittorici, consentendo di individuare o rendere meglio leggibili versioni sottostanti quando tipicamente radiografia e riflettografia non sono in grado di offrire informazioni sufficienti. Viene applicata prevalentemente ai dipinti.

### *Principio fisico e metodo*

La tecnica prevede l'irraggiamento del dipinto tramite un fascio di neutroni (processo di attivazione neutronica), in modo da rendere alcuni elementi chimici che lo costituiscono debolmente radioattivi, in grado di decadere beta emettendo elettroni e radiazione gamma. Una volta terminato il processo di irraggiamento, il quadro viene posto orizzontalmente e sopra la superficie dipinta appoggiate le pellicole (lastre del medesimo tipo di quelle adoperate in radiografia), così da raccogliere il segnale impressionandosi. Segnale generato dagli elettroni emessi durante il decadimento beta (non da raggi X come invece per la radiografia), che grazie al processo di sviluppo viene restituito come immagine: più scure le zone colpite dagli elettroni, più chiare le altre, poco o nulla colpite. Mentre la radiazione gamma prodotta nel decadimento, troppo energetica per essere fermata dalla lastra, si diffonde nell'ambiente. Le lastre collocate sul dipinto, l'una contigua all'altra così da rivestirlo, possono essere eventualmente ricoperte da un apposito schermo con funzione di intensificare, fino a quattro volte, il segnale raccolto.

I neutroni usati per l'irraggiamento, prodotti in un reattore nucleare, vengono fatti fluire in un fascio esterno appositamente isolato dall'ambiente e schermato al fine di arrestare la radiazione gamma e i neutroni più veloci, permettendo il passaggio dei soli neutroni a bassa energia, cosiddetti termici, che garantiscono un'interazione efficace con gli atomi del dipinto. L'apertura di uscita del fascio verso il dipinto è in genere assai inferiore rispetto alle

dimensioni di questo, che viene pertanto collocato con angolo piccolo rispetto al fascio (5 gradi tra fascio e superficie dell'opera) e movimentato in modo da ottenere una scansione di tutta la superficie. Il tempo di irraggiamento è dell'ordine dell'ora, per quanto, riducendo il flusso di neutroni, si possa esporre il dipinto anche per 24 ore.

Molta prudenza e opportuni accorgimenti sono necessari durante tutto il corso delle analisi, sia per l'integrità del dipinto, che deve essere esposto a un flusso di neutroni e quindi a dosi di radiazioni contenuti e controllati, che degli operatori, per i quali le radiazioni possono risultare dannose.

I differenti tempi di riemissione delle radiazioni da parte dei diversi elementi chimici, ossia degli isotopi resi radioattivi, presenti soprattutto nei pigmenti e parzialmente (come il sodio) nei leganti, permettono di distinguere – su lastre collocate in tempi successivi – le informazioni relative a un pigmento piuttosto che a un altro, e perciò anche di selezionare e riconoscere i diversi pigmenti presenti, oltre che la loro distribuzione spaziale. La tempistica di collocazione delle lastre è proprio determinata dai tempi di dimezzamento degli isotopi presenti, indicati nella [tabella 1], che riporta gli elementi chimici generalmente di maggiore interesse e quindi i principali pigmenti individuabili tramite autoradiografia, e nell'ultima colonna dà conto del numero di esposizione successivo delle lastre secondo quanto riferito in [tabella 2]. Per tempo di esposizione delle lastre si intende il tempo dal termine dell'attivazione, quindi, per esempio, nell'autoradiografia numero 5 la lastra, o le lastre, viene collocata al termine del primo giorno dopo l'attivazione e rimane esposta fino al secondo giorno, allorché viene sostituita dalla lastra numero 6 (sesta esposizione, autoradiografia n° 6).

Non sempre è necessario, d'altro canto, eseguire nove esposizioni, tenendo conto che molte di esse possono dare risultati analoghi o di scarso interesse. Pertanto ci si può regolare in base all'opera oggetto di studio, ossia agli elementi che si presume di dover individuare e dal periodo di tempo in cui tali elementi generano sulla lastra le immagini migliori, indicato nella penultima colonna della [tabella 1]. A titolo di esempio, se l'emissione avviene da una terra ricca di manganese, che ha un tempo di dimezzamento pari a 2,6 ore, la migliore visibilità in autoradiografia si entro il primo giorno di esposizione (autoradiografie n° 3 e 4, se si segue il protocollo adottato per il Metropolitan Museum di New York), mentre per il potassio, presente nella terra verde o nel blu di smalto, è opportuno studiare la lastra collocata tra l'inizio del secondo giorno dopo il termine dell'irraggiamento neutronico e la fine del terzo (autoradiografia n° 5). È entro il primo mese (autoradiografia n° 8) che si possono avere i tracciati delle pennellate ricche di fosforo, presente in particolare nel nero d'avorio, che decade in 14 giorni, mentre è solo oltre il mese che, con l'ultima esposizione (autoradiografia n° 9, dalla terza alla settima settimana),

Elemento individuato	Pigmento o materiale corrispondente tipico	Radioisotopo formato durante l'attivazione	Tempo di dimezzamento ( <i>half-life</i> )	Tempo ottimale per ottenere le autoradiografie migliori	Numero convenzionale dell'AR
manganese	terra d'ombra, terra di Siena, violetto di manganese	Mn-56	2,6 ore	0-24 ore	3 e 4
rame	azzurrite, malachite, verderame, ...	Cu-66 e Cu-64	5,1 minuti e 12,8 ore	0-20 minuti e 1-3 giorni	1 e 5
potassio	smaltino, terra verde	K-42	12,5 ore	1-3 giorni	5
sodio	lapislazzuli, colla, legante, tela	Na-24	15 ore	1-3 giorni	5
arsenico	smaltino, orpimento, verde Veronese, verde di Scheele	As-76	26,5 ore	2-8 giorni	6 e 7
antimonio	giallo di piombo-antimonio (giallo di Napoli)	Sb-122 e Sb-124	2,8 giorni e 60 giorni	1-10 giorni e più di 25 giorni	8 e 9
fosforo	nero d'avorio, bianco d'ossa, violetto di manganese	P-32	14 giorni	8-30 giorni	8
mercurio	vermiglione o cinabro	Hg-203	47 giorni	più di 25 giorni	9
cobalto	smaltino; blu, verde, violetto e giallo di cobalto, blu ceruleo	Co-60	5,27 anni	più di 25 giorni	9

Tabella 1. Elementi chimici, principali isotopi e pigmenti individuabili tramite autoradiografia su dipinti.

rimane segno della distribuzione di mercurio (presente nel vermiglione ovvero cinabro) e cobalto (tipico dello smaltino e degli azzurri moderni a base di cobalto), quest'ultimo però con tempi di dimezzamento talmente lunghi – 5,27 anni – da sconsigliare questa metodologia di analisi per dipinti o oggetti che ne contengano in abbondanza. Ad ogni modo è pur vero che il contenuto di ossido di cobalto nel blu di smalto, vetro silicatico-potassico, è assai esiguo, inferiore allo 0,1%, l'emissione resta quindi estremamente contenuta.

Numero convenzionale di AR	Periodo di esposizione delle lastre (da ... a ...) a partire dal termine dell'attivazione neutronica
1	5° - 10° minuto
2	25° - 35° minuto
3	4 <sup>^</sup> ora - 4 <sup>^</sup> ora e 45 minuti
4	5 <sup>^</sup> - 25 <sup>^</sup> ora
5	1° - 2° giorno
6	2° - 4° giorno
7	4° - 8° giorno
8	8° - 20° giorno
9	22° - 50° giorno

Tabella 2. Corrispondenza convenzionalmente proposta (AINSWORTH 1987, 10-11) tra numero della lastra autoradiografica e tempo della sua esposizione a partire dal termine del processo di irraggiamento neutronico (attivazione).

Rispetto alla prassi newyorchese, però, l'Hahn-Meithner Institut di Berlino esegue solo quattro autoradiografie invece che nove, col vantaggio di un metodo semplificato e di poter evitare alcune sovrapposizioni di decadimenti, ottenendo talora una migliore separazione degli isotopi e una maggiore facilità d'interpretazione; altri istituti invece eseguono solo cinque esposizioni (PANCZYK 2001).

Nel complesso il dipinto rimane sottoposto ad analisi, e lontano dalla sede espositiva, per molti giorni, e inoltre la sua ricollocazione museale deve avvenire solo quando la sua emissione radioattiva sia inferiore a determinati standard.

Nel corso delle analisi, e tipicamente tra le autoradiografie 2 e 3, 4 e 5, 8 e 9, vengono eseguite misure di spettrometria gamma, volte a riconoscere quali elementi stiano emettendo in alcune zone campione del dipinto e quale ne sia l'abbondanza relativa, e quindi quali siano gli elementi responsabili dell'annerimento della lastra, in modo da evitare eventuali confusioni o errori di interpretazione, sempre possibili soprattutto per elementi con tempi di dimezzamento simili, come potassio, sodio e rame (Cu-64).

Va precisato che nonostante il nome invalso in uso sia 'autoradiografia' – e meglio sarebbe definirla semplicemente analisi per attivazione neutronica – la tecnica autoradiografica è assai diversa dalla radiografia. Non solo infatti l'opera non viene sottoposta a radiazione X bensì a particelle, i neutroni, ma soprattutto l'immagine è ottenuta non in seguito all'attraversamento da parte di questi, ossia in trasmissione, bensì a motivo della emissione di particelle da parte di alcuni atomi che costituiscono i pigmenti. Emissione – e conseguente registrazione dell'immagine – che non avviene contestualmente all'irraggia-



mento ma in tempi successivi, quando l'opera viene collocata lontano dal fascio di neutroni.

Il fatto che la tecnica autoradiografica non sia in grado di leggere la presenza di piombo, che è elemento non attivabile, e riesca invece a leggere alcuni degli elementi leggeri, la rende in certo senso complementare alla radiografia, che invece evidenzia assai bene sia piombo che altri elementi pesanti presenti nei pigmenti, come bario e mercurio.

Quanto alla non invasività della tecnica, gli studi compiuti su prove di laboratorio (a partire da SAYRE, LECHTMAN 1968) e sui dipinti garantiscono che la dose di radiazioni complessivamente assorbita da ciascun dipinto nelle condizioni standard di analisi è assai inferiore, di oltre 20000 volte, a quella alla quale si può avere un danno nei materiali più sensibili a radiazioni che possono far parte dell'opera. Ciò vale sia per dipinti a olio che a tempera o colla, questi ultimi poco più sensibili a causa della reazione di attivazione dell'azoto presente nel materiale proteico.

D'altro canto, è bene considerare che tale metodologia non può essere considerata completamente non invasiva, poiché gli elementi chimici che vengono attivati si trasformano decadendo beta in elementi differenti – ad esempio il mercurio 203 diventa tallio 203, il manganese 56 diventa ferro 56, il rame 66 zinco, il potassio 42 calcio, l'arsenico 76 si trasforma in selenio, ecc. – modificando in tal modo le molecole di appartenenza. In realtà, però, l'interazione tra neutroni e nuclei atomici non avviene per tutti gli atomi di quell'elemento presenti, ma solo per una parte assai esigua, inferiore a un atomo su un milione, tanto che non risulta si siano riscontrate variazioni cromatiche o alterazioni di sorta sulle opere analizzate.

### *Cenni storici*

L'autoradiografia per attivazione neutronica per lo studio dei dipinti viene adoperata per la prima volta negli Stati Uniti negli anni Sessanta del Novecento su dipinti del XIX secolo avvalendosi degli accurati studi di Sayre e Lechtman (SAYRE, LECHTMAN 1968). Particolarmente dediti alle ricerche e alle analisi con questa metodologia il Brookhaven National Laboratory, vicino a New York, e in seguito l'Hahn-Meithner Institut di Berlino. La tecnica deve la sua notorietà dal grazie alla pubblicazione del volume *Art and Autoradiography* (AINSWORTH 1982, 1987) da parte del Metropolitan Museum of Art di New York, volume che raccoglie lo studio effettuato presso il Brookhaven National Laboratory tra il 1976 e il 1980 di ben trentanove dipinti del XVII

secolo, in gran parte di Rembrandt e scuola, due di Van Dyck e uno di Vermeer, appartenenti quasi tutti al museo americano. Esempio di ricerca sistematica su un nucleo pittorico relativamente omogeneo, l'opera della Ainsworth rappresenta un traguardo dal punto di vista del metodo e ha permesso notevoli acquisizioni circa la tecnica dei fiamminghi e olandesi del Seicento, promuovendo una attenta disamina delle caratteristiche esecutive (materiali e metodi, tra cui le caratteristiche del disegno e della pennellata negli strati sottostanti) delle opere attribuite con certezza a Rembrandt rispetto a quelle di dubbia attribuzione e favorendo studi successivi, come quello, notevole, sul *Ritratto d'uomo con elmo dorato* di Berlino (KELCH 1986).

Più di recente, intorno al 1998, alcuni dipinti veneti del XV-XVIII secolo delle collezioni del Museo Nazionale di Varsavia sono stati studiati presso l'Istituto di Energia Atomica di Swierk, vicino alla capitale polacca.

Il fatto che questa tecnica richieda la presenza di un reattore nucleare, un fascio esterno di neutroni e alte misure di sicurezza, fa sì che sia assai poco diffusa, per nulla in Italia e pochissimo in Europa, tanto che quelli nominati rimangono gli istituti che hanno prodotto il maggior numero di analisi su dipinti, tipicamente del XVI secolo, periodo in cui le preparazioni scure e i pigmenti adoperati rendono l'autoradiografia particolarmente efficace e assai competitiva, spesso complementare, rispetto a riflettografia e radiografia. Resta il fatto che, prima di decidere di sottoporre un'opera all'attivazione neutronica, sarebbe buona norma aver eseguito tutte le analisi non invasive del caso, a partire da queste due ultime, per arrivare a mappature della distribuzione dei pigmenti, anche degli strati sottostanti, grazie a XRF e spettrometria in riflettanza. Si presume, inoltre, che la messa a punto di sistemi XRF a scansione dall'ingombro contenuto adatti allo studio di vaste aree policrome, possa sostituire efficacemente le analisi autoradiografiche, offrendo immagini della collocazione degli elementi chimici presenti negli strati pittorici con esiti prossimi a queste.

### *Applicazioni*

Le analisi per attivazione neutronica, come detto, sono in grado di rivelare dettagli della pennellata invisibili in radiografia, la distribuzione di pigmenti che contengono concentrazioni significative di elementi di peso atomico inferiore al piombo e versioni e disegni sottostanti – non quelli a base di inchiostri ferro-gallici, però – che sono

poco o nulla leggibili in radiografia e riflettografia a motivo del largo uso di biacca negli strati superiori o dello spessore cospicuo di questi.

Della pennellata consentono anche una valutazione qualitativa relativamente agli spessori, confrontando i diversi livelli di annerimento della lastra.

Dal punto di vista delle alte potenzialità della tecnica autoradiografica, uno degli esempi più illustri è rappresenato dalle analisi (AINSWORTH 1987, 12-18) effettuate sulla *Santa Rosalia che intercede per la peste di Palermo*, dipinta da Antoon Van Dyck intorno al 1624 (Metropolitan, cat. 71.41), opera in cui la radiografia mostra il reimpiego di una tela già dipinta, poi ruotata di 180 gradi, con un ritratto, invero non ben leggibile, di giovane. Nella terza autoradiografia del dipinto risulta evidente l'esistenza di strati preparatori contenenti manganese (Mn-56), e quindi a base di terre (terra d'ombra, come precisato dai microprelievi successivamente eseguiti), e di un disegno sottostante eseguito sempre con una terra, informazione preziosa, confermata da studi seguenti dedicati alla messa a fuoco della tecnica pittorica del maestro<sup>1</sup>. Non disegnato, e perciò non inizialmente previsto, l'angelo che porta la corona fiorita per incoronare la santa, il cui culto come patrona delle vittime della peste palermitana viene fondato proprio nel 1624, e al quale il pittore si adegua inventando in itinere una opportuna iconografia. A conferma di tale lettura si pone la sesta lastra, che restituisce le campiture a base di arsenico (As-76), componente del blu di smalto e quindi del cielo, e mostra che, contrariamente alle altre figure, solo questo angelo viene realizzato sopra il cielo già dipinto. Straordinaria l'immagine ottenuta nella ottava autoradiografia, in cui le pennellate ricche di fosforo (P-32, tempo di dimezzamento 14 giorni) del nero d'ossa forniscono un'ottima leggibilità al ritratto di giovane della prima versione, palesemente un autoritratto del giovane Van Dyck, occhi fissi verso lo spettatore e spettatore a propria volta. La scelta prevalente di nero d'ossa per delineare il ritratto sottostante e di terra d'ombra per il disegno della santa Rosalia rende entrambe ben visibili perché registrate a tempi, e quindi in lastre, differenti. Molto leggibili, lastra per lastra, come macchie scure le integrazioni pittoriche dovute ai restauri.

Tra i dipinti veneti delle collezioni del Museo Nazionale di Varsavia recentemente studiati, si contano un *Ritratto di ammiraglio veneziano* di Jacopo Tintoretto, una veduta di Michele Marieschi e una di Bernardo

---

<sup>1</sup> Fondamentale in tal senso il volume A. Roy (a cura di), *Painting in Antwerp and London: Rubens and Van Dyck*, «National Gallery Technical Bulletin», 20, 1999.

Bellotto. Nel *Capriccio architettonico con autoritratto dell'artista* dipinto da quest'ultimo, sono leggibili dopo un'esposizione di tre ore le linee dipinte con terra a pennello, contenenti manganese (Mn-56), con cui è impostata la composizione, assieme alle pennellate con cui sono realizzate le ombre, e in una successiva autoradiografia (14 giorni) è ben leggibile la distribuzione dell'antimonio (Sb-124) presente nel giallo di piombo-antimonio, pigmento adoperato per creare le luci nelle architetture e nel suolo in fase di finitura, ottenendo quindi per queste il tono dorato della pietra, mentre alla biacca – come si legge in radiografia – è demandata più che altro la loro costruzione a livello degli strati sottostanti. Nella tela di Tintoretto, in cui la radiografia individua esattamente sotto la figura dell'ammiraglio un ritratto d'uomo con copricapo – più giovane e privo di armatura – l'analisi autoradiografica consente, grazie alla netta indicazione delle campiture sottostanti contenenti terra d'ombra (manganese) e cinabro (mercurio), di valutare l'alto grado di finitezza del volto della prima versione, diversamente dal busto, solo abbozzato. Indicazione utile a raccontare la prassi esecutiva del pittore, che ultima la testa prima degli altri particolari del dipinto, dipingendo i bruni della barba e delle ombre con terre e il rosato delle carni con vermiglione.

L'importanza dell'autoradiografia per rendere evidenti tracciati sottostanti o pentimenti eseguiti con pigmenti contenenti elementi chimici attivabili con neutroni, tracciati invisibili alla stessa radiografia e riflettografia, è ben testimoniata dalle analisi eseguite presso l'Hahn-Meitner-Institut di Berlino sulla *Donna con collana di perle*, la tela di Johannes Vermeer conservata nella Gemäldegalerie della capitale tedesca [fig.1]. La radiografia dell'opera [fig.2] infatti, indica, oltre a tela, telaio (con quello che pare essere un sigillo circolare, sulla sinistra) e chiodi, quasi solo la distribuzione del pigmento a base di piombo – biacca e probabilmente anche giallo di piombo – risultando leggibile, in quanto più radiopaco, parte del pavimento sotto il tavolo. Pavimento non visibile a occhio nudo perché coperto dal panno che dovette essere evidentemente ampliato solo in una fase successiva con lo scopo di creare una massa scura nella parte inferiore, concentrando sulla donna l'attenzione dell'osservatore. Scuri in RX, quindi poveri di biacca anche negli strati sottostanti, appaiono invece tavolo, panno azzurro, gran parte della gonna e la schiena della donna, non investita dalla luce. La prima autoradiografia [fig.3] mostra come macchia scura il panno del tavolo, denunciando la presenza di rame (Cu-66 e Cu-64), da attribuire quindi all'azzurrite. Le misure di spettrometria gamma

confermano questa presenza e quella di arsenico (As-76). Infatti nella successiva autoradiografia berlinese questo scurimento aumenta, mentre il manganese, che decade prima dell'arsenico, ha già completato il decadimento; manganese di cui è costituita la terra d'ombra con la quale è dipinta la sedia che appena compare dietro il tavolo. Questo elemento si trova anche nello sporco dietro la tela, tra questa e il telaio o nel legno del telaio stesso.

Come per l'opera di Van Dyck considerata in precedenza, anche in questo caso l'arsenico indica l'esistenza di blu di smalto, pigmento a base di cobalto, elemento questo che non compare però nell'ultima lastra, in cui il cobalto dovrebbe rendersi evidente, forse a motivo della presenza di uno smalto poco colorato (come accennato, nel vetro denominato smaltino il contenuto di smalto può essere assai esiguo). In mancanza di altre analisi non possiamo ricostruire la successione stratigrafica di azzurrite e smaltino, piuttosto che una loro mescolanza. Nella prima autoradiografia si nota pure la presenza di altre regioni che si scuriscono, in particolare il nastro rosso tra i capelli della donna, che è costituito da mercurio (cinabro), di cui si legge qui il decadimento dell'isotopo con tempo di dimezzamento minore (circa due giorni), ossia Hg-202, mentre è solo nell'ultima lastra che si vede lo scurimento dovuto all'isotopo Hg-203, con vita media di 49 giorni.

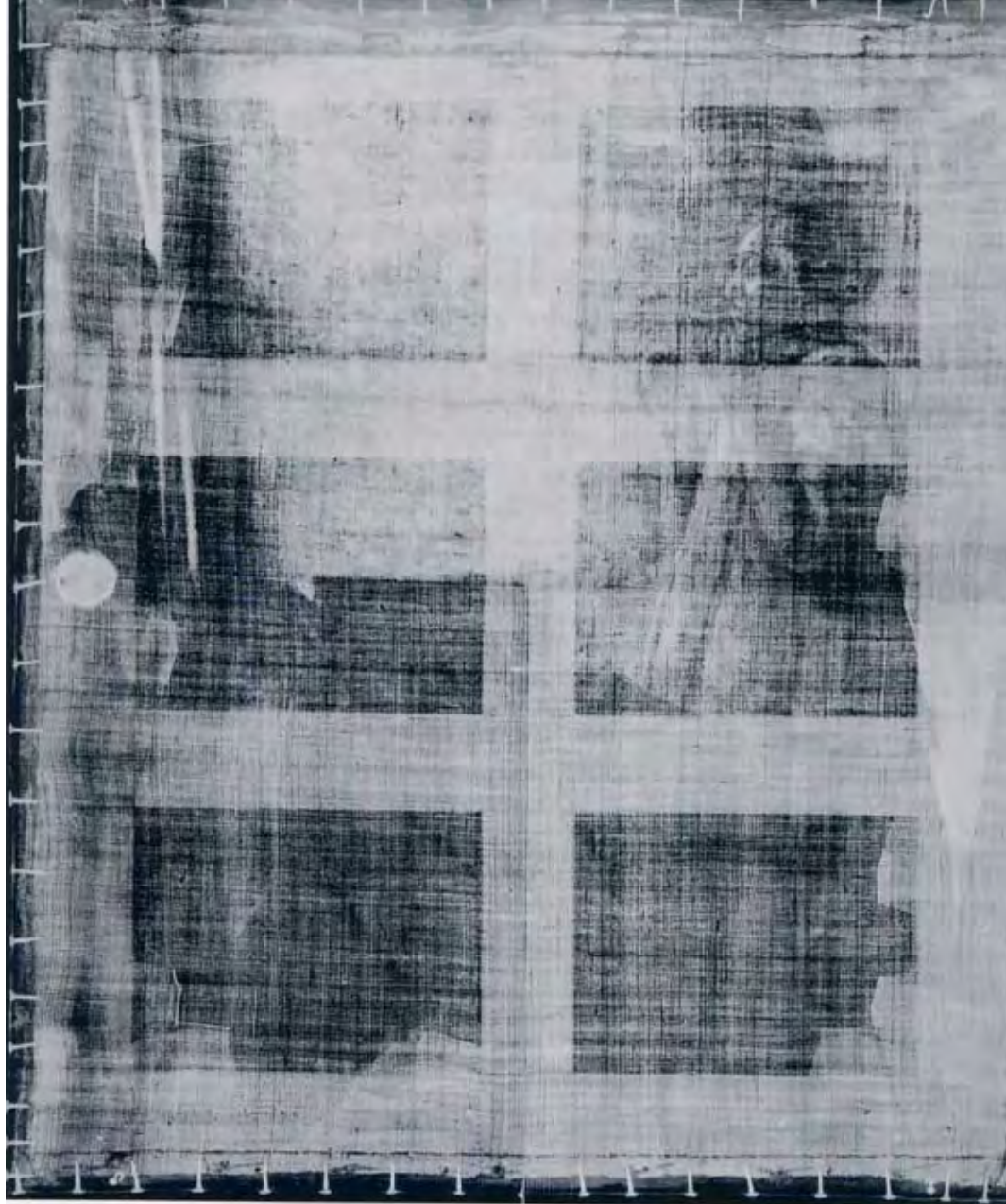
È invece nell'autoradiografia realizzata dal settimo giorno dopo l'attivazione per quattro settimane [fig.4] che il decadimento radioattivo del fosforo (P-32) evidenzia la presenza di una carta geografica sulla parete di fondo e di un liuto appoggiato sulla sedia in primo piano, poi coperti nella versione finale<sup>2</sup>. L'impossibilità della radiografia a individuarli è determinato dal fatto che il pittore ha impiegato – come Van Dyck nel caso sopra esposto – del pigmento nero d'ossa, contenente appunto fosforo, elemento leggero ( $Z=15$ ), la cui radiopacità è troppo bassa per garantire un contrasto radiografico sufficiente rispetto allo sfondo. Non possiamo escludere che un simile risultato si sarebbe potuto ottenere anche con esami riflettografici eseguiti con nuovi sistemi operanti tra 1000 e 2500 nm, ma senza avere informazioni circa i pigmenti usati nelle parti occultate, a meno forse di procedere con mirate mappature XRF punto a punto – ma il fosforo, essendo un elemento leggero ed essendo disposto in strati sottostanti, rivestito da bianco di piombo, è

---

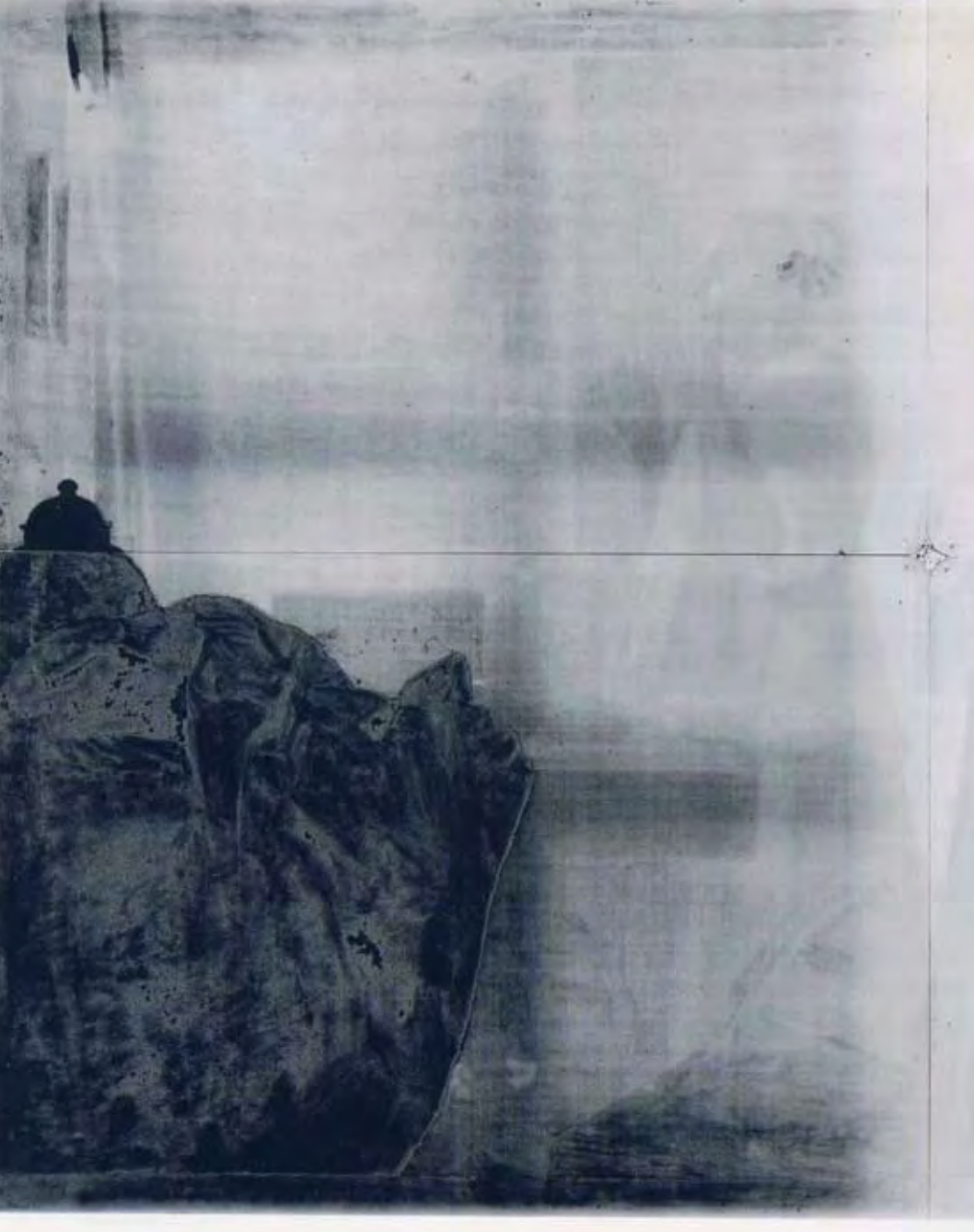
<sup>2</sup> Si veda anche FJ. DUPARC, A.K. WHELOCK (a cura di), *Johannes Vermeer*, catalogo della mostra (Washington, National Gallery of Art 12 novembre 1995 – 11 febbraio 1996), Milano 1995, 152-155.



1. Johannes Vermeer, *Donna con collana di perle*, Berlino, Staatliche Museen, Gemäldegalerie.



2. Radiografia del dipinto precedente. Per gentile concessione della Direzione e Conservatoria della Gemäldegalerie di Berlino.



3. Autoradiografia, del dipinto precedente, prima esposizione. Per gentile concessione della Direzione e Conservatoria della Gemäldegalerie e dell'Hahn-Meitner-Institut di Berlino.





4. Autoradiografia del dipinto precedente, esposizione dal settimo giorno alla quinta settimana. Per gentile concessione della Direzione e Conservatoria della Gemäldegalerie e dell'Hahn-Meitner-Institut di Berlino.



5. Tiziano Vecellio,  
*Ragazza con vassoio di  
frutta*, Berlino, Staatliche  
Museen, Gemäldegalerie.  
Autoradiografia, dal terzo  
al settimo giorno. Per  
gentile concessione della  
Direzione e Conservatoria  
della Gemäldegalerie e  
dell'Hahn-Meitner-Insti-  
tut di Berlino.



6. Tiziano Vecellio,  
*Ragazza con vassoio di  
frutta*, Berlino, Staatliche  
Museen, Gemäldegalerie  
Radiografia. Per gentile  
concessione della Direzi-  
one e Conservatoria  
della Gemäldegalerie e  
dell'Hahn-Meitner-Insti-  
tut di Berlino.

difficilmente individuabile tramite XRF – e microprelievi di verifica. I particolari occultati parrebbero orientare l'iconografia, almeno quella relativa alla prima versione del dipinto, verso una vanitas.

Nel caso di un'altra opera della Gemäldegalerie di Berlino (FISCHER 1999), la *Ragazza con vassoio di frutta*, dipinta Tiziano Vecellio intorno al 1555, l'autoradiografia [fig.5], ottenuta tra il terzo e il settimo giorno dopo il termine dell'attivazione, mostra sia la presenza di antimONIO (Sb-122, in prevalenza) che quella di arsenico (As-76). L'antimonio è relativo al giallo di piombo-antimonio (anche noto come giallo di Napoli), con cui risulta dipinto il motivo decorativo dell'abito della donna, leggibile su lastra meglio che sul quadro, dove risulta lievemente modificato dal pittore, forse con ocre o con altro giallo, in fase finale. L'arsenico, componente del giallo-arancio di orpimento e relagar, non è parte di zone visibili, ma è impiegato nella veste di una figura seduta che risultava il soggetto della prima versione della tela, ruotata di 180 gradi. Diversamente dalla radiografia [fig. 6], che mostra solo una figura a mezzobusto, dalle fattezze assai incerte, l'attivazione neutronica consente di individuare, una volta capovolta l'immagine autoradiografica, nella porzione inferiore destra, l'esistenza di un bracciolo di sedia o poltrona sul quale pare appoggiato il braccio sinistro della figura, forse una donna. Tale soggetto non sembra essere il solo ad appartenere alla prima versione, esaminando infatti la radiografia, si leggono con nitidezza delle incisioni eseguite velocemente, probabilmente col retro del pennello, che modellano un abito la cui forma e posizione non paiono potersi riferire in toto alla figura appena descritta, bensì a un ulteriore (precedente?) ritratto femminile che si sovrappone per intero al suo abito, collocato quindi poco più in basso e il cui volto non era probabilmente ancora dipinto ma solo sbizzato.

Il fatto che l'autoradiografia venga applicata in genere a dipinti non significa che possa essere applicata solo a oggetti policromi, tanto che una applicazione di grande interesse riguarda il recupero di vecchie fotografie rese illeggibili da fenomeni di sbiadimento o dall'attacco di alcuni agenti biologici (SCIUTI 1979). Con l'attivazione neutronica di un positivo fotografico, infatti, è possibile visualizzare su lastra la distribuzione dell'argento presente nei granuli anneriti dallo sviluppo ma diventati ormai invisibili all'occhio a causa delle alterazioni chimiche intercorse durante l'invecchiamento della fotografia. Si sfrutta soprattutto il decadimento dell'Ag-107, il cui tempo di dimezzamento è di 2,4 minuti, dal momento che l'altro isotopo, l'Ag-109, decade in soli 24 secondi, troppo velocemente per posizionare la lastra in tempo utile.

## Riferimenti bibliografici

- E.V. SAYRE, H.N. LECHTMAN, *Neutron Activation Autoradiography of Oil Paintings*, in «Studies in Conservation», 13, 1968, 161-185.
- S. SCIUTI, F. SABATINI, A. FESTINESI, *Su alcuni impieghi di traccianti stabili evidenziati mediante attivazione neutronica (NAA)*, in «Notiziario del Comitato Nazionale di Energia Nucleare», 25, 1, 1979, 30-36.
- M.J. COTTER, *Neutron Activation Analysis of Paintings*, in «American Scientist», 69, 1981, 17-27.
- M.W. AINSWORTH (a cura di), *Art and Autoradiography: Insights into the Genesis of Paintings by Rembrandt, Van Dyck, and Vermeer*, New York 1987 (prima edizione 1982).
- J. KELCH (a cura di), *Bilder im Blickpunkt, Der Mann mit dem Goldhelm*, Berlino 1986.
- M. LIGEZA, D.W. VON ENDT, W.D. ERHARDT, J.S. OLIN, Y.-T. CHENG, *The Effect of Gamma Radiation on the Chemical Stability of Paint Media*, in *Preprints, Poster Session Abstracts, 15th Annual Meeting*, Vancouver, 1987, American Institute for Conservation, Washington DC 1987, 238.
- C.O. FISCHER, J. KELCH, C. LAURENZE, W. LEUTHER, K. SLUSALLEK, *Die Neutronen-Aktivierungsanalyse. Verfahrenstechnik und Anwendung am Beispiel eines Gemäldes von Esaias van de Velde*, in «Restauro», 4, 1988, 259-268.
- C.O. FISCHER, C. LAURENZE-LANDSBERG, C. SCHMIDT, K. SLUSALLEK, *Neues zur Neutronen-Aktivierungs-Autoradiographie. Tizians "Mädchen mit Fruchtschale" und die Verwendung von Neapelgelb*, in «Restauro», 6, 1999, 426-431.
- E. PANCZYK, K. PYTEL, A. KALICKI, L. ROWINSKA, B. SARTOWSKA, L. WALIS, *Neutron-induced autoradiography in the study of Venetian oil paintings by Tintoretto, Marieschi and Bellotto*, in *Symposium Proceedings of Materials Research Society, 712, Materials Issues in Art and Archaeology VI Symposium*, (Boston 2001), Boston 2001, 281-287.

## 1.8 Termografia

---

La termografia (IRT) è una tecnica di analisi per immagine in grado di determinare la temperatura di una superficie attraverso la misura della radiazione infrarossa (più esattamente della radiazione di corpo nero) da questa emessa e registrata mediante opportune telecamere dette termocamere. L'impiego più tipico in ambito archeometrico riguarda l'esame di edifici e pitture murali, per valutare l'esistenza di strutture celate alla vista piuttosto che problemi in ordine alla conservazione dell'opera, dalla presenza di distacchi non altrimenti visibili alla mappatura delle zone umide.

### *Principi fisici e metodo*

Qualsiasi corpo, trovandosi a temperature superiori allo zero assoluto (zero gradi kelvin:  $0\text{ K} = -273\text{ °C}$  circa), emette radiazione elettromagnetica in diverse lunghezze d'onda, con differenti intensità. L'intensità e le zone di emissione dipendono sia dalla temperatura del corpo che dalla sua natura (stato e composizione chimica). Nei gas e nei solidi semitrasparenti alle alte temperature, per esempio, l'emissione avviene da tutto il volume, mentre per solidi e liquidi l'emissione è un fenomeno superficiale, che coinvolge uno strato di pochi micron, oltre i quali si ha l'assorbimento dagli strati più interni.

L'emissione è direzionale e massima perpendicolarmente alla superficie.

La radiazione termica, quella cioè che pertiene agli scambi di calore, copre un intervallo compreso tra 0,1 e 100 micron circa, ossia parte dell'UV, il visibile e l'IR. Le apparecchiature adoperate dovranno pertanto rivelare gli effetti della radiazione emessa da un corpo entro questo intervallo, per quanto, come vedremo, sarà sufficiente che operino dove è significativa l'intensità emessa dal corpo e quindi il segnale è sufficientemente elevato da essere ben leggibile.

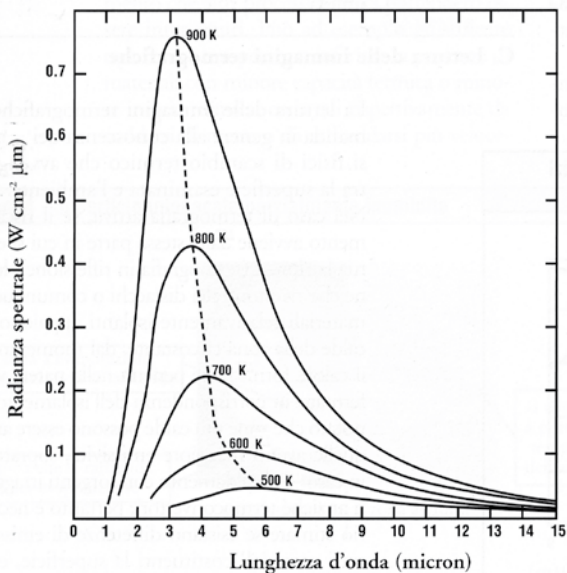
L'energia emessa da un corpo può essere legata alla sua temperatura grazie a una legge scoperta dal fisico Max Planck nel 1900, secondo cui ogni corpo emette radiazione con una ben nota distribuzione di energia – o meglio di

intensità di energia, detta radianza spettrale – in funzione della lunghezza d'onda, distribuzione dipendente dalla temperatura e dall'emissività, quindi caratteristica del corpo. Lo spettro, o curva di emissione (la cosiddetta planckiana), per un corpo nero (si veda l'Appendice, pp. 576-577) è mostrata in [fig.1] per diverse temperature del corpo. Come si vede, le curve si spostano verso l'alto in funzione della temperatura, a indicare che aumenta la quantità di radiazione emessa dal corpo, e il loro massimo trasla verso lunghezze d'onda minori, quindi al crescere della temperatura emettono maggiormente a energie superiori. La posizione del massimo delle curve di emissione in funzione della temperatura assoluta (quindi espressa in kelvin) T è descritto dalla legge di Wien:

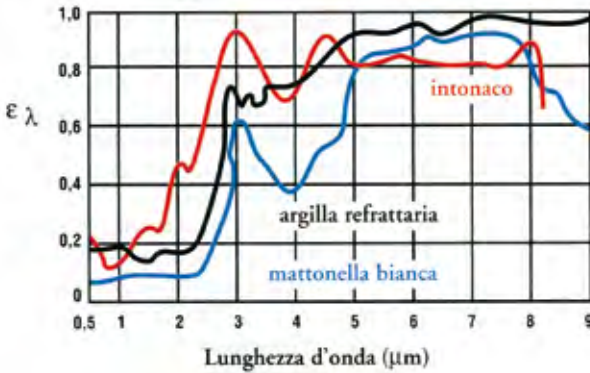
$$\lambda_{\max} = b / T \quad (1)$$

in cui  $\lambda_{\max}$  è la lunghezza d'onda alla quale si ha la radianza massima e la costante di Wien b è circa uguale a 2897,8 K $\mu$ m. Il sole ad esempio, che ha il massimo di emissione nelle lunghezze d'onda del giallo (0,5  $\mu$ m circa), ha una temperatura superficiale di circa 5800 °C, ossia intorno ai 6000 K.

Per un corpo reale, che non è un corpo nero, l'emissività  $\epsilon$  è minore di uno [fig.2] e la curva di emissione sarà inferiore a quella per il corpo nero pur alla stessa temperatura, ed è ricavabile nota l'emissività spettrale, semplicemente



1. Curve di emissione di corpo nero a diverse temperature (in gradi kelvin).



2. Andamento dell'emissività di alcuni materiali edilizi a temperatura ambiente.

moltiplicando la radianza a una data lunghezza d'onda per il valore dell'emissività spettrale, cioè per il valore che ha  $\epsilon$  a quella lunghezza d'onda.

L'energia complessiva emessa per irraggiamento da un corpo nero a una data temperatura assoluta  $T$  corrisponde all'area sotto la relativa curva di emissione, ed è ricavabile dalla legge:

$$E_{\text{irr emessa}} / At = \sigma T^4 \quad (2)$$

in cui il primo membro rappresenta la radianza totale, cioè la potenza superficiale emessa: energia irraggiata nel tempo  $t$  (ogni secondo) da una porzione  $A$  (metro quadrato) di superficie.

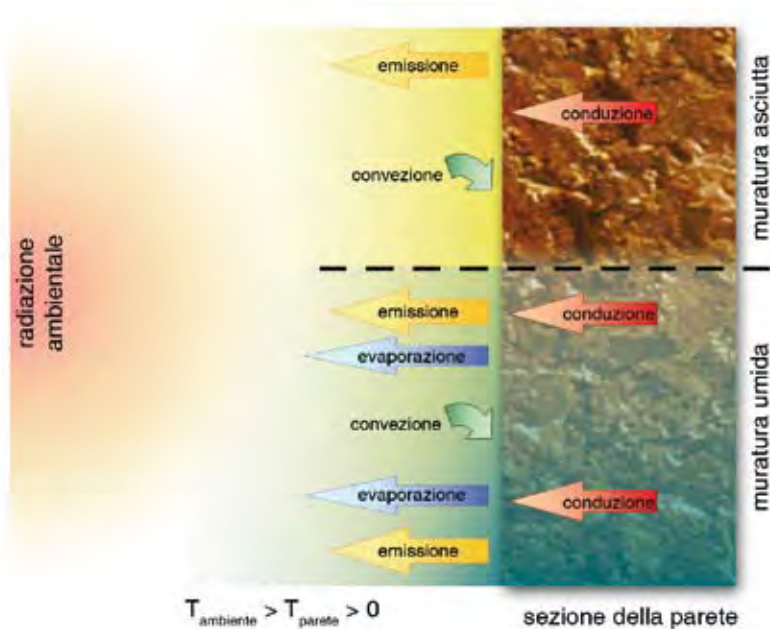
Tale legge esprime quindi la dipendenza della radianza totale dalla quarta potenza della temperatura moltiplicata per una costante  $\sigma$ , costante universale di Stefan-Boltzmann, pari a  $5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ .

Per un corpo non nero che abbia emissività media  $\epsilon$ , la radianza complessiva diventa:

$$E_{\text{irr emessa}} / At = \epsilon \sigma T^4 \quad (3)$$

Gli apparecchi impiegati per le analisi, le termocamere, vengono collocate di fronte all'oggetto, misurano il primo membro della (2) e restituiscono il valore di temperatura per ogni punto (pixel) dell'immagine inquadrata. Trattandosi di corpi non neri, il valore di  $T$  va corretto, riscalato, a seconda dell'emissività della superficie, secondo la (3); tale correzione può effettuarsi direttamente sull'apparecchio impostando il corretto valore di  $\epsilon$  media.

La lettura delle immagini termografiche rimanda in genere alla conoscenza dei processi fisici di scambio termico – per irraggiamento in ingresso e in uscita (emissione), per convezione, conduzione, evaporazione – che avvengono tra la



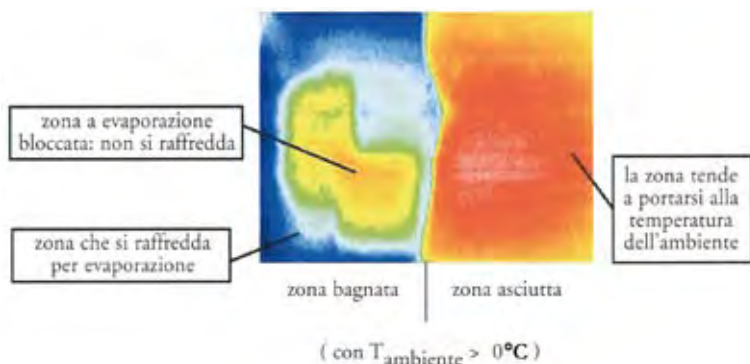
3. Schema degli scambi termici muratura-ambiente, se la muratura è più fredda dell'ambiente.

superficie esaminata e l'ambiente, i più importanti dei quali sono schematizzati in [fig.3].

In ambito termografico, è opportuno distinguere preliminarmente tra termografia cosiddetta passiva – in cui la zona indagata non viene opportunamente riscaldata – e termografia attiva – in cui si opta per un riscaldamento ad hoc della superficie, di norma per convezione (con termoconvettori) o per irraggiamento (tramite sorgenti artificiali come lampade o stufe a resistenza elettrica, oppure sfruttando sorgenti naturali come il sole o la remissione del calore dal suolo) – impiegata per garantire la presenza di adeguati gradienti termici, ossia differenze di temperatura, tra diverse parti della muratura o comunque dell'oggetto d'analisi, così da ottenere in particolari casi maggiori informazioni dai termogrammi.

Nel caso di termografia attiva, se il riscaldamento avviene dalla stessa parte in cui si effettua la ripresa (termografia in riflessione), le zone che rivestono dei distacchi o comunque dei materiali relativamente isolanti appaiono più calde della zona circostante, dal momento che il calore fornito che penetra nella parete viene fermato in corrispondenza dell'isolamento. Va notato che zone più calde possono essere anche quelle aventi maggiore emissività, soprattutto in caso di riscaldamento con sorgenti irraggianti anziché termoconvettori; pertanto è necessario stimare se esistano differenze di emissività tra i materiali costituenti la superficie, eventualmente indotte dalla colorazione (zone più scure, emissività maggiore). Se invece la fonte principale di calore e la termo-





4. Prova di laboratorio con superficie intonacata parzialmente inumidita, in termografia.

camera sono da parti opposte rispetto all'oggetto esaminato (termografia in trasmissione), le zone che presentano cavità o inserti di minore conducibilità termica rispetto al circostante tendono a fermare il calore e si vedono più fredde.

Quanto alla termografia passiva, è impiegata in genere per l'individuazione di zone umide, dal momento che in condizioni di temperatura superiore allo zero Celsius ( $0^{\circ}\text{C}$ ) e umidità relativa inferiore all'80% l'evaporazione ha luogo senza necessità di alcun riscaldamento. La corrispondenza tra zone più fredde e presenza di fenomeni evaporativi non è sempre vera, dal momento che altri processi termici potrebbero essere intervenuti. Può ad esempio giustificare una zona a temperatura inferiore la presenza di materiali con minore capacità termica o minore inerzia termica, ossia tali rispettivamente da assorbire meno calore o da raffreddarsi più velocemente, come pure la presenza di zone aventi emissività più bassa di quelle limitrofe, oppure la prossimità della parete a un ambiente più freddo, o un cattivo isolamento di parte della muratura. La corrispondenza tra zone più fredde ed evaporazione va quindi verificata, il che può e deve farsi in loco, impedendo per alcuni minuti la traspirazione della parte fredda mediante una pellicola impermeabile; se la porzione coperta, rimossa la protezione, è più calda delle parti limitrofe, significa che l'evaporazione è presente, quindi che la zona è umida.

L'immagine termografica, acquisita in livelli di grigio corrispondenti alle diverse temperature, è in genere rappresentata attraverso una scala cromatica che rende maggiormente evidenti le differenze di temperatura fra zone contigue, di solito attribuendo i colori della regione visibile dal nero-blu (zone più fredde) al rosso (zone più calde) e comunque specificando di volta in volta la scala cromatica adoperata e il suo legame con la temperatura. I termogrammi in bianco e nero sono invece preferiti per evidenziare le strutture murarie nascoste, favorendo di norma in tali casi la leggibilità dell'immagine.

Nella [fig.4] si vede una superficie intonacata e affrescata asciutta nella parte

destra e inumidita solo nella parte sinistra. Qui la temperatura è più bassa grazie all'effetto dell'evaporazione, salvo che nella parte centrale, più calda in quanto in tale zona si è provveduto a impedire il processo evaporativo per qualche minuto mediante la collocazione di una pellicola trasparente, rimossa subito prima di registrare l'immagine termica. Trattandosi di termografia passiva, non si percepiscono effetti dovuti al colore.

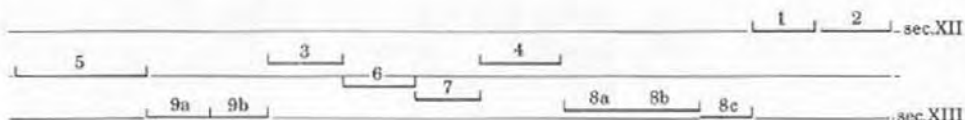
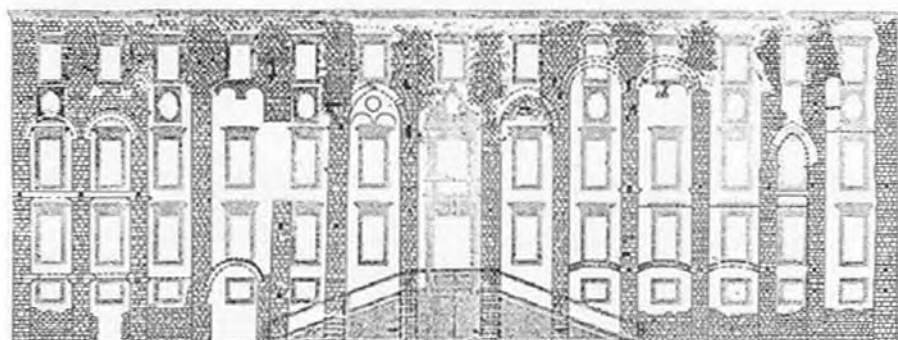
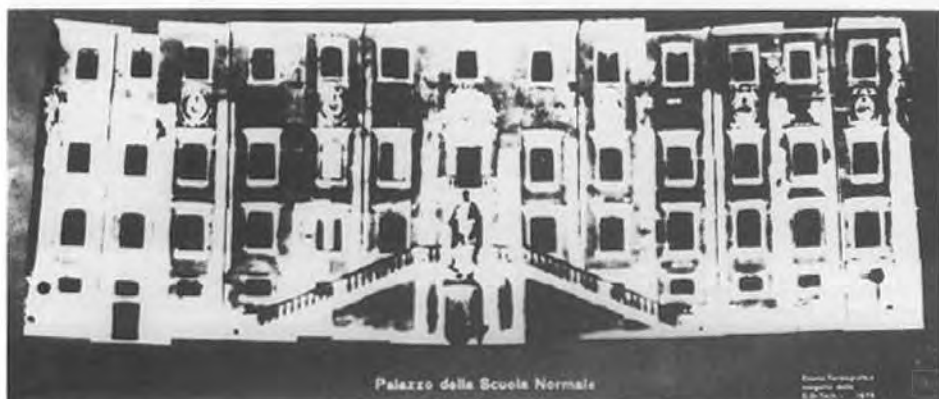
Particolare cura nell'interpretazione dei termogrammi va posta in presenza di metalli o superfici particolarmente riflettenti, nelle quali le riflessioni di radiazioni provenienti da sorgenti termiche ambientali (persone, caloriferi, lampade) possono rendere più calde alcune porzioni delle immagini.

Quanto alla strumentazione, la termocamera garantisce di norma una risoluzione spaziale sufficiente agli scopi dell'analisi, dell'ordine del centimetro a qualche metro di distanza, e una sensibilità termica variabile, a seconda del tipo di rivelatore, tra il decimo e pochi centesimi di grado.

Le apparecchiature termografiche possono montare due tipologie di rivelatori, quelli cosiddetti termici (*thermal detectors*) - piroelettrici, termopile e soprattutto microbolometri - o quelli quantistici (*quantum detectors*) ossia a stato solido (per i quali si rimanda all'*Appendice* del volume). Quanto ai bolometri, il loro principio di funzionamento è analogo a quello dei resistori, si tratta cioè di sottilissime resistenze che diminuiscono la loro conducibilità in corrispondenza dell'aumento di temperatura, in questo caso indotto dall'arrivo dei fotoni provenienti dal corpo inquadrato. Questi hanno in genere sensibilità minori - risolvono con precisione il decimo di grado - rispetto a quelli quantistici, ma, contrariamente a essi, non necessitano di un sistema di raffreddamento a bassissime temperature e presentano risposte spettrali più estese nell'IR (tra 1 e 14 micron circa).

I rivelatori quantistici, che offrono sensibilità molto alte, consentendo di misurare differenze termiche fino al centesimo di grado, lavorano preferenzialmente in due bande spettrali, approssimativamente tra 3 e 5 micron (nell'infrarosso medio, cosiddetta banda *Short Wave* della termografia) oppure tra 8 e 14 micron (nell'infrarosso lontano, banda *Long Wave*).

Tipicamente, nella banda *Short Wave* si adoperano rivelatori all'antimoniuro di indio (InSb), o siliciuro di platino (PtSi), e nella banda *Long Wave* quelli di arseniuro di gallio (GaAs), e mercurio-cadmio-tellurio (HgCdTe o MCT), alcuni dei quali abbiamo visto impiegati con successo anche in riflettografia. La presenza di bande spettrali ben definite (cosiddette finestre atmosferiche) è determinato dalla necessità di evitare gli intervalli dello spettro in cui è particolarmente alto l'assorbimento dell'aria dovuto al vapore acqueo e all'anidride carbonica, che non consentirebbe un sufficiente apporto di radiazione sul rivelatore, quale che sia la sua tipologia. Più limitate finestre atmosferiche sono



5. Pisa, Palazzo dei Cavalieri. Visibile, mosaico termografico e restituzione grafica delle strutture leggibili in termografia (da REDI 1982).

presenti nel vicino IR (*Very Short Wave*) – tra 1,5 e 1,8 o tra 1,9 e 2,4 micron – evitando i picchi di assorbimento dell’acqua a 1,4 e 1,9 micron circa.

È importante osservare che nella banda *Long Wave* è maggiore l’emissione di corpi a temperatura ambiente, a circa 300 K infatti il picco della planckiana è a 10 micron, mentre corpi molto più caldi – tra 600 e 900 K – hanno emis-

sione massima nella banda *Short Wave*. Di fatto comunque, data l'evoluzione della tecnologia, sia i recenti sistemi *Long* che quelli *Short Wave* hanno una ottima efficienza anche in ampi intervalli di temperatura, almeno per distanze inferiori a una decina di metri dalla superficie in esame, in cui trascurabile è l'assorbimento atmosferico, e per materiali edili, condizioni tipiche delle applicazioni archeometriche trattate.

Le immagini termiche, acquisite digitalmente e registrate su supporto magnetico, vengono in genere mosaicate su personal computer mediante programmi di fotocomposizione.

### *Cenni storici*

Impiegata fin dagli anni Sessanta in ambito industriale e militare, la termografia, o termovisione, viene applicata a beni di interesse storico-artistico negli anni Settanta e più diffusamente dall'inizio degli anni Ottanta, quando era ancora necessario fotografare lo schermo per registrare le immagini. Adoperata già da allora soprattutto per studiare strutture nascoste in edifici, come nel caso della facciata di Palazzo dei Cavalieri<sup>1</sup> (REDI 1982), in cui ha sede la Scuola Normale Superiore di Pisa, di cui è stato possibile recuperare in maniera non invasiva gran parte della costruzione medioevale, ampiamente sfruttata per la costruzione del palazzo attuale [fig.5]. E anche impiegata per studiare decoesioni in pareti dipinte, come nel caso del ciclo di affreschi di Piero della Francesca nella chiesa di San Francesco ad Arezzo<sup>2</sup>, e per valutare infiltrazioni d'acqua in edifici.

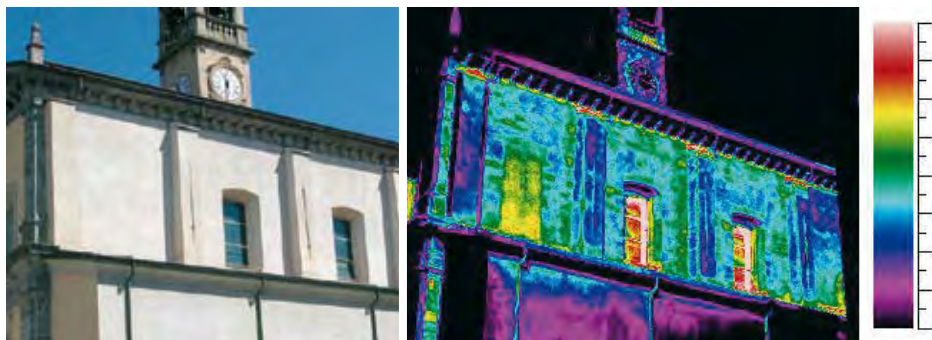
Un grande impulso riceve la tecnica dall'introduzione di rivelatori a stato solido, soprattutto grazie alle maggiori sensibilità offerte rispetto a quelli termici, a fronte però della necessità di sistemi di raffreddamento a gas (azoto liquido o argon), che limitavano le possibilità di utilizzo sul campo.

Nel corso degli anni Ottanta e Novanta si vanno precisando nuovi metodi per l'ispezione termovisiva, però poco applicabili in genere per

---

<sup>1</sup> Le pionieristiche analisi, rese ulteriormente complesse dall'assenza di personal computer, furono eseguite nel 1979 da Maurizio Seracini e collaboratori della Editech di Firenze.

<sup>2</sup> M. SERACINI, *Diagnostica artistica e architettonica: metodologie e metodiche*, in *Un progetto per Piero della Francesca. Indagini diagnostico-conoscitive per la conservazione della "Leggenda della Vera Croce" e della "Madonna del Parto"*, Firenze 1989, 212-217.



6. Oggiono (Lecco), Chiesa parrocchiale, parete sud.

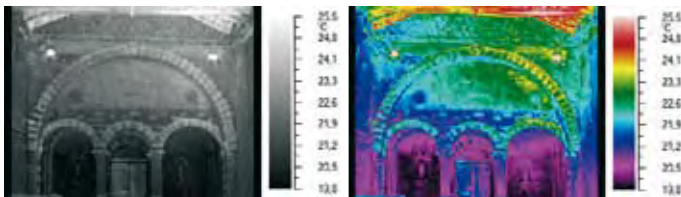
7. La parete sud in termografia. Per gentile concessione di Veronica Redaelli, Termolab, Oggiono.

indagini *in situ*, tra cui la termografia dinamica, che registra le immagini sia della fase di riscaldamento che di raffreddamento, la tomografia termica dinamica (*time resolved thermography*), sua variante, la termografia modulata (*lock-in thermography*), in cui il campione viene riscaldato con impulsi periodici, e la videotermografia impulsata (*pulse phase thermography*) (GRINZATO 1997). Anche in relazione all'evoluzione di questi metodi, vari sforzi dal punto di vista della ricerca sono stati compiuti nell'ultimo ventennio per cercare di dimensionare i difetti presenti in materiali industriali, archeologici o architettonici, con risultati talora interessanti.

Attualmente, l'impiego archeometrico più tipico riguarda l'esame di edifici, per valutare sia l'esistenza di strutture celate alla vista, talora unitamente all'impiego di analisi in profondità mediante radar (georadar), sia problemi in ordine alla conservazione dell'opera, dalla presenza di distacchi invisibili alla mappatura delle zone umide, di norma fornendo utili elementi per valutare se e come procedere nelle operazioni di restauro. Più raramente è adoperata in tale ambito per lo studio di difetti nella coibentazione e ponti termici.

### *Applicazioni*

L'indagine termografica applicata all'archeometria riguarda normalmente edifici, molto raramente sculture e altre opere. La termografia su superfici murarie consente di evidenziare, a partire dalle zone a differente temperatura e dalla conoscenza dei possibili processi di scambio termico, la presenza di strutture architettoniche e di tessiture murarie nascoste, di decoesioni e fenditure, così come zone interessate dalla presenza di umidità, oppure da fenomeni di dissipazione del calore dovuti a isolamenti inefficaci, a perdite in condotte, etc. Su sculture



8. Civate (Lecco), Chiesa di San Pietro. Controfacciata con l'affresco raffigurante un passo dell'Apocalisse.

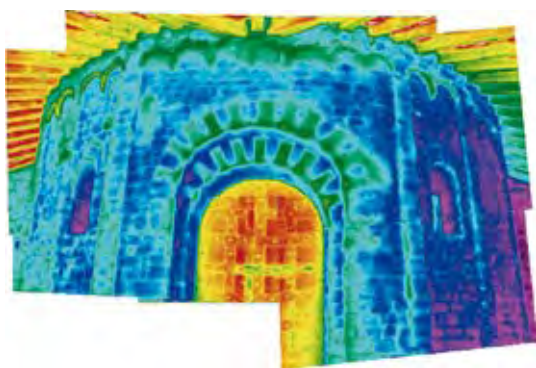
9. La controfacciata di cui alla figura precedente in termografia. Per gentile concessione di Veronica Redaelli, Termolab, Oggiono.

10. La medesima immagine termografica, cui sono assegnati colori per evidenziare meglio la mappa termica. Per gentile concessione di Veronica Redaelli, Termolab, Oggiono.

e altre opere d'arte la termografia, opportunamente configurata, può essere impiegata ad esempio per la segnalazione di crepe sotto la superficie visibile, per quanto sia più sensato eseguire quando possibile analisi radiografiche e tomografiche, che garantiscono una maggior precisione e maggior novero di informazioni. Recenti e raffinate applicazioni della IRT a sculture al fine di rilevarne crepe e disuniformità, come il *David* di Michelangelo, non hanno mostrato risultati di particolare rilievo, per non dire di quelle, del tutto ingiustificabili, eseguite su tavole lignee.

In genere adoperata in modalità riflessa, ossia collocando la termocamera di fronte alla superficie da analizzare, è talvolta opportuno utilizzarla in trasmissione, previa riscaldamento – naturale o artificiale – dell'altra faccia dell'oggetto in analisi, come nel caso di vetrate o pareti sottili (incannucciati, tamponamenti leggeri, ecc.).

Interessante, anche se raro, il suo impiego per conoscere l'entità dell'irraggiamento e del calore effettivamente assorbito dalle diverse parti di un manufatto esposto in museo, andando così a integrare le



11. Civate (Lecco), Chiesa di San Pietro, parete d'ingresso con l'affresco del *Cristo che consegna chiavi e libro a Pietro e Paolo*.

12. La parete d'ingresso di cui alla figura precedente in termografia. Per gentile concessione di Veronica Redaelli, Termolab, Oggiono.

misure microclimatiche dell'ambiente museale per valutarne le migliori condizioni espositive e conservative.

Per quanto riguarda l'uso della termografia per l'individuazione di distacchi sub-superficiali (cavità, tipicamente tra mattoni e intonaco) o tra i differenti strati di intonaco), strutture murarie (tamponamenti, ammorsamenti, tessitura muraria), cavità (vani chiusi, canne fumarie) o altri elementi (capochiave di catene in ferro, legni, ecc.) non riscontrabili dall'esame a vista, una termocamera è in grado di evidenziare le diverse risposte in temperatura causate da differenze di conducibilità e di capacità termiche tra i materiali posti all'interno della parete. Una sollecitazione termica (termografia attiva) è di solito opportuna per questo tipo di indagine, almeno quando la muratura è in condizioni di equilibrio termico con l'ambiente, trovandosi i suoi materiali costituenti alla medesima temperatura.



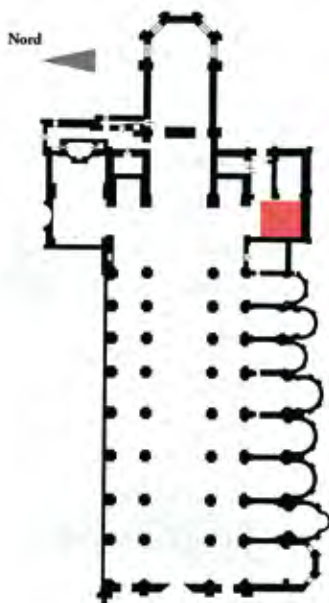
13. Ferrara, Palazzo di Renata di Francia. Parte della facciata vista dall'alto.

14. Particolare della facciata di cui alla figura precedente in termografia. Da LUDWIG, POLDI 1997.

Della termografia adoperata per scoprire, grazie alle discontinuità termiche superficiali, la presenza di elementi nascosti nella muratura, diamo alcuni esempi. Come quello, non infrequente, di tamponamenti nelle pareti, del tipo individuato sul lato sud della chiesa parrocchiale di Oggiono [fig.6], in cui solo la termografia [fig.7] – eseguita in pieno giorno sfruttando il riscaldamento solare diretto – mostra che la prima finestra verso la facciata è stata chiusa e coperta dall'intonaco, come chiarisce la sua maggiore temperatura rispetto alle zone circostanti.

Analogamente, al di sotto dell'affresco che ritrae una scena dell'Apocalisse, nella controfacciata di una tra le più importanti e meglio conservate chiese del romanico lombardo, San Pietro in Civate [fig.8],



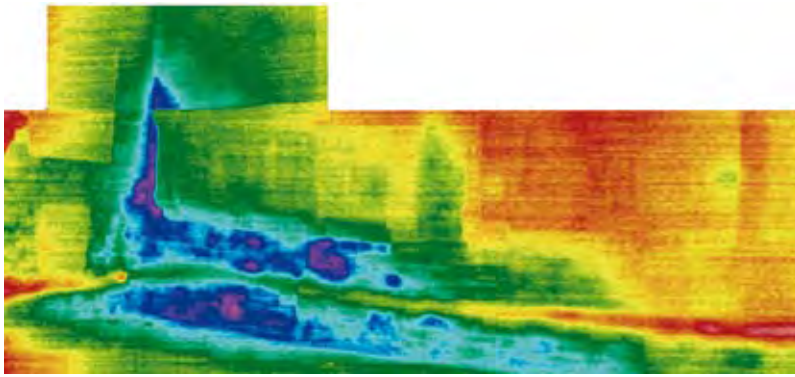


15. Milano, Chiesa di San Marco. Particolare del transetto sud, spigolo sud-ovest.

16. Milano, Chiesa di San Marco. Pianta con evidenziata in rosso la zona esaminata.

si nota l'occultamento di due aperture circolari (più fredde) del tipo di quelle ancora visibili nella parte alta, presso l'imposta del tetto. In tal caso la termografia [fig.9-10], realizzata in seguito a un opportuno lieve riscaldamento dell'aula mediante termoconvettore, permette di decifrare con sufficiente chiarezza i corsi delle pietre sotto l'intonaco, completamente invisibili a occhio nudo, tanto da riconoscere l'alternanza di pietre (tufacee e granitiche) che costituiscono le ghiera degli archi, anche dove questi siano ricoperti da stucchi decorati. Si noti che, come di consueto, la versione in bianco e nero [fig.9] mette in maggiore evidenza le strutture nascoste, ma non chiarisce la distribuzione delle temperature, come invece l'immagine colorata [fig.10]. Analoghi ragionamenti valgono per la facciata [fig.11], sopra l'ingresso convesso, che mostra alla sommità della parete [fig.12] archetti ciechi di pietra tufacea, poi coperti, a continuazione di quelli visibili ai lati. Non sappiamo se gli architetti prevedessero – fin dalla costruzione della struttura muraria – di affrescare le pareti, secondo la prassi, ma avevano comunque terminato la muratura della chiesa con tutti gli elementi decorativi del caso, tra i quali la presenza di pietre di diverso tipo, non giustificabile se non in minima misura con ragioni statiche.

Quanto all'individuazione di elementi metallici all'interno della muratura, un esempio è offerto dal Palazzo di Renata di Francia a Ferrara [fig. 13], le cui riprese termografiche, effettuate di notte tra le ore ventuno e l'una, sfruttano gli effetti del riscaldamento solare, tanto che al piano terreno la muratura risulta più calda perché maggiormente



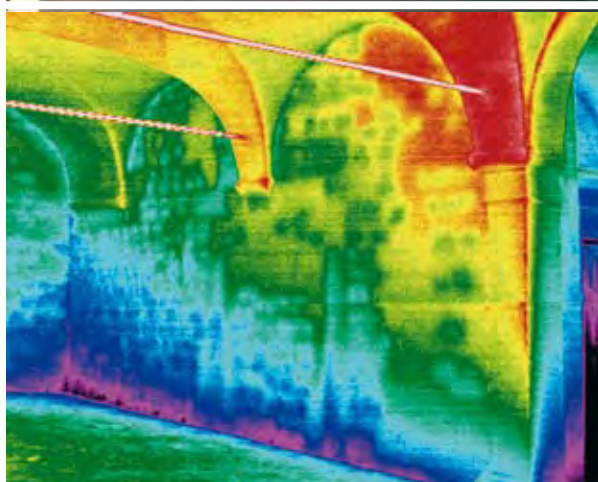
17. Particolare di cui alla figura 15 in termografia.

influenzata dalla riemissione terrestre da parte dell'asfalto stradale. È qui leggibile [fig. 14] la presenza di capochiave (segmenti rossi ai lati del portone) applicati prima del rifacimento della facciata per tenere coesa la muratura. Le macchie dell'intonaco non corrispondono a effetti termici del colore, che pure nel caso degli affreschi di Civate – e qui a maggior ragione essendo la muratura di colorazione omogenea – non sono rilevabili, bensì a distacchi e disuniformità all'interno dell'intonaco (LUDWIG, POLDI 1997).

È chiaro quindi come la termografia, per quanto più legata allo studio di alcuni aspetti conservativi, offra così adoperata la possibilità di trarre informazioni sui metodi costruttivi e di carattere storico, circa la genesi dell'edificio.

Nel caso ci si occupi della ricerca di zone umide – sia dovute a fenomeni di infiltrazione o risalita capillare che di condensazione – la termografia consente di individuare tali zone come più fredde di quelle asciutte in condizioni ambientali che favoriscono l'evaporazione dell'acqua contenuta nelle murature (umidità relativa dell'aria nell'ambiente circostante inferiore all'80%, temperatura superiore allo zero Celsius), e può addirittura consentire, se sono noti i coefficienti degli scambi termici superficiali (convezione, conduzione e irraggiamento), una stima quantitativa del flusso evaporativo.

L'individuazione delle zone umide è possibile grazie all'ingente calore ceduto dall'acqua nella transizione dalla fase liquida a quella di vapore (il calore latente di evaporazione è di 540 calorie per ogni grammo di acqua evaporata). L'energia associata a tale passaggio di stato è infatti sufficientemente elevata, se paragonata agli altri processi di scambio energetico che possono interessare naturalmente una superficie muraria non esposta ai raggi diretti del sole, da essere di norma rilevabile mediante termografia. Questo tipo di indagine non necessita dell'impiego di sorgenti termiche – è detta quindi termogra-



18. Porticato di una villa sul lago di Garda.

19. Particolare di cui alla figura precedente in termografia. Per gentile concessione di Veronica Redaelli, Termolab, Oggiono.

fia passiva – e permette, grazie alla conoscenza del flusso evaporativo, responsabile del deposito di sali alla superficie, di stimare l'entità del degrado corrispondente (efflorescenze, subflorescenze, ecc.) (MILAZZO e ALTRI 1999). Applicazioni del metodo permettono la verifica della presenza di umidità su superfici dipinte prima, durante e al termine di interventi di restauro e consolidamento (LUDWIG, POLDI 1999; POLDI, VILLA 2005, 146-155).

Di particolare interesse per la salvaguardia di superfici affrescate è la verifica che non sussistano processi di condensa dell'acqua sulla parete, dal momento che questa, reagendo con anidride carbonica e materiali della pittura, può causare alterazioni cromatiche e innescare fenomeni

di inversione della carbonatazione, con grave pericolo per la tenuta della pittura, come nel caso della *Camera Picta* di Andrea Mantegna a Mantova (POLDI, VILLA 2005, 156-163).

Esempi di umidità da risalita sono presentati nelle [fig.17, 19], in cui le zone umide, con processi evaporativi in atto, sono individuabili per la caratteristica distribuzione delle zone più fredde a contatto col suolo. Nella chiesa di San Marco a Milano, un tempo prossima a un naviglio e ancora interessata da fenomeni di risalita capillare e, in misura minore, di infiltrazione e condensa, tanto da compromettere gravemente la leggibilità del ciclo di affreschi di Giovan Paolo Lomazzo nella prima cappella a destra, la termografia si riferisce al transetto sud [fig.15-16]. Oggi contenuta dai recenti lavori di isolamento del lato sud dell'edificio, l'umidità appare ancora evidente nello spigolo sud-ovest del transetto [fig.17], dove risultano in verde e azzurro le zone più fredde, di cui in quelle viola-azzurre – a 15,5 °C, due gradi in meno rispetto a quelle colorate in rosso – è maggiore l'evaporazione. Non tutte le zone di colore verde indicano qui la presenza di risalita, infatti nei sarcofagi in pietra le zone più fredde si riferiscono a un inferiore contributo dell'irraggiamento ambientale, indicando come la lettura di queste analisi sia tutt'altro che immediata.

I danni dovuti all'evaporazione e alla deposizione di sali sono evidenti in questo caso anche per l'alterazione cromatica subita dall'intonaco. Alterazioni cromatiche delle superfici dovute alla presenza di umidità per lunghi periodi non sono comunque necessariamente spie del permanere dell'umidità, potendo riferirsi a fenomeni pregressi e non più in atto (LUDWIG 2002, 297-298), di fronte a tali dubbi una verifica termografica è senz'altro opportuna.

Un esempio di simultanea individuazione di umidità e di elementi non visibili all'occhio è illustrato in [fig.19]. Il fronte della risalita capillare di acqua è superiore di due metri rispetto al suolo e più elevato, come usuale, in corrispondenza dello spigolo del portico. I danni sono evidenti come alterazioni cromatiche (aree più scure) e decoesioni della pittura, anche a vista [fig.18]. Nonostante sia una termografia passiva, i gradienti sono sufficienti all'individuazione di strutture nascoste sotto l'intonaco: sia della tessitura muraria non sempre regolare, presumibilmente in conci di pietra, sia di una porta architravata, poi tamponata con materiale simile, dagli stipiti forse in pietra. Senz'altro precedente alle volte, dal momento che il peduccio tra prima e seconda campata va a sovrapporsi ad essa.

Nel caso ci si trovi a operare in condizioni non ottimali per lo studio della presenza di acqua in murature, ossia quando la temperatura

ambientale è di poco inferiore allo zero celsius ( $T < 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) e l'acqua presente nei pori superficiali della muratura è ghiacciata o in fase di congelamento, è possibile che le zone interessate dalle infiltrazioni appaiano in termografia più calde di quelle asciutte. Nel caso di temperature decisamente inferiori allo zero, l'impiego della termografia attiva permette in genere l'individuazione della presenza di acqua.

Le campagne di rilievo termografico per lo studio dell'umidità vengono di norma effettuate congiuntamente con le misure della temperatura ambientale e dell'umidità relativa dell'aria, al fine di verificare la sussistenza delle condizioni che consentono il fenomeno dell'evaporazione da parte delle pareti o della condensazione di acqua alla superficie o nei pori di questa.

In conclusione, è bene sottolineare che la tecnica termografica, oltre alla assoluta non invasività, presenta il non irrilevante vantaggio di poter fornire una mappatura completa e non a campione della muratura o dell'edificio indagato, mentre tradizionalmente la valutazione degli scambi di acqua tra muratura e ambiente viene ottenuta attraverso la misura di umidità relativa e temperatura a livello ambientale e superficiale. Metodo, quest'ultimo, che consente solo rilievi puntuali, nelle zone ove sono collocate le sonde. L'indagine termografica può rappresentare rispetto a questo un metodo integrativo per l'individuazione di zone con processi di evaporazione in atto, permettendo di estendere ad ampie superfici le misure locali ottenute dalle sonde e di conoscere con precisione le temperature delle isoterme superficiali della parete.

### *Riferimenti bibliografici*

- F. REDI, *Analisi termografica e lettura archeologica: l'esempio del Palazzo dei Cavalieri in Pisa*, in «Ricerche Storiche», XII, 1982.
- F. PETRUCCI, *Tecnologie fisiche per le opere d'arte: la diagnostica per immagini*, in «Il Nuovo Saggiatore», 6, 1991, 45-70.
- X.P.V. MALDAGUE, *Nondestructive evaluation of materials by infrared thermography*, Berlin 1993.
- E. GRINZATO, *Stato dell'arte sulle tecniche termografiche per il controllo non distruttivo e principali applicazioni*, in *Conferenza nazionale sulle prove non distruttive-Monitoraggio diagnostica*, Padova 1997, 130-152.
- N. LUDWIG, *Tecniche termografiche per la diagnostica sull'edilizia storica*, in A. CASTELLANO, M. MARTINI, E. SIBILIA (a cura di), *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Milano 2002, 289-313.

- N. LUDWIG, G. POLDI, *Nota sull'indagine termografica sulla facciata del palazzo*, in L. OLIVATO (a cura di), *Il palazzo di Renata di Francia*, Ferrara 1997, 133-136.
- N. LUDWIG, G. POLDI, *Le indagini termografiche: diagnostica di umidità superficiale su tre episodi del ciclo affrescato*, in L. MATTIOLI ROSSI (a cura di), Vincenzo Foppa. *La Cappella Portinari*, Milano 1999, 155-157.
- M. MILAZZO, N. LUDWIG, G. POLDI, *Moisture detection in walls through dynamic measurement of temperature*, in *Proceedings of Art'99: 6th International Conference of Non Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Roma 1999.
- E. ROSINA, *La percezione oltre l'apparenza, l'architettura all'infrarosso*, Firenze 2004.
- N. LUDWIG, *Thermographic testing on historic building*, in M. MARTINI, M. MILAZZO, M. PIACENTINI (a cura di), *Physics Methods in Archaeometry. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"* (Varenna 17- 23 giugno 2003), Amsterdam 2004, 461-470.
- G. POLDI, G.C.F. VILLA, *Analisi non invasive per le opere d'arte. Casi esemplari e repertorio iconografico*, Milano 2005, 26-30, 145-166.

## 1.9 Altre tecniche per immagine

---

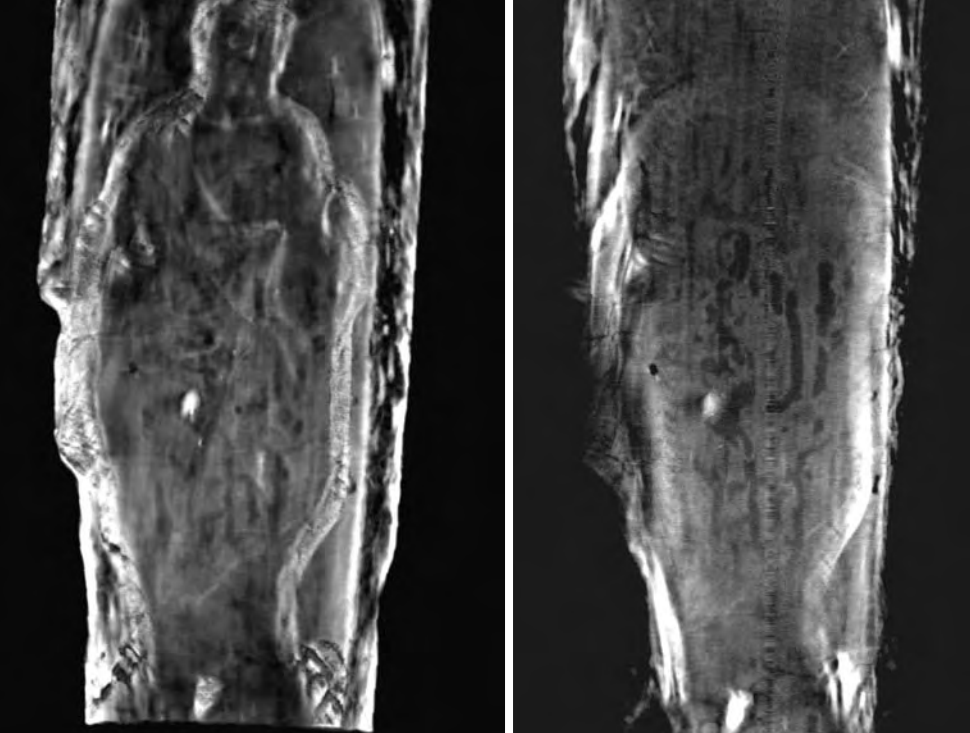
### *Tomografia computerizzata*

La tomografia computerizzata (CT) o tomografia assiale computerizzata (TAC) consiste nell'acquisire digitalmente un alto numero di immagini radiografiche dell'oggetto da diverse angolazioni. In tal modo, grazie alle diverse radiopacità dei suoi materiali costituenti e mediante l'ausilio di specifici algoritmi e software, diventa possibile ottenere la struttura dell'opera in tre dimensioni (3D) e procedere a uno studio per piani (sezioni) definiti, sezionando virtualmente l'opera lungo il piano di maggiore interesse per studiarne le caratteristiche del supporto.

Si tratta, come per la radiografia, di una metodologia di analisi di tipo non invasivo, che diversamente da questa, però, richiede un numero di esposizioni enormemente maggiore (anche un migliaio), con consistente incremento della quantità di radiazione adoperata.

Particolarmente efficace nel caso di sculture e altri oggetti fortemente tridimensionali, in cui può essere importante per studiare questioni conservative piuttosto che aspetti della tecnica esecutiva, la CT permette la conoscenza dell'esatta collocazione di alcuni elementi interni e la valutazione di problemi strutturali dovuti a tensioni o mancate adesioni tra questi che rischierebbero di compromettere la stessa esistenza dell'opera.

Nata per la diagnostica medica e diffusa a livello ospedaliero almeno negli ultimi tre decenni, solo recentemente si sono sviluppate strumentazioni portatili per la tomografia computerizzata adatte a opere di interesse storico-artistico, in grado di ottenere alte risoluzioni, fino a  $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}$  (trattandosi di elementi di volume e non di superficie, il pixel viene in questo caso denominato voxel). La messa a punto di sistemi portatili supera gli svantaggi della TAC ospedaliera, essenzialmente il peso e l'ingombro, il costo, l'infrastruttura e la risoluzione. Quanto infatti a quest'ultima, benché siano stati negli ultimi anni pubblicati importanti risultati nello studio di mummie e altri oggetti archeologici,



1. Gentile da Fabriano, *Figura di santo*, Bologna, Pinacoteca Nazionale. Ricostruzione in tomografia computerizzata del recto. Per gentile concessione di Franco Casali, Università di Bologna, e della Pinacoteca Nazionale di Bologna.
2. Tomografia computerizzata del verso dell'opera precedente. Per gentile concessione di Franco Casali, Università di Bologna, e della Pinacoteca Nazionale di Bologna.

in rari casi di tavole dipinte, la risoluzione spaziale tipica degli scanner CT medicali rimane troppo bassa (inferiore a  $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m} \times 1\text{mm}$ ) per avere precise indicazioni sulla microstruttura.

Nel caso di opere policrome, l'applicazione è sostanzialmente limitata ai dipinti su tavola o a sculture e rilievi dipinti, e in generale a oggetti il cui supporto possa richiedere un esame attento della struttura. Il vantaggio della tomografia computerizzata rispetto alla radiografia nell'impiego su tavole risiede nella possibilità di seguire il percorso delle lesioni interne o le direzioni di elementi di rinforzo quali chiodi, grappe metalliche e spine lignee. Non solo: un'analisi ad alta risoluzione permette di leggere e valutare i sollevamenti della pellicola pittorica in sezione, non dall'esterno come possibile con le tecniche di misura della forma, e di correlare i dati con le anomalie del supporto, come recentemente provato dall'OPD di Firenze per il cosiddetto *Ritratto Trivulzio* di Antonello da Messina.

Nel caso della tavoletta (20x7 cm) raffigurante un *Santo* attribuita a Gentile da Fabriano e conservata presso la Pinacoteca Nazionale di Bologna, le radiografie, su lastra e digitale (quest'ultima eseguita con dose di radiazione un centinaio di volte inferiore alla prima), non sono

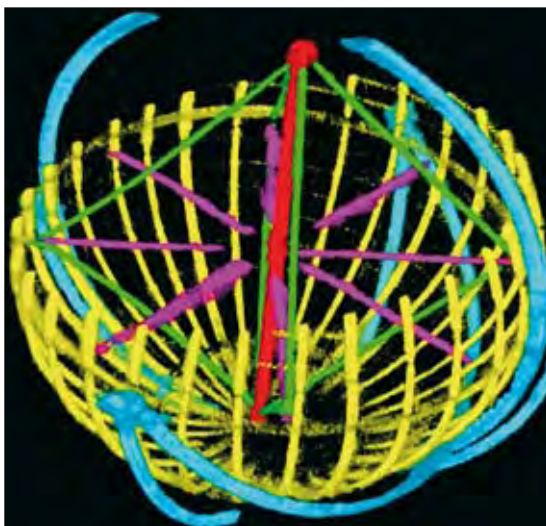
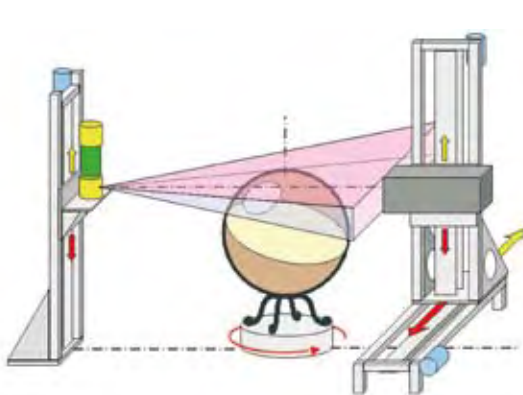




3. Tomografia computerizzata del verso dell'opera precedente con indicate le gallerie dei tarli come riconosciute dallo studio delle sezioni CT longitudinali. Per gentile concessione di Franco Casali, Università di Bologna, e della Pinacoteca Nazionale di Bologna.

state in grado di precisare l'estensione delle gallerie dei tarli, al contrario della tomografia computerizzata, che nella ricostruzione 3D [fig.1] ne mostra chiaramente l'esistenza e che, studiata sezione per sezione, ne permette lo sviluppo spaziale [fig.2] chiarendone la complessa struttura [fig.3].

Esempio di applicazione a un'opera dipinta di tipo inconsueto è lo studio tomografico – sempre realizzato dalla equipe del Dipartimento di Fisica dell'Università di Bologna – del cosiddetto *Globo Danti*, realizzato intorno al 1570 e conservato in Palazzo Vecchio a Firenze [fig.4]. Fra Egnazio Danti, il progettista, ne scrive al conte Polidoro Caffrelli: “è tutta armata dentro di ferri, perché sì gran globo non se reggeria da par se”, e ancora “il quale è fatto con invenzion nuova talmente, che con un sol dito si gran macchina se muove per tutti i versi”. La necessità di un monitoraggio che prevenisse il rischio di cedimenti strutturali e che fosse assolutamente non invasivo, senza prevedere la pratica di un foro per realizzare esami endoscopici, è stata assecondata costruendo in loco il sistema tomografico più adatto [fig.5], costituito da un tubo X con movimentazione verticale e cono di emissione a striscia, striscia campita, dalla parte opposta dell'opera, dal sistema di rivelazione con due gradi di libertà (XZ); terminata ogni scansione, il globo veniva fatto ruotare per consentire l'analisi di un altro 'piano'. Per una migliore lettura dei risultati delle analisi CT presentiamo le immagini opportunamente colorate [fig.6-7] in modo da facilitare la disamina della “invenzion nuova”: un perno verticale (in rosso) costituisce l'asse di un ottaedro (in verde) che vincola i poli e la circonferenza equatoriale



4. Egnazio Danti, *Globo*, Firenze, Palazzo Vecchio.
5. Schema del sistema tomografico a scansione adoperato in situ per il *Globo Danti*.
6. Ricostruzione 3D in tomografia computerizzata con elementi colorati per favorire la lettura. Per gentile concessione di Franco Casali, Università di Bologna, e del Museo di Palazzo Vecchio.
7. Ricostruzione 3D in tomografia computerizzata esplosa. Per gentile concessione di Franco Casali, Università di Bologna, e del Museo di Palazzo Vecchio.

della sfera, equatore a sua volta connesso al centro da otto raggi. I trenta meridiani (in giallo) risultano separati di 12 gradi e il globo assume una forma di un geoide, come il nostro pianeta, schiacciato di circa 10 cm lungo l'asse verticale. Importante notare che non tutti i meridiani sono ancorati al polo nord, circa la metà di essi ne restano svincolati, forse per evitare sovraccarichi. La struttura portante è realizzata unicamente con ferro, nota la densità di questo e ricavando il volume dalle misure tomografiche è stato possibile stimare un peso complessivo di 608 kg, di cui 350 riferibili alla sola parte interna.

## Riferimenti bibliografici

- R. CESAREO, *Tomografia X e gamma per lo studio di manufatti artistici*, in A. CASTELLANO, M. MARTINI, E. SIBILIA (a cura di), *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Milano 2002, 185-204.
- F. CASALI, A. PASINI, M. BETTUZZI, G. CHIARI, D. CARSON, *A new digital Radiography and Computed Tomography system: preliminary tests on objects of artistic interest*, in *Proceedings of 8th International Conference On Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics And Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce 2005.
- F. CASALI, *X-Ray Digital Radiography and Computed Tomography for Cultural Heritage*, in *New technologies and their applications to culture heritage preservation and enhancement* (Budapest, 16 dicembre 2005), Budapest 2005.

## Metodologie ottiche per la misurazione della forma

Sotto il nome di metodologie ottiche per la misurazione della forma si annoverano diverse tecniche in grado di restituire, con precisione e caratteristiche variabili a seconda del metodo scelto, la configurazione bi- e tridimensionale della superficie dell'oggetto in esame, reperto archeologico, scultura, graffito, dipinto, architettura, ecc. Meno importanti delle altre analisi qui trattate per fornire informazioni sulla tecnica esecutiva, queste metodologie possono però essere anche per i dipinti di grande interesse nell'ambito della conservazione, permettendo di monitorare quantitativamente, ossia di misurare, le deformazioni dei supporti nel tempo così come lo stato e il procedere del degrado superficiale (rugosità, sollevamenti, ecc.), contribuendo a valutare necessità o efficacia di interventi di restauro.

I dati raccolti assumono particolare interesse se correlati con misure di microclima e, per beni mobili, con uno studio delle opere prima, durante e dopo trasporti in occasione di mostre o restauri. Più limitatamente, consentono di registrare informazioni circa la tecnica esecutiva che spesso le analisi in luce radente non riescono a documentare adeguatamente, ad esempio in merito alla lisciatura della preparazione e all'eventuale uso di raschietti, agli spessori delle campiture, alla presenza di incisioni dirette o indirette, alle cosiddette giornate di lavoro in affreschi.

Mutate per la gran parte dalla metrologia industriale, le tecniche che studiano la forma sono del tutto non invasive e telemetriche, non

prevedendo infatti il contatto con l'opera in fase di misura. Parametri fondamentali sono il volume di misura, ossia la porzione di spazio effettivamente misurabile, e la risoluzione spaziale dei punti del modello 3D ottenuto con la misura.

Possono essere suddivise in attive, che richiedono l'illuminazione dell'oggetto da misurare (e alcune l'esecuzione in ambienti bui, per evitare interferenze), e passive, in grado di sfruttare l'illuminazione ambientale.

Tra quelle attive, alcune sfruttano la proprietà di coerenza della luce laser, in modo da ottenere alte risoluzioni nella misura (tecniche come queste sono anche definibili come microprofilometrie), come l'**olografia** (interferometria olografica, si effettua su pellicole o lastre speciali), l'**interferometria a speckle** (*Electronic Speckle Pattern Interferometry*, ESPI, versione digitale dell'olografia) e l'**olografia conoscopica**. Si tratta in realtà per le prime due – oltretutto estremamente sensibili alle vibrazioni – di metodologie più adatte alla misura di microdeformazioni (fino a decine di micron con risoluzioni del centesimo di micron) che non della forma. Mentre l'olografia conoscopica permette lo studio della forma di un'ampia classe di oggetti di piccole dimensioni (per solito non maggiori di 30x30x1 cm), o di oggetti piani con incisioni anche finissime (risoluzione di pochi micron su qualche millimetro).

Altre tecniche, pure attive, si basano sulla proiezione di luce non coerente in diversi modi: è il caso della proiezione in luce strutturata, nelle varianti della **topografia a proiezione di linee**, in cui si proietta un reticolo sul campione e se ne registrano le distorsioni dovute alle ondulazioni della superficie, e della **profilometria laser a scansione**, basata sul principio della triangolazione ottica rispetto alla riga laser proiettata. Classificabile come coerente o incoerente, a seconda del metodo, è la **scansione laser a tempo di volo** (*Time Of Flight*, TOF), realizzata con sistema simile al radar che impiega al posto del suono una sorgente laser di luce pulsata.

La topografia a proiezione di linee – con la quale sono stati studiati dipinti su tavola e tela, con risoluzioni variabili a seconda della necessità, e iscrizioni su tavola e su parete (FONTANA e ALTRI 2002, 256-263; GUIDI e ALTRI 2004) – fornisce risoluzioni in quota buone, dell'ordine dei decimi di millimetro, solo però su superfici continue, mentre la profilometria laser a scansione, la cui risoluzione è dell'ordine dei 50 micron, è particolarmente adatta per lo studio di oggetti come elementi architettonici e sculture, pure talora studiati – ma con minor successo – in fotogrammetria. La TOF è adoperabile anche a grande distanza (30 metri) per la ricostruzione di strutture architettoniche complesse con migliore risoluzione (1 cm, in quota) della tecnica fotogrammetrica.

La **fotogrammetria** è la più nota tra le tecniche di dimensionamento e restituzione 3D passive. Usata nel rilievo in architettura – e ai nostri scopi per superfici dipinte dalla forma complessa: si pensi ad affreschi su pareti curve, colonne o catini absidali, ecc. – consiste nella ripresa fotografica da diverse angolazioni dell'oggetto, munito di opportuni *marker* che costituiscono i punti di riferimento, così da poterne ricostruire la struttura tridimensionale. La sua risoluzione può essere buona, ma difficile l'accurata ricostruzione di superfici morfologicamente complesse (come colonne tortili, rilievi, sculture, ecc.) a motivo dei radi punti di campionamento.

Specifici problemi strutturali e conservativi suggeriscono talora l'impiego congiunto di più tecniche di rilievo, in modo da ottenere informazioni complementari studiando a risoluzioni diverse il totale dell'opera e alcuni particolari significativi.

#### *Riferimenti bibliografici*

- S. AMADESI, A. D'ALTORIO, D. PAOLETTI, *Sandwich holography for painting diagnostics*, in «Applied Optics», 21, 1982, 1889-1890.
- D. PAOLETTI, G. SCHIRRIPIA SPAGNOLO, *Automated digital speckle pattern interferometry contouring in artwork surface inspection*, in «Optical Engineering», 32, 1993, 1348-1353.
- D. BERTANI, M. CETICA, M. MELOZZI, L. PEZZATI, *High-resolution optical topography applied to ancient painting diagnostics*, in «Optical Engineering», 34, 1995, 1219-1225.
- R. FONTANA, E. PAMPALONI, L. PEZZATI, *Tecniche ottiche per misurare la forma*, in A. CASTELLANO, M. MARTINI, E. SIBILIA (a cura di), *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Milano 2002, 251-270.
- G. GUIDI, C. ATZENI, M. SERACINI, S. LAZZARI, *Painting survey by 3D optical scanning: the case of 'Adoration of the Magi' by Leonardo da Vinci*, in «Studies in Conservation», 49, 2004, 1-12.

#### ***Tecniche di imaging multispettrale***

Si definiscono tecniche di imaging multispettrale le metodologie che consentono l'esame di un'opera attraverso immagini riprese in diversi intervalli di lunghezze d'onda, col medesimo strumento o mediante l'uso di apparecchi diversi. Se per certi versi anche una riflettografia, una fotografia a colori e una radiografia del medesimo dipinto costitui-

scono un insieme di immagini multispettrali dell'opera, per imaging multispettrale si intende una serie di riprese effettuate in intervalli spettrali piuttosto stretti (ogni 40 nm o 20 nm ad esempio) con l'impiego di filtri passabanda. Si possono avere quindi metodi di imaging multispettrale nell'IR, nel visibile, nell'UV e, per quanto di fatto non se ne tratti in questi termini in letteratura, anche nelle regioni dei raggi X (radiografie del medesimo oggetto riprese a energie diverse). Dei singoli metodi, che in genere adoperano sistemi a scansione, si è dato conto nei capitoli dedicati alle relative tecniche diagnostiche – la fluorescenza UV, la riflettografia e le riprese nel visibile (fotografia) a diverse lunghezze d'onda. Il vantaggio d'impiego di simili metodiche è legato alla quantità di informazioni su materiali e condizioni conservative che possono essere ottenute e archiviate, alcune delle quali – come indicato nel successivo capitolo sulla spettrometria in riflettanza nell'UV, nel visibile e nell'IR – possono venire estratte da punti (virtualmente da ogni singolo punto/pixel) o aree selezionate della superficie pittorica, portando al riconoscimento dei pigmenti impiegati. A fronte delle enormi potenzialità, il loro impiego appare limitato a pochi casi di particolare interesse: poiché la singola immagine, essendo ripresa in banda stretta, non è in genere di particolare valore mentre lo sono le informazioni estraibili dalla sequenza di immagini, serve l'acquisizione di un numero cospicuo di immagini e quindi di dati, con file grandi, di difficile archiviazione e gestione, che per diventare fruibili al meglio richiederebbero interfacce e possibilità di esplorazione raramente realizzate, tanto che la navigazione spesso rimane preclusa ai conservatori, e le informazioni tratte assai inferiori rispetto a quelle estraibili. Viceversa, da un lato per molte opere moli simili di dati risultano talora ridondanti – se non le analisi multispettrali nel visibile utili alla fedele archiviazione fotografica (ed eventualmente colorimetrica) dell'opera – dall'altro migliori informazioni sui materiali, quantitativamente più precise o riproducibili – come quelle spettrometriche – si ottengono di norma dall'impiego di metodologie di analisi puntuali, non di immagine.

#### *Riferimenti bibliografici*

- A. ALDROVANDI, D. BERTANI, M. CETICA, M. MATTEINI, M. MOLES, P. POGGI, P. TIANO, *Multispectral image processing of paintings*, in «Studies in Conservation», 33, 1988, 154-164.

- A. CASINI, F. LOTTI, M. PICOLLO, L. STEFANI, E. BUZZEGOLI, *Image spectroscopy mapping technique for non-invasive analysis of paintings*, in «Studies in Conservation», 44, 1999, 38-44.
- M. CETICA, L. MARRAS, M. MATERAZZI, P. POGGI, *Tecniche di imaging multi-spettrale*, in A. CASTELLANO, M. MARTINI, E. SIBILIA (a cura di), *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Milano 2002, 205-226.
- F. PETRUCCI, *Spettroscopia per immagini per la diagnostica di opere d'arte contemporanea*, in A. CASTELLANO, M. MARTINI, E. SIBILIA (a cura di), *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Milano 2002, 271-288.





## 2.1 Fluorescenza X caratteristica

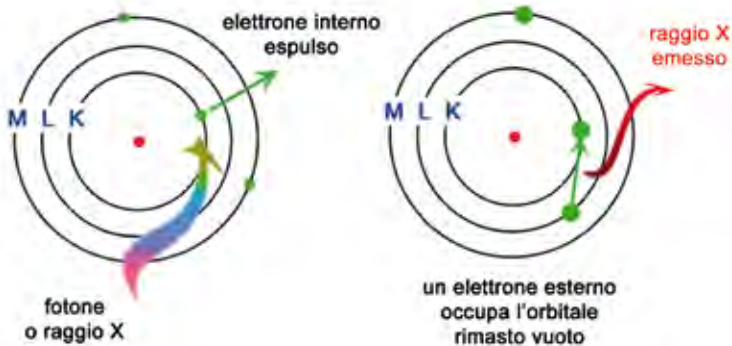
L'analisi in fluorescenza X caratteristica in dispersione di energia, comunemente detta EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) o più semplicemente XRF, è una analisi elementare di tipo non invasivo, che permette in genere di identificare gli elementi chimici di numero atomico superiore all'alluminio presenti nei materiali analizzati. Nel caso di applicazione in situ a dipinti l'analisi XRF dà informazioni fino alla preparazione, permettendo in molti casi di dedurre quali siano i pigmenti impiegati.

### *Principi fisici e metodo*

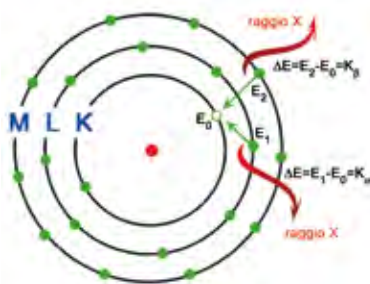
Le analisi in fluorescenza X caratteristica (XRF) possono essere raggruppate in due classi: le analisi in dispersione di energia (EDXRF, anche talora denominate EDX o EDS), in cui si legge l'energia della radiazione di fluorescenza emessa, e le analisi in dispersione di lunghezza d'onda (*Wave Dispersive X-Ray Fluorescence*, WDXRF), in cui se ne determina la lunghezza d'onda. Essendo queste ultime necessariamente invasive, operando su piccoli campioni, ci occupiamo qui unicamente delle prime.

Nella forma più semplice l'analisi EDXRF è completamente non invasiva, non richiede alcuna preparazione del campione, e può essere facilmente eseguita mediante strumentazione portatile, rendendola così particolarmente adatta ad applicazioni nel campo dei beni di interesse storico-culturale.

La tecnica si basa sugli effetti dell'interazione dei raggi X con la materia. Quando un fascio di raggi X proveniente da un tubo X o da un radioisotopo colpisce la zona oggetto dell'analisi, i raggi X possono essere o assorbiti dall'atomo o diffusi attraverso la materia. Il processo nel quale un fotone X – tipicamente di energia compresa tra qualche KeV e qualche decina di KeV – è assorbito dall'atomo con trasferimento di tutta la sua energia a un elettrone delle orbite (ovvero livelli energetici) più interne è detto effetto fotoelettrico. Tale elettrone viene espulso dalla sua orbita lasciando l'atomo



1. Schematizzazione del processo fotoelettrico in un atomo.

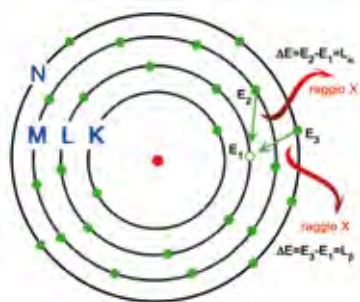


2. La diseccitazione e l'emissione di radiazione X caratteristica in un atomo: produzione di righe K.

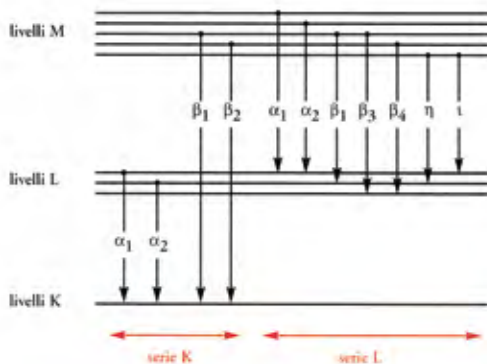
in uno stato eccitato, quindi instabile. Il successivo automatico e pressoché immediato processo di diseccitazione, mirante a rendere l'atomo nuovamente stabile, consiste nel rimpiazzo dell'elettrone perduto con uno proveniente da orbite superiori (salto elettronico o transizione elettronica), più esterne, ed è accompagnato dall'emissione di raggi X che vengono detti raggi X di fluorescenza [fig.1].

Gli elettroni estratti sfuggono all'atomo e rimangono in genere all'interno del materiale, ricombinandosi eventualmente con gli atomi presenti.

Le orbite dell'atomo assumono in spettrometria X i nomi di livelli energetici K (la più interna, che presenta gli elettroni più strettamente legati al nucleo), L, M, N, O. Nella maggior parte dei casi di nostro interesse le transizioni elettroniche riguardano gli strati K e L. A seconda del livello energetico da cui l'elettrone viene espulso avremo pertanto emissioni di fluorescenza – dette anche righe – della serie K (righe K) o della serie L (righe L). L'energia di fluorescenza è la differenza tra le due energie di legame degli elettroni dei rispettivi livelli coinvolti, come mostrato nelle figure 2, 3 e 4. In particolare, un salto



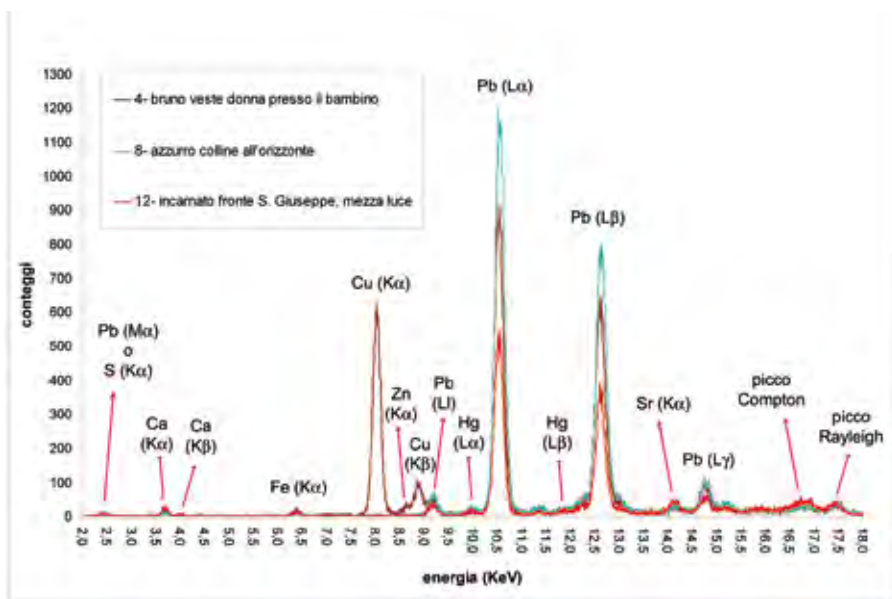
3. La diseccitazione e l'emissione di radiazione X caratteristica in un atomo: produzione di righe L.



4. Schema in livelli energetici, semplificato, delle transizioni elettroniche e loro sigle.

elettronico da un livello L a un livello K è definito riga  $K_{\alpha}$  mentre un salto da un livello M a un livello K è detto riga  $K_{\beta}$  [fig.2]. Un salto dal livello M a L è definito riga  $L_{\alpha}$ , uno da N a L riga  $L_{\beta}$  [fig.3]. Uno schema a livelli energetici con indicate le principali diseccitazioni K e L per un atomo è presentato in [fig.4], si nota come ciascun livello, salvo il K, sia in realtà costituito da più sottolivelli di energie prossime, e quindi la classificazione delle righe sia ulteriormente complessa, con notazione che prevede talora l'indicazione di pedici numerici (1, 2, ...) o alfabetici a seconda del sottolivello coinvolto, mentre alcune transizioni risultano proibite. Poiché gli elementi chimici di basso numero atomico non possiedono livelli M (né conseguentemente N), non possono aversi per essi che righe K ( $K_{\alpha}$ ). Come caso limite, idrogeno ed elio, i primi due elementi della tavola periodica, non presentano alcuna emissione di fluorescenza.

I dati raccolti con le analisi XRF vengono riportati in grafici che rappresentino in ordinata l'intensità della fluorescenza misurata, indice della quantità di fotoni raccolti dal rivelatore – espressa in numero di conteggi e in prima approssimazione proporzionale alla concentrazione dei relativi elementi – e in



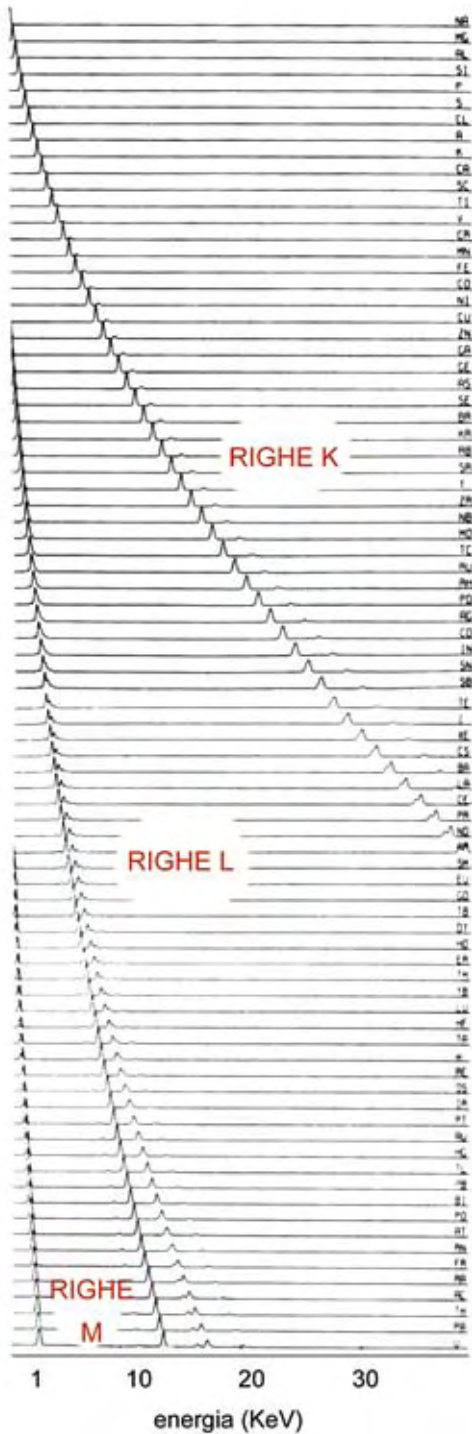
5. Tre spettri XRF relativi a un dipinto e indicazione dei picchi presenti.

ascissa l'energia che li caratterizza. Le emissioni di fluorescenza, e quindi gli elementi presenti, sono individuate in questo modo dalle righe K o L, altrimenti dette picchi ([fig.5], discussa nel successivo paragrafo *applicazioni*), la cui larghezza dipende dalla risoluzione energetica del rivelatore.

Per ogni elemento, una riga  $K_{\alpha}$  ha energia minore rispetto a una riga  $K_{\beta}$ , lo stesso vale per le righe  $L_{\alpha}$  e  $L_{\beta}$ . Viceversa, le righe  $K_{\alpha}$  e  $L_{\alpha}$  sono più intense delle rispettive  $K_{\beta}$  e  $L_{\beta}$ , ossia le transizioni alfa sono più probabili delle transizioni beta, e in uno spettro si leggono, come vedremo, come picchi di maggiore altezza (intensità). A loro volta, le emissioni K di un elemento hanno energia maggiore delle sue emissioni L, come si vede in [fig.6], in cui le righe sono rappresentate da picchi di diverse altezze (intensità) relative.

Dal momento che ogni elemento chimico presenta livelli elettronici a energie anche minimamente differenti, l'energia dei raggi X di fluorescenza risulta caratteristica di ogni singolo elemento, garantendone la possibilità di identificazione univoca. Lo spettro di un singolo elemento presenta quindi picchi a energie specifiche, come si legge nella [fig.6], che indica inoltre come all'aumentare del numero atomico (dall'alto verso il basso) l'energia delle righe di fluorescenza cresca.

Nel caso più tipico, di materiali costituiti da elementi diversi, il riconoscimento è reso più complesso dalle possibili sovrapposizioni dei picchi L e di quelli K. Ad esempio la riga  $K_{\alpha 1}$  del titanio (4,51 KeV) si sovrappone alla riga  $L_{\alpha 1}$  del bario (4,46 KeV), e anche i loro picchi beta (4,93 e 4,83) risultano assai prossimi, così che la presenza simultanea di questi due elementi può



6. Le righe K, L e M per gli elementi dal sodio (in alto, che presenta solo righe K) all'uranio (ultima riga, con emissioni L e M) in funzione dell'energia.

compromettere il riconoscimento del titanio (costitutivo del novecentesco bianco di titanio), essendo il bario (presente nella barite e in alcuni pigmenti moderni) ancora identificabile, con strumenti sensibili anche a energie maggiori, grazie alle sue righe K (a 32,18 e 36,37 KeV). Un altro esempio importante in merito di analisi su policromie riguarda l'arsenico (presente tra i pigmenti antichi in orpimento e smaltino), la cui riga  $K_{\alpha 1}$  (10,54 KeV) si sovrappone alla riga  $L_{\alpha 1}$  del piombo (10,55 KeV), ma rimane identificabile grazie alla non sovrapposizione delle  $K_{\beta}$  e  $L_{\beta}$  rispettive; tuttavia la  $K_{\beta}$  dell'arsenico tende a sovrapporsi con la  $L_{\alpha 1}$  del mercurio (costituente del cinabro), rendendo difficile il riconoscimento dell'orpimento in presenza di biacca e cinabro. Poiché, d'altra parte, il rapporto tra intensità di fluorescenza tra righe  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  come pure tra  $L_{\alpha}$  e  $L_{\beta}$  è fisso e noto, è spesso appurabile con semplici calcoli se un picco risulta maggiorato dalla sovrapposizione con un altro.

È fondamentale chiarire che, essendo le transizioni elettroniche coinvolte in questo processo quelle relative ai livelli energetici più interni dell'atomo, e implicando nelle diseccitazioni orbitali attigue, l'analisi XRF non interferisce di norma con i legami chimici del materiale analizzato, che riguardano invece i livelli energetici più esterni, e quindi non modifica le specie chimiche presenti. Inoltre, la quantità di atomi eccitati nella zona irraggiata – in genere pochi millimetri quadrati per punto di misura – è talmente piccola rispetto a quelli ivi presenti (meno di una parte per milione) da essere quasi nulla l'incidenza statistica delle eventuali alterazioni.

In questo senso l'analisi XRF è considerata assolutamente non distruttiva e l'EDXRF eseguita senza l'effettuazione di prelievi è ritenuta un'analisi completamente non invasiva.

L'analisi EDXRF – anche in situ – può essere quantitativa, tale cioè da consentire di calcolare le concentrazioni dei vari elementi presenti nella zona di misura, nel caso di superfici sufficientemente lisce per le quali valga la condizione di omogeneità (ossia di densità o concentrazione elementare uniforme) nello spessore interessato al fenomeno di fluorescenza, e sia pertanto applicabile il modello fisico-matematico valido per gli spessori cosiddetti semiinfiniti. È il caso delle parti lisce di leghe metalliche prive di patine di corrosione o incrostazione (con errori intorno a 0,01-0,1%; BONIZZONI E ALTRI 2005) e in genere di ceramiche, terrecotte, vetri di spessore non inferiore a un paio di millimetri (MILAZZO 2004).

L'analisi EDXRF in situ di policromie deve invece essere considerata qualitativa, a motivo della disomogeneità di spessore della pennellata, mentre uno studio quantitativo è ad esempio possibile relativamente a inserti metallici quali quelli in pastiglia (e non troppo sottili come la foglia d'oro), presenti in affreschi e molto raramente in dipinti. Il modo probabilmente più utile di

presentare gli esiti delle analisi su dipinti è in forma di tabella, riportando tinta e descrizione del punto di analisi insieme ai valori dei conteggi al secondo (cps) dei picchi più intensi di ogni elemento individuato,  $K_{\alpha}$  e  $L_{\alpha}$  – dove i cps si ottengono dividendo i conteggi sottesi all'area di picco per la durata della misura – in modo da poter istituire confronti tra le relative abbondanze, per quanto a livello qualitativo, o calcolare rapporti tra i conteggi di alcuni elementi per verificare se esistano correlazioni.

La strumentazione per analisi XRF è costituita da una sorgente e da un sistema di rivelazione connesso con un sistema di acquisizione e con un personal computer. Come indicato nel successivo capitolo *Altre tecniche spettroscopiche*, la produzione della fluorescenza caratteristica dagli atomi di un materiale è ottenibile non solo mediante radiazioni X, ma anche inviando sulla zona di analisi particelle di energia opportuna. Nel caso di sorgenti di radiazione X, si impiegano tubi X o radioisotopi (come il Cd-109, Am-241, Co-57 e Pu-238), questi ultimi ormai ben poco utilizzati a motivo delle misure radioprotezionistiche relative al trasporto e uso di materiale radioattivo. Nei tubi la radiazione X è prodotta in seguito all'urto di elettroni, emessi per effetto termoelettronico da un filamento riscaldato e accelerati, su un bersaglio (*target* o anodo) costituito da un metallo (come tungsteno, molibdeno, argento, palladio). Il tubo X, il cui spettro di emissione è costituito da una parte continua (prodotta per frenamento degli elettroni negli atomi del metallo, il cosiddetto *Bremsstrahlung*) e dalle righe K o L caratteristiche del metallo del *target*, viene scelto sulla base degli impieghi in modo che le sue righe non coprano quelle di elementi del campione in esame. E in modo da eccitare adeguatamente gli elementi d'interesse nel campione in esame.

Nel caso di particelle, può trattarsi di ioni oppure protoni (si parla allora di analisi PIXE, per cui si veda il capitolo succitato), ovvero di elettroni nel caso della microscopia elettronica (come la SEM, *Scanning Electron Microscopy*) con microsonda elettronica (analisi anche semplicemente detta EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*), tecnica questa necessariamente invasiva perché operante su prelievi.

Quanto ai rivelatori adoperati per la misura della fluorescenza X, sono tipicamente a stato solido, matrici di silicio o germanio opportunamente trattate. Maggiore è la risoluzione del rivelatore minore la larghezza dei picchi misurati, tanto che la risoluzione degli strumenti è espressa come larghezza a metà altezza di un picco di riferimento, quello  $K_{\alpha}$  del manganese. Un collimatore garantisce lo studio dell'area di interesse, di diametro variabile tra i 10-100 micron (nel caso di collimazioni con mono o policapillare) ad alcuni millimetri.

In conclusione, l'analisi EDXRF rende possibile, entro i limiti imposti dalla strumentazione e dal metodo, determinare la composizione elementare della

superficie di un oggetto, con il fondamentale vincolo che non tutti gli elementi chimici possono essere individuati mediante EDXRF: non sono rilevabili in genere gli elementi più leggeri dell'alluminio ( $Z=13$ ) a causa di limiti strumentali e delle basse intensità di emissione (solo con l'analisi WDXRF è invece possibile spingersi fino al boro, avente  $Z=5$ ). Con le apparecchiature portatili tipicamente adoperate, con anodo di tungsteno o molibdeno, si leggono elementi più pesanti dell'alluminio o del silicio ( $Z=14$ ).

Ad esempio, con strumenti funzionanti in un intervallo di energie compreso tra 1,5 e 15 KeV, è possibile individuare elementi dal potassio ( $Z=19$ ) all'uranio ( $Z=92$ ), come si può vedere in [fig.6].

Per ottenere un segnale (picco) leggibile, deve essere sufficiente il numero di fotoni X di fluorescenza che raggiungono il rivelatore, ossia devono valere almeno due condizioni fondamentali: che la quantità degli atomi del dato elemento sia sufficiente (in genere non inferiore alla parte per milione nell'EDXRF tradizionale) e che la radiazione X caratteristica esca dal campione, ossia non rimanga intrappolata in esso. Mentre su dipinti quasi sempre si arriva a leggere il calcio presente nella preparazione, quindi a superare fino a 100-200 micron di pellicola pittorica, nel caso di metalli la penetrazione è solo superficiale, non superando i pochi micron.

### *Cenni storici*

I raggi X vengono scoperti nel 1895 da Wilhelm Conrad Röntgen, notando come alcuni cristalli di platinocianuro di bario posti nei pressi di un tubo a scarica, pur avvolto entro una carta nera, diventavano luminescenti nel momento della scarica elettrica. Nel 1908 Barkla e Sadler notano che la radiazione X emessa da un anodo (*target*) è caratteristica del materiale del *target* stesso, e nel 1913 Moseley mostra che le lunghezze d'onda delle righe X del fascio sono proprie dell'elemento con cui il *target* è fatto, e dipendenti dal suo numero atomico. Precisate negli anni seguenti le proprietà dei raggi X, è a partire dal 1932 che Hevesy, Coster e altri investigano nel dettaglio le possibilità che la spettroscopia X offre come analisi elementare qualitativa e quantitativa. Riscoperta negli anni Quaranta, la metodologia si rinnova negli anni Sessanta grazie all'impiego di spettrometri multicanale, che consentono l'esame di più elementi chimici simultaneamente. E' però solo nell'ultimo quarto del secolo che l'XRF diventa una delle analisi di laboratorio di routine, anche a motivo dell'avvento del rivelatore silicio-litio, Si(Li), capace di elevate risoluzioni e adoperato in modo che lo spettro dell'ampiezza del segnale



elettrico sia proporzionale a quello della radiazione X raccolta.

I primi esempi di impiego delle analisi EDXRF in campo archeometrico risalgono agli anni Settanta – antesignano fu il congresso di Roma all'Accademia dei Lincei nel 1973 (AA.VV. 1976) – su leghe metalliche (monete, oreficerie, ecc.) e quindi anche su policromie, tanto che alcuni musei dagli anni Ottanta si dotano di strumentazioni XRF, soprattutto dedicate alle analisi sull'archeologico. Le analisi su dipinti prevedono in origine l'impiego di sorgenti radioattive invece dei tubi X (GALLONE, MILAZZO 1983).

L'introduzione dei rivelatori a stato solido insieme alla miniaturizzazione dell'elettronica e quindi l'introduzione del personal computer rendono possibile, soprattutto a partire dagli anni Novanta, una notevole riduzione degli ingombri (tanto che uno spettrometro XRF per permettere lo studio del suolo è montato sul modulo che atterra sul pianeta Marte) e la costruzione di strumenti portatili, addirittura quasi tascabili (nel 2000). In diretta connessione con lo sviluppo di tali rivelatori, si è avuto pure un grande impulso nel campo delle misure di ionizzazione atomica (fenomeno che precede sempre l'emissione X) per bombardamento con protoni, particelle alfa o più raramente ioni di atomi più pesanti (PIXE). Si sviluppano in parallelo anche le tecniche in riflessione totale (TXRF) e quelle che impiegano la radiazione di sincrotrone (SSXRF; per tutte queste si veda il capitolo *Altre tecniche spettroscopiche*).

Particolari miglioramenti alla tecnica EDXRF tradizionale vengono introdotti mediante l'impiego di anodi secondari, che permettono l'eccitazione monocromatica a energie fissate, e mediante l'uso di capillare (sottile collimatore di forma cilindrica), che consente un'alta collimazione del fascio e la selezione di aree di misura assai piccole, fino a 10 micron di diametro. Lo sviluppo di rivelatori di tipo SDD (*Semiconductor Drift Detectors*) ha recentemente permesso la costruzione di strumenti portatili che consentono prestazioni, sia in termini di efficienze di conteggio che di risoluzione, assai elevate (CASTOLDI E ALTRI 1999).

### *Applicazioni*

Nel campo dei beni culturali la tecnica EDXRF è una delle tecniche analitiche più usate, dal momento che consente analisi strettamente non distruttive, di semplice e rapida esecuzione (di norma misure di un centinaio di secondi, o meno, consentono di ottenere spettri sufficien-

temente rappresentativi) e l'impiego di apparecchi portatili. Nell'analisi di opere d'arte si ottengono informazioni riguardanti la composizione elementare superficiale e, ai fini della conservazione e del restauro, la tecnica può consentire il riconoscimento di materiali non originali o di alcune sostanze inquinanti.

Nel caso dei dipinti, l'individuazione degli elementi presenti all'interno dello spessore pittorico analizzato, di norma intorno al centinaio di micron, consente generalmente di risalire ai pigmenti utilizzati (per un'ampia accurata disamina rimandiamo a SECCARONI, MOIOLI 2002) e identificare gli eventuali interventi di restauro. Dal momento che è sufficiente un'unica misura dell'ordine di un centinaio di secondi per ottenere informazioni su tutti gli elementi rivelabili presenti nel punto in analisi, con questa tecnica è possibile eseguire un esame dettagliato di tutta la superficie del dipinto studiando un numero elevato di punti scelti in funzione della varietà delle campiture cromatiche e di problemi legati alla conservazione (l'individuazione di solfati e altri inquinanti su affreschi, ad esempio). Una accorta scelta delle zone da studiare in XRF consente anche di ottimizzare la successiva scelta dei punti in cui effettuare eventuali altre analisi spettroscopiche oppure prelievi da sottoporre ad analisi stratigrafiche fisiche e microchimiche, talora necessarie per l'approfondimento e la verifica delle sostanze presenti.

A fronte dei notevoli vantaggi della tecnica EDXRF (non invasività, rapidità, precisione e affidabilità, informazioni fino alla preparazione), alcuni limiti importanti riguardano:

1- l'impossibilità a rivelare gli elementi chimici con numero atomico basso, quindi a leggere i composti organici (tra cui pigmenti come le lacche) e i silicati di elementi leggeri (come l'oltremare, naturale o artificiale),

2- la difficoltà a riconoscere sempre con certezza i pigmenti presenti, tanto che ad esempio l'individuazione di solo rame può essere riferita a ben una trentina di pigmenti tra antichi e moderni, sia azzurri (azzurrite, cuproammine, ftalocianina, azzurro di Brema, ecc.) che verdi (malachite, vari tipi di verderame, resinato di rame, crisocola, ecc.); così come l'individuazione di ferro non chiarisce di quale oca (gialla, rossa, bruna) o terra (che al ferro può associare il manganese) si tratti,

3- la difficoltà o impossibilità a separare le informazioni provenienti dagli strati pittorici attraversati dalla radiazione X, ossia a capire se i pigmenti siano mescolati nello strato superficiale oppure sovrapposti in due o più strati.

Ideale è il caso di un monostrato con un solo pigmento presente e riconoscibile per più di un elemento guida: ad esempio cobalto e arsenico in un azzurro indicano il blu di smalto, in un violetto il violetto di cobalto. Avvalendosi del calcolo dei rapporti tra le intensità dei picchi (che sono in relazione con il rapporto stechiometrico) di alcuni elementi è possibile spesso, sulla base di confronti con campioni noti, rendere più sicura l'identificazione.

In ogni modo, campagne di misura XRF hanno permesso l'identificazione preliminare di alcuni pigmenti il cui uso era noto solo da documenti – come un azzurro a base di rame e stagno individuato nella *Deposizione* di Filippino Lippi e Pietro Perugino e nell'*Assunzione della Vergine* (Altare di Vallombrosa) di quest'ultimo, conservati all'Accademia di Firenze – o del tutto ignoto (SECCARONI E ALTRI 2004). L'analisi XRF permette inoltre di individuare la presenza di elementi in traccia, talora attribuibili a impurezze del pigmento principale, che possono rivelarsi interessanti anche per studi di provenienza del pigmento, alla ricerca della zona d'origine – per quanto rigorosi studi di provenienza prevedano l'impiego dell'analisi elementare quantitativa e l'applicazione di tecniche statistiche di trattamento dei dati come la cosiddetta analisi delle componenti principali (PCA). Ad esempio elementi come lo zinco in piccola quantità, talora considerati spia di restauri o ridipinture tardo-ottocentesche o novecentesche (contenenti bianco di zinco), possono trovarsi come impurezze in terre brune o in pigmenti di rame, come pure in inchiostri ferro-gallici.

Le informazioni che si ottengono dagli strati profondi permettono di ipotizzare la natura della preparazione – a gesso nel caso di simultanea individuazione di calcio e zolfo, in assenza di altri potenziali pigmenti contenenti calcio o zolfo come il vermiglione (HgS) – e l'esistenza di un'imprimatura. La presenza di ferro in ogni punto di misura su un'opera può indicare l'esistenza di imprimatura a base di ocre o terre, ma se in modesta quantità dovrà ritenersi un'impurezza associata tipicamente a una preparazione a gesso. Così, una ubiquitaria presenza di piombo può segnalare un'imprimatura a biacca (o eventualmente a minio), come pure il suo uso come schiarente negli strati pittorici. A seconda del contesto e della scelta delle aree da investigare è possibile provare a sciogliere alcuni di questi e altri dubbi. Analizzando infatti una zona entro una lacuna o i margini preparati ma non dipinti del supporto si riduce la complessità degli strati e quindi dell'informazione ottenuta.

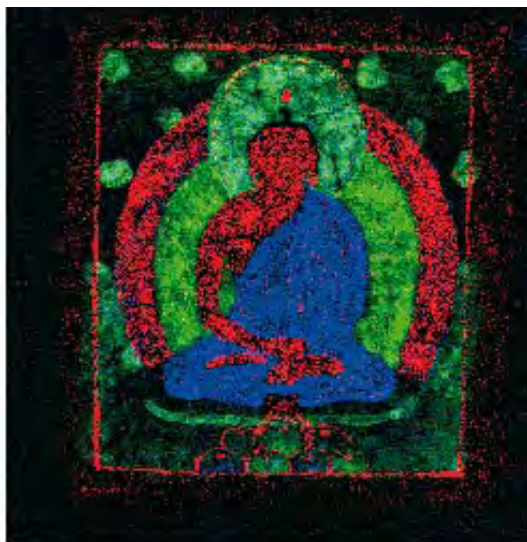
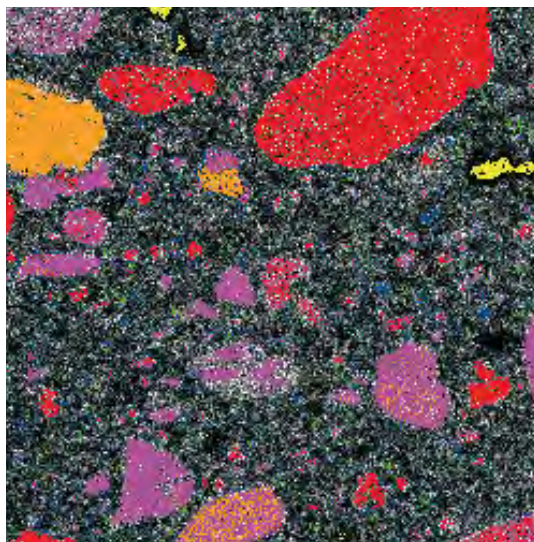
Tipici spettri EDXRF di misure eseguite su dipinti, con rivelatore Si-PIN, sono presentati in [fig.4], relativi alla tavola della *Natività* da

alcuni attribuita a Giovanni Bellini a La Spezia. Si nota la presenza di piombo (Pb, della biacca) in ogni spettro e in quantità variabile; il calcio (Ca) della preparazione (mentre non leggiamo con chiarezza lo zolfo, S, cui si sovrappone il picco M del piombo); poco ferro (Fe) che evidentemente non determina la colorazione delle tre campiture, e probabilmente è impurezza associata al gesso, come pure lo stronzio (Sr); curiosamente simili, anche nella traccia di mercurio (Hg, del cinabro), gli spettri di incarnato e di azzurro, il secondo dei quali non presenta elementi caratteristici di pigmenti blu essendo realizzato con oltremare (come indicato da contestuali misure di riflettanza nel visibile); il bruno risulta costituito da rame (Cu), con impurezze di zinco (Zn, che è infatti in modesta quantità, tanto che il secondo picco K non è quasi visibile), elemento che gli si trova talora associato. Il bruno potrebbe essere un verde assai alterato, fenomeno riscontrabile per il resinato di rame. Oltre i 16 KeV in questo caso si notano due picchi la cui energia dipende dall'anodo (*target*) del tubo X impiegato (qui molibdeno), e che non danno informazioni circa il materiale esaminato. Si tratta del picco – detto Compton – dovuto alla diffusione (cosiddetta anelastica) all'interno del campione della radiazione X caratteristica emessa dal *target*, ossia alla sua perdita di energia in seguito a urti con elettroni liberi del materiale (effetto Compton); e del picco – detto Rayleigh – corrispondente alla diffusione elastica (effetto Rayleigh) dell'energia  $K_{\alpha}$  (in questo caso 17,4 KeV) emessa dal *target*.

Recenti studi (BUCCOLIERI E ALTRI 1999) hanno mostrato l'utilità d'impiego, prevalentemente su affreschi, di spettrometri EDXRF con anodo di palladio ( $L_{\alpha}=2,84$  KeV), che consente di leggere alcuni elementi leggeri come silicio, zolfo e cloro, i due ultimi legati alla presenza di inquinanti. In tale caso l'analisi in fluorescenza X permette di studiare, senza bisogno di prelievi, l'efficacia delle puliture durante i restauri, mostrandosi particolarmente utile nell'ambito della conservazione.

Ulteriori applicazioni possono riguardare lo studio di parti metalliche in dipinti, tipicamente ad affresco (CESAREO 2003).

In relazione ai limiti della tecnica, di cui si è detto, i risultati ottenibili su policromie sono ovviamente migliori se si opera in stretta connessione con altri metodi di indagine che permettano di superare i limiti intrinseci di questa tecnica. Come spiegato nel capitolo dedicato alla spettrometria in riflettanza nel visibile, è stato ampiamente dimostrato che un impiego congiunto di questa e di analisi EDXRF permette in molti casi attendibili ricostruzioni di semplici successioni stratigrafiche, ovvero consente di conoscere se la zona in esame è



18 mm

7. Mappatura micro-XRF con monocapillare su una sezione di minerale. Per gentile concessione di Horiba Jobin-Yvon.
8. Mappatura micro-XRF con monocapillare su un piccolo dipinto raffigurante Buddha. Per gentile concessione di Horiba Jobin-Yvon.

costituita da una miscelanza di pigmenti o da una loro sovrapposizione, consentendo il loro riconoscimento (POLDI E ALTRI 2006, Saragozza). Particolarmente adatte all'applicazione di tale metodo integrato sono dipinti fino all'inizio del Cinquecento – prima che gli strati fossero tanto complessi che solo con microprelievi o analisi microdistruttive come la LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) si possono ottenere informazioni corrette – costituiti da uno o due strati sopra la preparazione, con uso frequente delle velature superficiali.

Esempi applicativi relativi all'impiego in situ di analisi integrate tra cui XRF, vis-NIR RS, analisi per immagine, Raman, FTIR su dipinti mostrano come le analisi XRF rimangono di primo piano per il riconoscimento, anche preliminare, dei pigmenti (POLDI, VILLA 2003).

Un metodo recentemente proposto, con risultati promettenti, mostra come sia possibile ricavare mediante EDXRF in situ lo spessore degli strati policromi in stesure mono e bi-strato, a patto di riconoscerne gli elementi caratteristici (BONIZZONI E ALTRI 2006). In maniera più raffinata, è possibile eseguire in laboratorio vere e proprie scansioni stratigrafiche elementari non invasive, quindi senza ricorrere a prelievi, sfruttando opportuni sistemi XRF confocali dotati di capillari (SMIT E ALTRI 2004).

Interessanti applicazioni dell'EDXRF anche su opere pittoriche di piccolo formato si hanno nel *mapping* eseguito con strumentazione micro-XRF da laboratorio, che permette la visualizzazione – in colori diversi – della distribuzione degli elementi chimici individuati in una superficie, sia su prelievi [fig.7] che su oggetti di piccole dimensioni come l'immagine raffigurante Buddha (4x4 cm circa) presentato in [fig.8].

### Riferimenti bibliografici

- AA.VV., *Applicazione dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte*, atti del congresso internazionale (Roma- Venezia 24-29 maggio 1973), Roma 1976.
- A. GALLONE, M. MILAZZO, *Analisi fisiche eseguite sulla tavola "Sposalizio della Vergine". Risultati ottenuti con le misure di fluorescenza X*, in C. BERTELLI, P.L. DE VECCHI, A. GALLONE, M. MILAZZO (a cura di), *Lo Sposalizio della Vergine di Raffaello*, Treviglio 1983, 52-61.
- R.E. VAN GRIEKEN, A.A. MARKOWICZ, *Handbook of X-Ray Spectrometry. Methods and Techniques*, New York-Basel-Hong Kong 1993.
- G. BUCCOLIERI, A. CASTELLANO, R. CESAREO, M. MARABELLI, *A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulphur and chlorine in frescoes and stone monuments*, in «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B», 155, 1999.
- A. CASTOLDI, C. FIORINI, C. GUAZZONI, A. LONGONI, L. STRÜDER, *Semiconductor Drift Detectors: Applications and New Devices*, in «X-Ray Spectrometry», 28, 1999, 312-316.
- R. JENKINS, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Second Edition, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto 1999.
- Special Millenium Issue on Cultural Heritage*, in «X-Ray Spectrometry», 29, 2000.
- M. MANTLER, M. SCHREINER, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, in *Art and Archaeology*, in «X-Ray Spectrometry», 29, 2000, 1-17.
- L. MOENS, A. VON BOHLEN, P. VANDENABEELE, *X-Ray Fluorescence*, in E. CILIBERTO, G. SPOTO (a cura di), *Modern analytical methods*, in *Art and Archaeology*, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto 2000, 55-77.
- R. CESAREO, A. CASTELLANO, G. BUCCOLIERI, S. QUARTA, *La tecnica di fluorescenza a raggi X in dispersione di energia (EDXRF) per lo studio e la salvaguardia dei beni culturali*, in A. CASTELLANO, M. MARTINI, E. SIBILIA (a cura di), *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Milano 2002, 147-162.

- C. SECCARONI, P. MOIOLI, *Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Firenze 2002.
- G. POLDI, G. C.F. VILLA, *Schede scientifiche*, in M.E. AVAGNINA, M. BINOTTO, G.C.F. VILLA (a cura di), *Catalogo scientifico delle collezioni. I. Pinacoteca di Civica di Vicenza. Dipinti dal XIV al XVI secolo*, Cinisello Balsamo 2003, 524-542.
- R. CESAREO, *Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescoes in the Chapel of the Scrovegni in Padua*, in «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B», 211, 2003, 133-137.
- M. MILAZZO, *Quantitative XRF analysis in archaeometric applications*, in M. MARTINI, M. MILAZZO, M. PIACENTINI (a cura di), *Physics Methods in Archaeometry. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"* (Varenna 17-23 June 2003), Amsterdam 2004, 227-249.
- C. SECCARONI, P. MOIOLI, I. BORGIA, B.G. BRUNETTI, A. SGAMELLOTTI, *Four Anomalous pigments in Perugino's palette: statistics, context, hypotheses*, in B.G. BRUNETTI, C. SECCARONI, A. SGAMELLOTTI (a cura di), *The painting technique of Pietro Vannucci, called il Perugino. Proceedings of the LabS TECH Workshop*, Firenze 2004, 29-42.
- Ž. ŠMIT, K. JANSSENS, K. PROOST, I. LANGUS, *Confocal  $\mu$ -XRF depth analysis of paint layers*, in «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B», 219-220, 2004, 35-40.
- L. BONIZZONI, M. MADDALENA, M. MILAZZO, G. POLDI, *Studio della composizione di placchette metalliche dei Musei civici di Vicenza*, in M.E. AVAGNINA, M. BINOTTO, G.C.F. VILLA (a cura di), *Catalogo scientifico delle collezioni. III. Pinacoteca di Civica di Vicenza. Scultura e arti applicate dal XIV al XVIII secolo*, Cinisello Balsamo 2005, 309-313.
- L. BONIZZONI, A. GALLI, G. POLDI, M. MILAZZO, *In situ non-invasive EDXRF analysis to reconstruct stratigraphy and thickness of Renaissance pictorial multilayers*, in *Proceedings of the European Conference on X-Ray Spectrometry* (Parigi 19-23 giugno 2006), Parigi 2006.
- G. POLDI, L. BONIZZONI, A. GALLI, *Dai materiali di Andrea Mantegna a quelli di Luigi Cavenaghi. La ricostruzione stratigrafica mediante le analisi non invasive*, in M. OLIVARI (a cura di), *Andrea Mantegna, la Madonna dei Cherubini*, Milano 2006, 44-56.
- G. POLDI, L. BONIZZONI, N. LUDWIG, I. MASCHERONI, M. MILAZZO, *Non-destructive analysis of paintings layers based on Reflectance Spectroscopy and Energy Dispersive XRF*, in *Proceedings of the 34th International Symposium on Archaeometry* (Zaragoza 3-7 May 2004), Saragozza 2006.





## 2.2 Spettrometria in riflettanza nell'UV, nel visibile e nel vicino IR

---

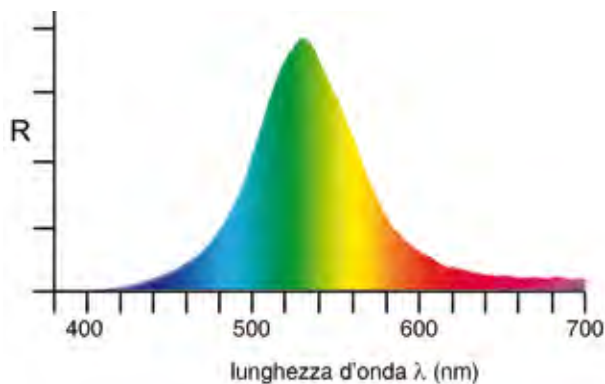
La spettrometria in riflettanza (RS, ossia *Reflectance Spectrometry*), anche genericamente denominata spettrofotometria, è una metodologia d'analisi molecolare in riflessione di tipo non invasivo, che può offrire informazioni sui pigmenti, inorganici e organici, presenti alla superficie di un oggetto. Viene in genere eseguita nel visibile (vis-RS), nella porzione dell'ultravioletto vicino (UV-RS) e/o nell'infrarosso vicino (NIR-RS).

### *Principi fisici e metodo*

La spettrometria in riflettanza si basa sulla riflessione, non speculare ma diffusa, della radiazione visibile o UV o NIR. Se il range operativo è esteso a lunghezze d'onda superiori nell'infrarosso – grazie a rivelatori InGaAs o MCT – si parla di spettrometria in riflettanza nell'IR e di FTIR (si veda in merito il capitolo successivo).

La luce bianca risulta costituita da radiazioni di lunghezza d'onda diversa, responsabili dei singoli colori percepiti dall'occhio umano, convenzionalmente violetto (400-450 nm), blu (450-500 nm), verde (500-570 nm), giallo (570-590 nm), arancio (590-610 nm) e rosso (610-700 nm), dove le transizioni da una tinta all'altra sono naturalmente gradualmente. Quando la luce bianca investe una superficie, parte può essere assorbita dai composti presenti in essa, parte riflessa. La componente riflessa è quella che dà all'occhio l'informazione-sensazione del colore, in dipendenza dalle proprie lunghezze d'onda. Una superficie verde, ad esempio, può restituire uno spettro del tipo di quello indicato in [figura 1], in cui la radiazione di colore verde non è la sola riemessa, bensì la sua intensità è maggiore rispetto a quella gialla, blu e alle restanti componenti cromatiche.

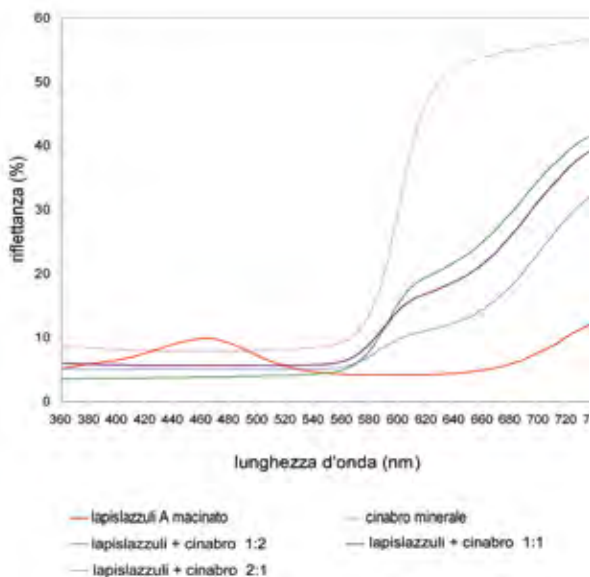
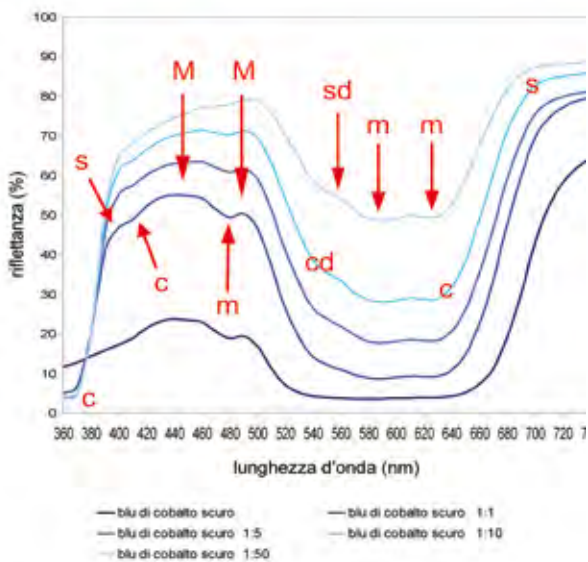
Dal punto di vista microscopico, l'effetto dell'assorbimento selettivo della radiazione in determinate bande spettrali è determinato da transizioni elettroniche nelle molecole o negli atomi del composto, secondo quattro possibili modalità (BACCI 2000): delocalizzazione degli elettroni su ampie orbite



1. Possibile spettro vis-RS di una superficie di colore verde.

(DMO, *Delocalized Molecular Orbitals* o teoria degli orbitali molecolari), tipica di pigmenti organici e coloranti (indaco, lacche contenenti alizarina o curcumina); trasferimento di carica tra ioni (C-T o *Charge Transfer transitions*), come nel blu di Prussia, nello zaffiro, nel giallo di cromo; transizioni nel campo cristallino (LF o *Ligand Field transitions*), che riguardano pigmenti inorganici come azzurrite, malachite, verdigris, smalto, blu egizio, violetto e blu di cobalto, e gemme, come rubino, smeraldo e turchese; infine le transizioni di banda energetica (*EB transitions*), che occorrono per metalli e semiconduttori quali minio, cinabro, giallo di cadmio, litargirio e orpimento. Queste ultime transizioni, EB, sono responsabili degli spettri a gradino, detti *S-shaped*, che distinguono vari pigmenti gialli e rossi, mentre altri spettri simili si possono avere per la DMO; le transizioni LF invece producono sempre spettri con picchi singoli (come l'azzurrite e i verdi contenenti rame, ad esempio) o multipli (come gli azzurri e i verdi contenenti cobalto, [fig.5]) ed eventuali aumenti della riflettanza nelle lunghezze d'onda del rosso.

Lo spettro viene ottenuto in riferimento a uno standard assoluto di riflettanza costante e nota, in genere bianco (cosiddetto bianco assoluto, tipicamente con  $R=98-99\%$ ). L'impiego dello standard serve a rendere le misure indipendenti dallo spettro di emissione della lampada usata come sorgente di illuminazione, e dall'eventuale spettro di assorbimento delle componenti ottiche impiegate (filtri, reticoli, lenti, fibra ottica), oltre a dare la possibilità di misure quantitative e ripetibili. I valori di radiazione letti in riflessione vengono quindi riferiti dallo strumento stesso allo standard ed espressi in percentuale rispetto a tale riferimento, ossia esprimono – in funzione della lunghezza d'onda della radiazione raccolta – il valore del rapporto tra la quantità di tale radiazione diffusa dal campione e quella dello standard bianco assoluto impiegato, rapporto detto fattore di riflettanza spettrale ( $R$ , in %).



2. I punti notevoli di uno spettro vis-RS (blu di cobalto) e l'effetto del bianco (in questo caso di zinco, con tipica spalla a 390 nm) nelle mescolanze.

3. Spettri vis-RS di cinnabro, lapislazzuli e loro mescolanze, in olio.

In questo modo un campione bianco fornirà una riflettanza costante, in tutto lo spettro visibile, non lontana dal 100%, uno nero prossima allo 0%. Pigmenti colorati invece presentano bande d'assorbimento e riflessione (picchi dello spettro) ampie, non strette come è invece per le metodologie spettroscopiche vibrazionali quali quelle operanti nell'IR avanzato (medio e lontano) come la FTIR. Assenza di picchi stretti che può rendere più incerta la lettura dello spettro rispetto a quelli FTIR e Raman.

La riconoscibilità di un pigmento si basa sull'avere alcune caratteristiche dello spettro – i punti notevoli: minimi (m), caviglie (c) e spalle crescenti (s), caviglie e spalle decrescenti (cd, sd), massimi (M), flessi, come indicato [fig.2] – fisse e diverse da quelle di altri pigmenti, ossia specifiche. Il che risulta vero per la gran parte dei pigmenti, a meno di mescolanze. L'identificazione avviene per confronto con spettri pubblicati o realizzati su campioni noti in laboratorio. Evidente è la necessità di avere buone, ossia molto ampie, banche dati di verifica.

Limiti al riconoscimento dei pigmenti si hanno in caso di pigmenti *S-shaped* (molti gialli e aranci, alcuni rossi), di mescolanze tra alcuni pigmenti colorati (non con bianco), di pigmenti particolarmente scuri se usati puri (per la scarsa riflettanza che rende lo spettro appiattito verso il basso, come nel caso del blu di Prussia puro in olio), di superfici molto sporche (scarsa riflettanza), di vernici molto ingiallite (spostamento dei massimi verso il giallo, a circa 500 nm).

Lo studio degli effetti delle mescolanze tra pigmenti, particolarmente importante per l'industria, può essere affrontato, con le debite approssimazioni lineari, mediante modelli matematici basati sulla legge di Kubelka e Munk, così da prevedere gli spettri – e quindi i colori – ottenibili variando le concentrazioni dei singoli pigmenti (BERNS E ALTRI 2002, MOHAMMADI E BERNS 2004, MOHAMMADI E ALTRI 2004). In caso di mescolanze con bianchi adoperati in pittura [fig. 2], non solo la curva di riflettanza della miscela aumenta, ma si verifica uno spostamento – fino a 40 nm e oltre per miscele col 98% di bianco – dei massimi verso il rosso (*red-shift*) per pigmenti azzurri e verso il blu (*blue-shift*) per le spalle dei pigmenti rossi (MONETA E ALTRI 2005), mentre quasi fisse restano le posizioni dei minimi di riflettanza (bande di assorbimento), fattori di cui tener conto nell'interpretazione dei dati acquisiti sul campo. Tale spostamento aumenta in caso di granulometrie più fini.

Gli effetti di mescolanze tra lapislazzuli e cinabro – in assenza di bianco – sono illustrati, a titolo di esempio, in [fig. 3], in cui si può notare la scomparsa del picco del lapislazzuli e il modellamento della curva del cinabro. La curva relativa a tale mescolanza è generalmente distinguibile da quella di lapislazzuli con

lacca carminio o con lacca di Robbia, ma non altrettanto accade nel caso di ulteriori pigmenti nella miscela o di altre mescole. Difficile se non impossibile è infatti individuare i componenti di mescolanze tra pigmenti gialli e verdi, o gialli e rossi.

La strumentazione consiste in genere di uno spettrofotometro con rivelatore di silicio e reticolo di diffrazione, eventualmente sorgente interna (lampade a gas, allo Xenon ad esempio, o a vapori di mercurio, o alogene, a seconda degli intervalli operativi).

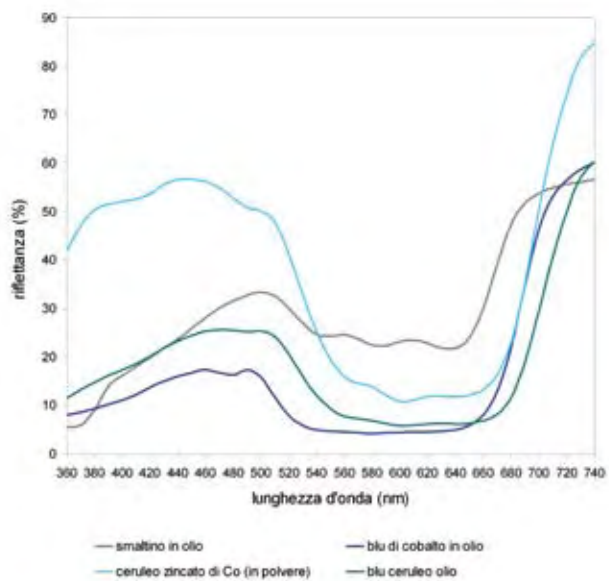
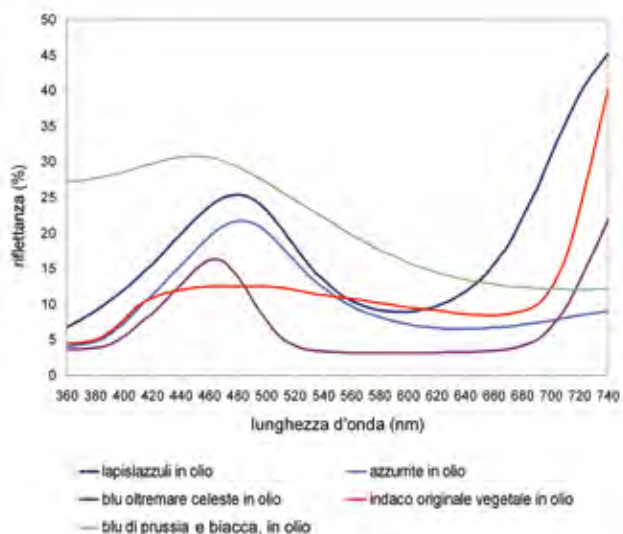
Per analisi completamente non invasive in situ si opera tipicamente in intervalli spettrali compresi tra 300 e 1000 nm, e difficilmente vengono adoperati spettrometri operanti nell'UV al di sotto di 300 nm. Nel caso di misure in vis-RS, si utilizzano i range 360-740 nm (quindi un visibile esteso a UV e IR vicini) o il 400-700 nm, sufficiente quest'ultimo per misure colorimetriche, ma di più limitato impiego quando lo scopo sia riconoscere un pigmento.

Un particolare assetto delle strumentazioni consente di operare includendo o escludendo la componente riflessa specularmente, ossia rispettivamente in modalità SCI (*Specular Component Included*) o SCE (*Specular Component Excluded*), col vantaggio di poter valutare per differenza l'effetto dovuto alla lucidezza della superficie. In modalità SCI la curva ottenuta presenta infatti, a parità di andamento, valori maggiori di riflettanza.

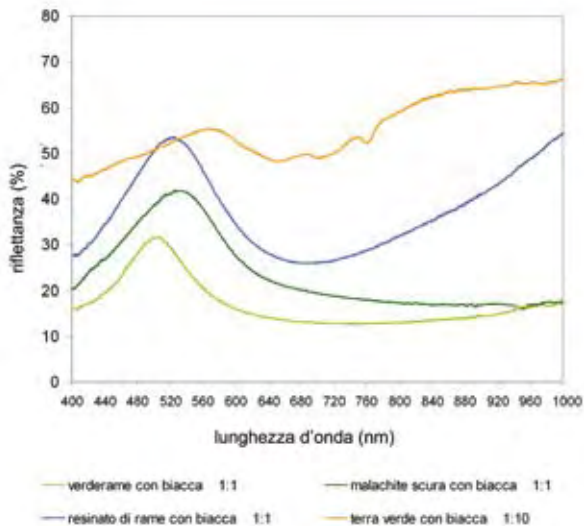
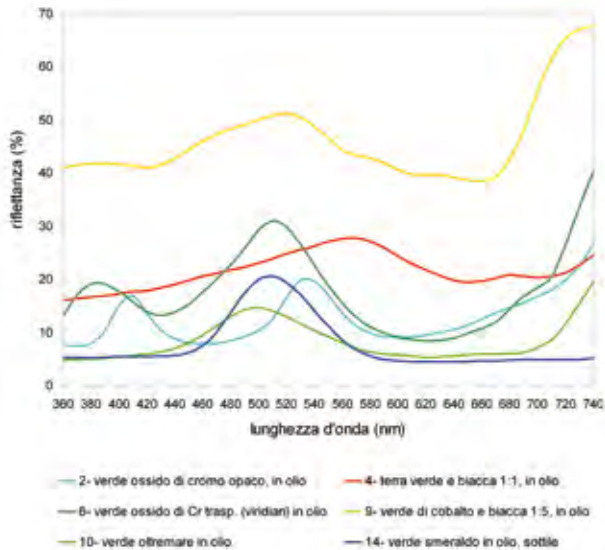
Tra le possibili configurazioni, esistono apparecchi dotati di sfera integratrice – cavità rivestita di bianco in grado di garantire un'ottima riflessione della radiazione al suo interno e una raccolta totale della radiazione riemessa dal campione – o di fibre ottiche, oppure di entrambe. Adopera fibre ottiche che trasportano la radiazione della sorgente sulla porzione indagata del dipinto, e ne raccolgono la radiazione riflessa trasferendola all'analizzatore, la tecnica FORS (*Fiber Optic Reflectance Spectrometry*). Tra le geometrie più diffuse in FORS quella in cui la radiazione viene inviata a 45° dalla superficie e raccolta perpendicolarmente a questa (0°). La stessa tecnica FORS può eventualmente essere impiegata con sfera integratrice. La sfera viene di norma delicatamente posta a contatto con la superficie o tenuta appena discosta, mentre le teste delle fibre ottiche viene mantenuta a distanza (alcuni millimetri) da essa. La geometria fissata – distanza campione-sonda o campione-sfera – garantisce la riproducibilità delle misure a distanza di tempo.

Risoluzioni spettrali non maggiori di 10 nm risultano adatte a un corretto riconoscimento di un'ampia classe di materiali mediante l'esame di aree di diametro in genere non inferiore al millimetro di diametro (a meno di impieghi in modalità micro-RS, adatti però agli studi di sezioni lucide).

Una modo recentemente sviluppato per ottenere analisi in riflettanza è quello

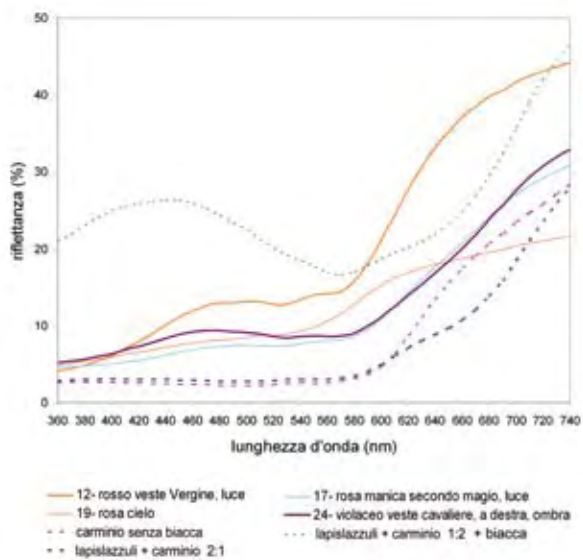
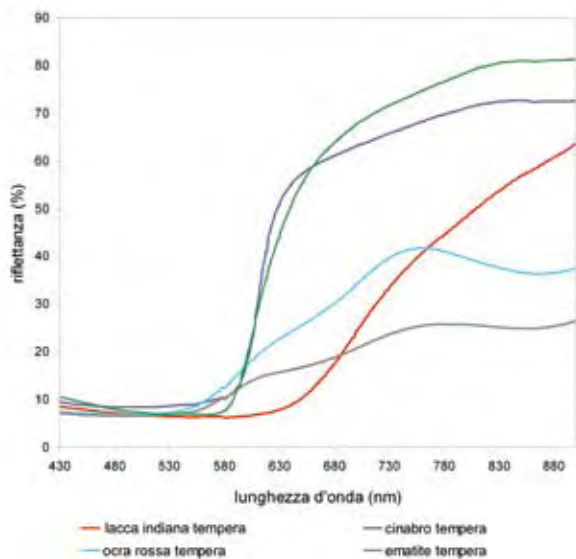


4. Spettri vis-RS di pigmenti azzurri, in olio.
5. Spettri vis-RS di pigmenti azzurri contenenti cobalto.



6. Spettri vis-RS di pigmenti verdi moderni, in olio.

7. Spettri vis-NIR RS di pigmenti verdi antichi, in olio, mescolati con biacca per evidenziarne le caratteristiche dello spettro.



8. Spettri vis-NIR-RS di pigmenti rossi puri, a tempera.

9. Tiziano, *Adorazione dei Magi*, Milano, Pinacoteca Ambrosiana. Spettri vis-RS di pigmenti rossi a confronto con prove di laboratorio.



che ricorre a misure telemetriche (telefotometria), fornendo una sequenza di immagini di un dipinto in esame riprese in diverse bande spettrali (si veda *Tecniche di imaging multispettrale* nel capitolo *Altre tecniche per immagine*). Ci si avvale in tal caso di una telecamera che inquadra la superficie in esame attraverso una successione di filtri ottici a banda passante di larghezza opportuna. Predisponendo entro la medesima inquadratura un numero appropriato di standard calibrati di riflettanza, è possibile, grazie al confronto con le immagini degli standard e in base alle caratteristiche del rivelatore e alle condizioni di illuminazione, ottenere il valore di riflettanza specifico di ogni punto dell'area inquadrata per ogni lunghezza d'onda filtrata, quindi restituirne la firma spettrale. Il metodo, per quanto di complicato impiego e non sempre sufficientemente accurato, è di grande interesse, permettendo simultaneamente l'acquisizione di informazioni su tutta la superficie, non solo su una serie di punti campione. Inoltre, consente l'archiviazione digitale dell'immagine dell'opera ripresa a diverse lunghezze d'onda, permettendone una raffinata riproduzione e costituendo una sorta di carta d'identità molto ricca circa le caratteristiche della superficie, particolarmente utile per verificare il successivo degrado o l'esito di particolari interventi conservativi.

### *Cenni storici*

Per quanto la spettrofotometria fosse già nota da anni, è solo dal 1938 che data il primo storico saggio riguardante uno studio dei pigmenti mediante, pubblicato da Norman F. Barnes (BARNES 1938), volto in particolare a una caratterizzazione del colore di pigmenti puri in polvere. Quindi, per un'applicazione non distruttiva della tecnica, si deve attendere fino agli anni Ottanta (SAUNDERS 1986), in concomitanza con la disponibilità di fibre ottiche.

Gli strumenti più vecchi, muniti di monocromatore, realizzavano la monocomatizzazione della radiazione in uscita dalla sorgente, indirizzando quindi verso il campione un fascio monocromatico, mentre quelli dispersivi, più recenti, si basano su una separazione della radiazione a seconda della lunghezza d'onda (dispersione) davanti al rivelatore, in modo da ridurre considerevolmente sia tempi di misura che la perdita d'intensità della radiazione. Con questi ultimi si sono realizzati strumenti portatili e con ingombri limitatissimi, addirittura tascabili.

Solo dagli anni Ottanta e Novanta si è reso possibile l'impiego della spettroscopia in riflettanza come tecnica non invasiva per l'analisi di opere in situ, grazie all'impiego di sistemi FORS (PICOLLO E

ALTRI 2000), non solo adoperati per studi sul colore e i pigmenti, ma anche per misure di umidità su affreschi (BUI, MILAZZO 1988). Altri spettrometri, compatti e maneggevoli, sviluppati dall'industria come colorimetri, e quindi operanti nel solo visibile, consentono l'impiego portatile pur senza essere dotati di fibra ottica.

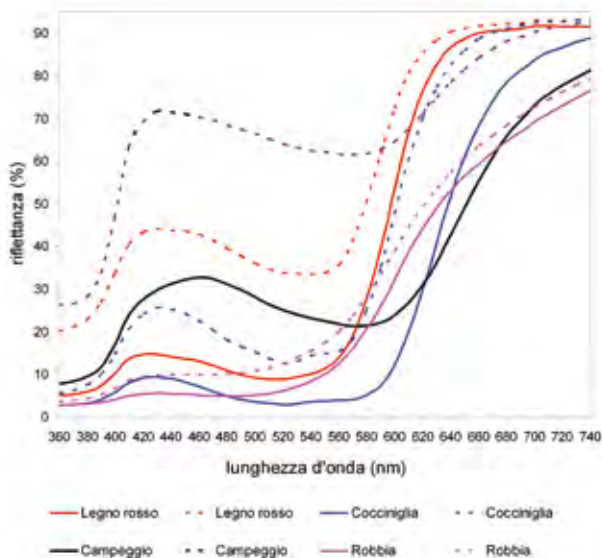
## Applicazioni

In campo archeometrico l'importanza della tecnica, sebbene relativamente ancora poco diffusa per l'identificazione dei pigmenti (BACCI E ALTRI 2002; POLDI 2003) e applicata tipicamente allo studio del colore prima e dopo interventi di restauro (BACCI E ALTRI 2001), deriva dal fatto che la firma spettrale è caratteristica della sostanza considerata (BACCI E PICOLLO 1996). L'ampia classe di pigmenti e coloranti riconoscibili a motivo delle differenti firme spettrali è illustrata nelle [fig.4-8], relative a stesure a olio o tempera, di pigmenti puri o mescolati con biacca studiate in vis-RS o vis-NIR-RS.

Se in ambito conservativo la vis-RS, che permette di misurare il colore (con misure quantitative e certificate, per cui rimandiamo al capitolo dedicato alla *Colorimetria*) di un'opera, è utile per valutare successivi puliture e restauri, per ottenere una immagine e riproduzione fedele dell'opera, per valutare le condizioni di illuminazione ottimali cui esporla e per lo studio delle alterazioni di pigmenti e vernici, in ambito conservativo e storico-artistico tale tecnica consente il fondamentale riconoscimento di molti pigmenti adoperati nello strato superficiale, lo studio delle velature (SIMONOT 2002) e delle miscele ottimali atte a realizzare interventi mimetici nel restauro (BERNS E ALTRI 2002).

La spettrometria in riflettanza permette quindi di studiare la superficie – anche in termini di lucentezza e opacità – di molteplici oggetti, come dipinti su ogni tipo di supporto (tavola, tela, muro, pietra, metallo), disegni, miniature, libri e documenti, ceramiche, sculture (non necessariamente policrome), metalli (JOHNSTON-FELLER 2001), vetri e tessere musive (GALLI E ALTRI 2006).

Tra i vantaggi della vis-RS è annoveriamo la possibilità di riconoscere lacche e rossi organici sia moderni (BINANT 1990) che antichi (KIRBY 1977). Come testimonia la [fig.9], relativa all'*Adorazione dei Magi* di Tiziano Vecellio conservata alla Pinacoteca Ambrosiana – per l'immagine a colori di riferimento rimandiamo alla pagina 102, fig. 65 – in cui le analisi individuano nel rosato del cielo (punto 19) una mescolanza di biacca e cinabro, nella veste rossa della Vergine (punto



10. Spettri vis-RS di sete colorate. In collaborazione con Annamaria Morassutti - Open Care, Milano.

12) lacca carminio e parti di biacca, che risultano mescolati con quantità di lapislazzuli minori nella manica del secondo magio (punto 17) e maggiori per ottenere un tono più violaceo nella veste del cavaliere di spalle sulla destra (punto 24, in cui più rilevato è il picco nelle regioni del blu); una differente lacca rossa, probabilmente di Robbia, costituisce invece le ombre del manto rosso del re magio inginocchiato, in velature di spessore variabile su una base di cinabro.

La vis-RS permette di riconoscere i pigmenti moderni, in uso dall'Ottocento o dal Novecento (POLDI 2005), e quindi significativamente di individuare interventi di restauro eseguiti con tali materiali, come si può leggere nelle [fig.5 e 6] a confronto con le [fig.4 e 7].

Ambito di applicazione di grande interesse è lo studio di coloranti organici nei tessuti, di cui diamo esempio in [fig. 10].

Come si è accennato, particolarmente utile è la spettrofotometria per lo studio quantitativo degli effetti sul colore causati dall'invecchiamento della pellicola pittorica, dai leganti, dai solventi e dalle vernici usate e da patine di sporco, dall'umidità e da altri fenomeni di alterazione (SAUNDERS, KIRBY 2004; KIRBY, SAUNDERS 2004). Per la valutazione della pulitura effettuata durante interventi di restauro si veda qui il capitolo sulla *Colorimetria*, e in specie la [fig. 8] a pagina 309.

L'uso di questa metodologia integrata con altre, pure non invasive, come l'XRF, non solo risolve alcuni limiti propri di questa tecnica ma consente in opportuni semplici casi attendibili ricostruzioni stratigrafiche (POLDI E ALTRI 2005).

### Riferimenti bibliografici

- N.F. BARNES, *A spectrophotometric study of artists' pigments*, in «Technical Studies in the Field of the Fine Arts», 1, 1938, 120-138.
- G. KÖRTUM, *Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Application*, New York 1969.
- J. KIRBY, *A Spectrophotometric Method for the Identification of Lake Pigment Dyestuffs*, in «National Gallery Technical Bulletin», 4, 1977, 35-44.
- D. SAUNDERS, *The measurements of Colour Change in Paintings*, in «European Spectroscopy News», 67, 1986, 10-18.
- C. BUI, M. MILAZZO, *L'impiego della spettrofotometria nell'infrarosso vicino per la determinazione della concentrazione d'acqua in tracce*, in *Atti della II Conferenza internazionale sulle prove non distruttive, metodi microanalitici e indagini ambientali per lo studio e la conservazione delle opere d'arte* (Perugia 17-20 aprile 1988), Perugia 1988, 5.1-5.26.
- C. BINANT, *Application de la microspectroscopie de réflexion diffuse à l'analyse de pigments rouges organiques*, in *Pigments et colorants*, Paris 1990, 153-162.
- M. BACCI, F. BALDINI, V. CAPPELLINI, R. CARLÀ, R. LINARI, A. NOZZOLI, *Indagine sul colore degli affreschi mediante misure di riflettanza*, in R. ZORZI (a cura di), *La cappella Brancacci. La scienza per Masaccio, Masolino e Filippino Lippi*, Milano 1992, 116-122.
- M. BACCI, M. PICOLLO, *Non-destructive detection of Colour in Painting and Glasses*, in «Studies in Conservation», 41, 1996, 136-144.
- A. ALDROVANDI, M. PICOLLO, B. RADICATI, *I materiali pittorici: analisi di stesure campione mediante spettroscopia in riflettanza nelle regioni dell'ultravioletto, del visibile e del vicino infrarosso*, in «OPD Restauro», 10, 1998, 69-74.
- M. BACCI, *UV-VIS-NIR, FT-IR, and FORS Spectroscopies*, in E. CILIBERTO, G. SPOTO (a cura di), *Modern analytical methods in Art and Archaeology*, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 2000, 321-360.
- M. PICOLLO, M. BACCI, A. CASINI, F. LOTTI, S. PORCINAI, B. RADICATI, L. STEFANI, *Fiber optics reflectance spectroscopy: a non-destructive technique for the analysis of works of art*, in S. MARTELLUCCI, A.N. CHESTER, A.G. MIGNANI (a cura di), *Optical sensors and microsystems: new concepts, materials, technologies*, New York 2000, 259-267.

- M. BACCI, M. PICOLLO, B. RADICATI, *Studio della variazione cromatica negli strati pittorici mediante spettroscopia in riflettanza*, in M. CIATTI, M. SEIDEL (a cura di), *Giotto. Il crocifisso di Santa Maria Novella*, Firenze 2001, 381-383.
- R. JOHNSTON-FELLER, *Color Science in the examination of Museum Objects*, Los Angeles 2001.
- M. BACCI, A. CASINI, C. CUCCI, F. LOTTI, M. PICOLLO, B. RADICATI, L. STEFANI, *Indagini spettroscopiche non invasive per la caratterizzazione di opere pittoriche*, in M. CIATTI, C. FROSININI (a cura di), *Restauro e ricerche. Dipinti su tela e tavola*, Firenze 2002, 123-134.
- R.S. BERNS, J. KRUEGER, M. SWICKLIK, *Multiple pigment selection for inpainting using visible reflectance spectrometry*, in «*Studies in Conservation*», 47, 2002, 46-61.
- G. DUPUIS, M. ELIAS, L. SIMONOT, *Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy*, in «*Applied Spectroscopy*», 56, 2002, 44-51.
- L. SIMONOT, *Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide. Application à l'effet visuel des glacis et des vernis*, Tesi di dottorato, Université Pierre et Marie Curie, Paris 2002.
- G. POLDI, *L'integrazione delle tecniche per il riconoscimento dei pigmenti*, in M.E. AVAGNINA, M. BINOTTO, G.C.F. VILLA (a cura di), *Catalogo scientifico delle collezioni. I. Pinacoteca di Civica di Vicenza. Dipinti dal XIV al XVI secolo*, Cinisello Balsamo 2003, 494-500.
- J. KIRBY, D. SAUNDERS, *Fading and Colour Change of Prussian Blue: Methods of Manufacture and the influence of Extenders*, in «*National Gallery Technical Bulletin*», 25, 2004, 73-91.
- M. MOHAMMADI, R.S. BERNS, *Verification of the Kubelka-Munk Turbid Media Theory for Artist Acrylic Paint*, in *Technical Report*, Summer 2004, Rochester Institute of Technology, 2004.
- M. MOHAMMADI, M. NEZAMABADI, L.A. TAPLIN, R.S. BERNS, *Pigment Selection Using Kubelka-Munk Turbid Media Theory and Non-Negative Least Square Technique*, in *Technical Report*, Summer 2004, Rochester Institute of Technology, 2004.
- G. POLDI, L. BONIZZONI, N. LUDWIG, M. MILAZZO, *Stratigrafie senza prelievi mediante XRF e spettrometria in riflettanza*, in *Atti del III Congresso Nazionale di Archeometria* (Bressanone febbraio 2004), Bologna 2005, 289-302.
- D. SAUNDERS, J. KIRBY, *The Effect of Relative Humidity on Artists' Pigments*, in «*National Gallery Technical Bulletin*», 25, 2004, 62-72.
- A. MONETA, N. LUDWIG, G. POLDI, M. GARGANO, *Cambiamenti di colore in mescolanze con bianco. Uno studio su pigmenti antichi*, in *Atti del congresso nazionale SIOF*, Pescara 2005.

- A. GALLI, G. POLDI, M. MARTINI, C. MONTANARI, E. SIBILIA, *Study of blue colour in ancient mosaic tesserae by means of luminescence and reflectance measurements*, in «Applied Physics A», 83, 2006, 675-682.
- G. POLDI, *Ricostruire la tavolozza di Pellizza da Volpedo mediante spettrometria in riflettanza*, in A. SCOTTI (a cura di), *Il colore dei Divisionisti. Atti del convegno* (Volpedo e Tortona 30 settembre-1 ottobre 2005), 2007 (in corso di stampa).
- Fiber Optics Reflectance Spectra (FORS) of Pictorial Materials in the 350 – 1000 nm range*, al sito: <http://fors.ifac.cnr.it/>, a cura dell'Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara"- CNR, Firenze, 2004.

## 2.3 Spettrometria in riflettanza nell'infrarosso, FTIR

---

La spettrometria, o spettroscopia, nell'infrarosso è una metodologia di analisi molecolare adatta al riconoscimento di un'ampia classe di composti organici e inorganici, che ormai può essere adoperata in riflessione anche senza ricorrere a prelievi. Da due o tre decenni è preferibilmente utilizzata in modalità FTIR (*Fourier Transform InfraRed*), che garantisce particolari vantaggi.

### *Principi fisici e metodo*

La spettroscopia nell'infrarosso consiste nello studio degli spettri IR in riflessione o trasmissione (e di concerto in assorbimento) prodotti da campioni liquidi, solidi o in polvere. Applicata in genere ai beni di interesse artistico mediante l'analisi di prelievi, è anche adoperabile, limitatamente ad alcuni tipi di strumentazioni, in modo completamente non invasivo, sia su vaste, sia su minuscole superfici.

La metodologia opera in regioni spettrali in cui le radiazioni IR producono sulla materia vibrazioni più o meno intense a livello molecolare. Radiazioni di lunghezza d'onda compresa tra 2,5 e 25 micron (IR medio e parte dell'IR lontano, ossia *mid-IR* o MIR e *far-IR* o FIR) – in termini di numeri d'onda 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  – producono infatti vibrazioni che riguardano i legami molecolari e consistono in stiramenti e piegamenti (*stretching* e *bending*) di tipo elastico, e quindi reversibili, motivo per cui il metodo è da considerarsi completamente non invasivo. I diversi tipi di legame si stirano entro intervalli ristretti e ben noti di frequenze, di conseguenza la spettrometria IR, diversamente dalle altre spettroscopie qui studiate, è utile quando si vuole risalire ai diversi legami chimici presenti in una molecola e avere quindi informazioni sulla sua struttura. A seconda della banda di assorbimento è possibile riconoscere i gruppi funzionali presenti sia organici (come  $=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ) che inorganici (es.:  $=\text{CO}_3$ ,  $-\text{NO}_3$ ,  $=\text{SO}_4$ ), e insieme avere informazioni sull'esistenza di gruppi di atomi (ma non sui singoli atomi) caratteristici di quella molecola. Esistono precisi intervalli in cui si manifestano gli assorbimenti dei

vari legami, ad esempio: legami singoli possono manifestarsi entro l'intervallo 700-1500  $\text{cm}^{-1}$ , legami doppi (C=O, C=N, C=C) entro 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$ , tripli (C $\equiv$ C, C $\equiv$ N) a 2100-2300  $\text{cm}^{-1}$ , il legame C-H fra 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$ , i legami N-H e O-H a 3200-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

La regione compresa fra 1500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  è quella dei gruppi funzionali, che consentono una parziale individuazione della sostanza in esame, mentre spingendosi nella regione tra 700 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  – detta delle impronte digitali (*fingerprint*) – anche molecole simili presentano differenze che contribuiscono al riconoscimento.

Gli spettri sono di norma espressi in assorbimento (assorbanza, %) o in trasmissione (trasmittanza, %), in funzione del numero d'onda. Le bande di assorbimento si manifestano come picchi relativamente stretti (a seconda della risoluzione spettrale dello strumento, in genere per uno FTIR portatile intorno a qualche  $\text{cm}^{-1}$ ) o bande più ampie rivolte verso l'alto se espressi in assorbimento, verso il basso se si opera in trasmittanza. Ad esempio, lo spettro dell'azzurrite [fig.1] ottenuto in trasmissione con uno spettrometro FTIR da banco, mostra una forte banda di assorbimento a 3426  $\text{cm}^{-1}$  dovuta allo *stretching* O-H e, nella regione delle impronte digitali, due forti picchi dati dallo *stretching* a 1494 e 1416 e uno più debole intermedio a 1465, tutti relativi allo ione carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) – cui pure si devono gli assorbimenti meno intensi, frutto del *bending*, intorno a 800  $\text{cm}^{-1}$  – che caratterizza il minerale, appunto un carbonato basico di rame. Ulteriormente, il *bending* O-H è pure visibile, come un largo picco tra 1100 e 1000, a 1093  $\text{cm}^{-1}$ . Le vibrazioni di *bending* per un dato tipo di legame avvengono infatti a energia minore rispetto a quelli di stiramento (*stretching*).

Il riconoscimento delle sostanze viene fatto per confronto con spettri noti, tenendo conto sia dei possibili fenomeni ottici occorsi (effetti di riflessione, ad esempio) che delle risoluzioni e sensibilità degli strumenti adoperati, per cui, come in ogni tipo di spettrometria, la posizione – in termini di numero d'onda o di lunghezza d'onda – di un picco può differire di poco rispetto ai valori della banca dati (costituita da spettri o tabulati). È importante osservare che un solo picco non permette, se non in casi particolari, di caratterizzare in maniera convincente un composto: devono bensì essere presenti i picchi principali perché il riconoscimento sia esente da dubbi.

Le analisi che non prevedono prelievi di campione vengono necessariamente eseguite in riflessione (a meno che si studino frammenti di vetro con spettrometri dispersivi), ma lo spettro viene espresso in assorbimento o trasmittanza, per essere confrontato con spettri noti.

L'analisi presenta alcuni limiti, tra cui :

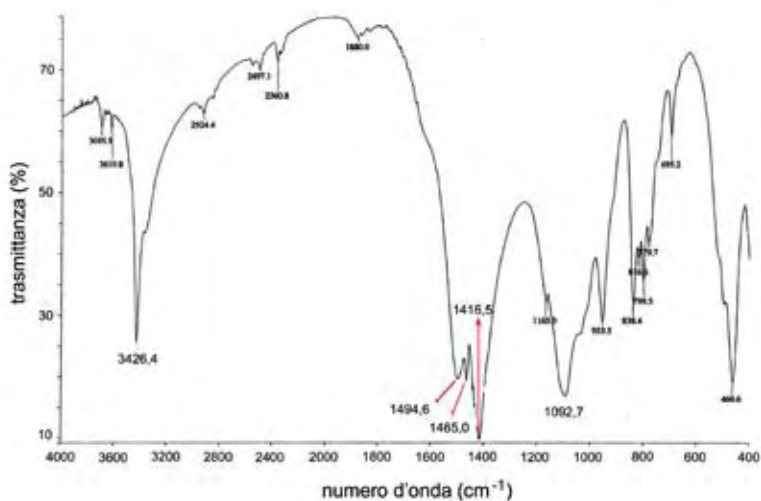
- > l'essere solamente qualitativa (a meno di complesse preparazioni impossibili in modalità non distruttiva);
- > avere una scarsa sensibilità nei confronti di alcuni gruppi funzionali;



> risentire del mascheramento di alcune bande da parte di altre e dell'effetto matrice dei composti organici verso quelli inorganici.

A complicare l'interpretazione degli spettri intervengono i processi di invecchiamento – infatti materiali invecchiati possono presentare ulteriori bande, indici di modifiche intercorse nelle strutture chimiche del materiale – così come le mescolanze tra sostanze diverse, che aumentano il numero di bande e la complessità della lettura, tanto da non consentire talvolta che parziali riconoscimenti. Nei casi più semplici, a due componenti, come quello presentato in [fig.2] – a illustrare una mescolanza (in basso) tra carbonato di calcio e colla animale tipica delle preparazioni pittoriche – risulta ancora possibile riconoscere sia i picchi di una sostanza che quelli dell'altra.

Gli strumenti per la spettrometria IR possono essere raggruppati in due classi: quelli dispersivi e quelli non dispersivi. Entrambi sono costituiti da una sorgente IR e da un rivelatore (un rivelatore MCT consente di operare di norma tra 700 e 10000  $\text{cm}^{-1}$ ). Nei primi il raggio IR – monocromatizzato da un prisma o da un reticolo di diffrazione (processo di dispersione) – viene separato in due fasci, uno che attraversa il campione e l'altro che serve da riferimento, entrambi vengono alternativamente quindi inviati al rivelatore che procede alla misura. Il fascio di riferimento evita gli effetti delle fluttuazioni nell'intensità della radiazione emessa dalla sorgente e del solvente. Diversamente, gli spettrometri non dispersivi, anche detti spettrometri FTIR (ossia in trasformata di Fourier), si basano sui principi dell'interferometria, ossia dell'interferenza tra due fasci di radiazione: il fascio originario viene separato, in parte inviato sul campione,

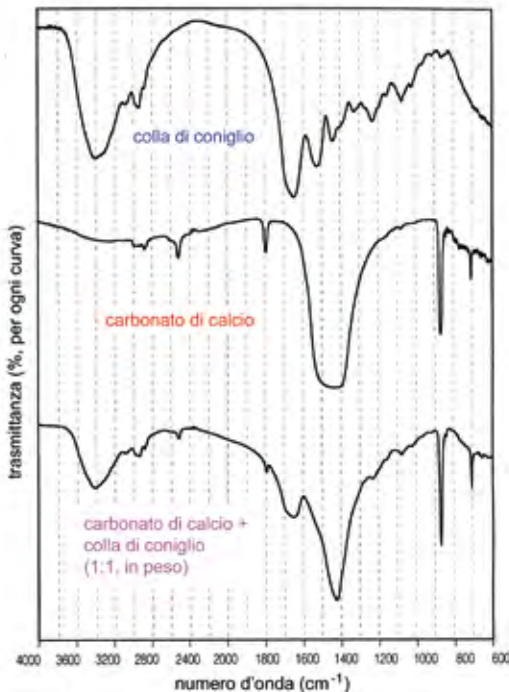


1. Spettro FTIR dell'azzurrite.

in parte su uno specchio mobile, quindi riunito nei pressi del rivelatore a produrre un fenomeno di interferenza (interferogramma). In questo caso lo spettro non viene direttamente misurato dal rivelatore, ma ricostruito matematicamente sulla base del segnale raccolto grazie alla trasformata di Fourier. Lo spettro infine ottenuto è analogo a quello degli spettrometri dispersivi, ma con decisivi vantaggi quali un tempo di acquisizione dello spettro molto minore e un costo inferiore del sistema.

Quale che sia lo strumento, la possibilità di individuare le bande di interesse del materiale in esame dipende dall'intervallo operativo dello strumento (se include o meno le bande di interesse) e dalla sua sensibilità.

La spettrometria FTIR può essere effettuata in varie modalità, a seconda delle strumentazioni, tra le più note: la trasmissione (classica modalità in cui si ottiene lo spettro facendo attraversare il campione dalle radiazioni), la riflessione, la DRIFT (*Diffuse Reflectance*), consigliata per superfici irregolari, l'ATR (*Attenuated Total Reflectance*), indicata per l'analisi di quasi ogni tipo di materiale in modalità non invasiva, a contatto, e la MIR (*Multiple Internal Reflectance*). In generale, escludendo la trasmissione, si sfruttano tre diversi



2. Confronto tra spettri FTIR del carbonato di calcio, della colla di coniglio e di una loro mescolanza. Rielaborazione da DERRIK E ALTRI 1999.

fenomeni di interazione della radiazione con la materia: la riflessione speculare, quella diffusa (DRIFT) e quella interna al materiale indagato (ATR, MIR). Rispetto alla analisi in trasmissione il primo fenomeno comporta uno *shift* (spostamento) nella posizione delle bande e una loro deformazione, che può essere corretta matematicamente via software mediante le cosiddette trasformate di Kramers-Kronig, mentre la riflessione diffusa affianca a un debole *shift* una intensificazione delle bande meno intense, e impiega come metodo correttivo le trasformate di Kubelka-Munk.

Si tratta tipicamente di sistemi da banco e non portatili, presenti nei laboratori di ricerca, costruiti per lo studio di piccoli campioni solidi o liquidi.

Ulteriormente, l'accoppiamento di un microscopio con uno strumento FTIR permette analisi in microspettrofotometria FTIR, o più semplicemente microFTIR. I sistemi micro-FTIR dotati di piano portacampione sufficientemente ampio e di tubo delle ottiche non troppo vicino al corpo macchina consentono lo studio – in laboratorio – non solo di prelievi, ma anche di oggetti di piccola dimensione (fino a circa 20x20 cm), o comunque delle zone perimetrali di opere poco spesse (1 cm circa), purché si evitino vibrazioni durante la misura.

Recenti strumentazioni FTIR permettono anche l'effettuazione di mappature spettrali del campione.

Quanto alle misure *in situ*, ancora poco diffuse, la strumentazione attuale consente l'impiego di sistemi FTIR muniti di fibre ottiche in calcogenuro e alogenuro d'argento, materiali relativamente trasparenti nel medio infrarosso quindi in grado di trasmettere sufficiente segnale che permettono di lavorare tra 600 e 4500  $\text{cm}^{-1}$ . Le fibre sono biforcute, in modo da portare sull'area di misura l'illuminazione fornita dalla sorgente interna e, attraverso la medesima sonda (*probe*), di raccogliere il segnale. È in tal caso possibile operare in modalità riflessione oppure ATR (in tal caso a contatto con la piccola zona in esame).

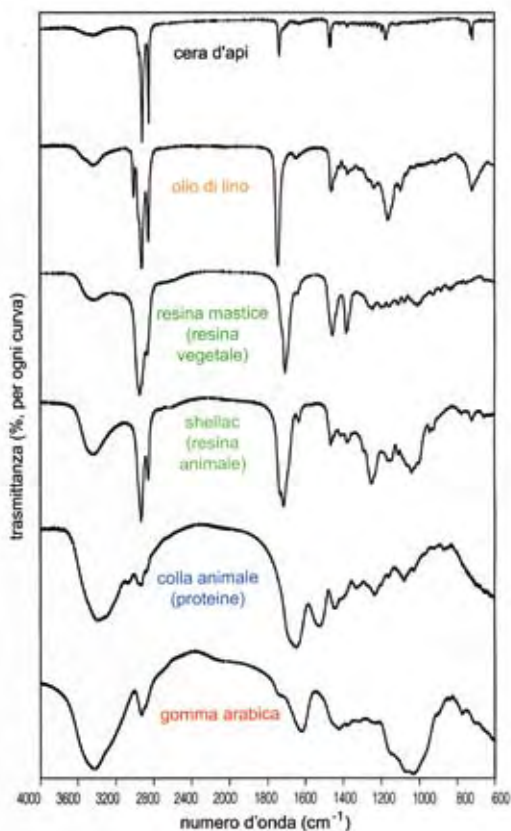
Grazie alle caratteristiche del sistema a interferometro dello FTIR è possibile operare non solo nel medio e lontano IR, ma pure nell'IR vicino, tanto che utile estensione per misure *in situ* può essere uno spettrometro near-FTIR con fibra ottica biforcata in vetro e intervallo operativo 4000-10000  $\text{cm}^{-1}$  (rivelatore InGaAs).

### Cenni storici

I primi esperimenti volti a misurare spettri infrarossi si devono a William Coblentz, che dal 1903 al 1905 si occupa di analizzare centinaia di composti inorganici e organici, per quanto è solo negli anni Trenta che vengono realizzati i primi prototipi di spettrometri IR, con

la successiva diffusione della spettroscopia IR a livello di analisi di laboratorio sia in ambito accademico che industriale. Nel 1947 Wright ed Hersher sviluppano lo spettrometro IR a doppio fascio, mentre due anni dopo Peter Fellgett, un astronomo, riesce ad applicare la procedura matematica sviluppata nel Settecento dal matematico Fourier agli spettri di interferenza (vantaggio *multiplex*), aprendo la strada alla metodologia in FT e ai suoi vantaggi, già sottolineati nel 1954 da Jacquinot.

Fino agli anni Settanta vengono utilizzati quasi esclusivamente spettrometri IR a dispersione (prisma o reticolo), adatti all'analisi di campioni non microscopici e caratterizzati da limitata risoluzione, scarsa sensibilità e tempi lunghi di analisi. È l'introduzione della spettrometria FTIR (fine anni Sessanta) a generare una sorta di rivoluzione



3. Confronto di spettri FTIR di sostanze organiche. Rielaborazione da DERRIK E ALTRI 1999.

delle prassi operative, e degli strumenti: dagli anni Ottanta gli spettrometri non dispersivi, più vantaggiosi perché rapidi e in grado di operare anche in condizioni di bassa intensità radiativa, soppiantano quindi quelli dispersivi. La diffusione di software di gestione dedicati consente di memorizzare librerie di spettri e richiamare all'occorrenza spettri noti di confronto, oltre che di gestire lo spettro mediante le opportune trasformazioni matematiche atte a migliorarne la leggibilità (deconvoluzione, derivate e sottrazione spettrale) e a simulare mescolanze, come la somma virtuale degli spettri.

Solo negli ultimi anni si sviluppano spettrometri FTIR trasportabili e di ingombri relativamente ridotti, in grado di fornire risposte immediate e corredati in genere di fibre ottiche per il campionamento remoto in modalità non invasiva. La loro applicazione al campo dei beni culturali – forse la principale – è successiva al 2000 (FABBRI E ALTRI 2001).

L'accoppiamento di uno spettrometro IR con un microscopio ottico (microspettrofotometria IR) risale agli anni Cinquanta (BARER E ALTRI 1949), ma solo l'avvento delle strumentazioni non dispersive (FTIR) ne permette il vasto impiego attuale. Benché adoperati in genere per l'analisi di prelievi (macro e micro), alcuni strumenti per microspettrofotometria FTIR permettono anche lo studio in laboratorio (poiché non trasportabili a causa delle dimensioni) di piccoli oggetti mobili, come miniature, preziosi, disegni, stampe, tessuti e piccoli dipinti.

### *Applicazioni*

Per i materiali presenti in opere di interesse artistico più tipicamente individuabili, entro i limiti della metodologia, si veda la [tabella 1], in cui si indicano separatamente le sostanze organiche e quelle inorganiche (per i dettagli circa l'identificazione si veda DERRIK E ALTRI 1999). Come si vede, la classe di sostanze antiche e moderne riconoscibili, tra cui prodotti adoperati nel restauro, è ampia.

Dal punto di vista dei pigmenti, non è possibile individuare, causa l'assenza di bande IR (se non in alcuni casi, nel *far IR*), il bianco di titanio, quello di zinco, il rosso e il giallo di cadmio, il realgar, l'arpimento, il minio, il vermiglione (o cinabro), il litargirio, il giallo di piombo, il verde di cromo e quello di cobalto, il blu di cobalto, il ceruleo, l'ematite e gli ossidi di ferro non idrati in genere, il nero di carbone.

Ma è possibile, ad esempio, distinguere un oltremare artificiale da un lapislazzuli, almeno quello proveniente dalle miniere del Badakhshan in Afghanistan, caratterizzato dalla presenza di un assor-

bimento – che non si trova infatti né nel lapislazzuli siberiano né in quello cileno – nel medio infrarosso a  $2340\text{ cm}^{-1}$ , e dovuto alla presenza dello stretching di legame di ioni di zolfo; pigmenti altrimenti indistinguibili a meno di ricorrere ad analisi su microprelievi o, assai raramente però e senza certezza, alla vis-RS. Questa banda di assorbimento caratteristica è stata riscontrata, ad esempio, nelle campiture azzurre di alcuni dipinti di Andrea Mantegna – come la *Madonna con il Bambino* dell'Accademia Carrara di Bergamo, la *Presentazione al tempio* di Berlino (DERRIK E ALTRI 1999, 135-137) e in modalità non invasiva con fibre ottiche nella *Madonna dei cherubini* di Brera (MILIANI E ALTRI 2006) – e nella *Venere e Adone* di Tiziano conservata al Getty Museum, oltre che in altri dipinti veneti, a testimoniare la provenienza afgana del lapislazzuli commerciato a Venezia.

materiali organici	
polisaccaridi	gomma arabica, cellulosa
lipidi	oli di lino, noce e papavero
leganti proteici	rosso d'uovo, colla animale
cere	cera d'api
resine di origine vegetale	dammar, mastice, balsamo-colofonia, coppale sandracca
resine di origine animale	gommalacca (shellac)
resine di origine sintetica	nitrate di cellulosa, Acryloid B-72 (Paraloid, ...), BEVA 371, acetato di polivinile (PVAC), policicloesano, poliammide
pigmenti/coloranti	indaco, lacca di Robbia, sangue di drago, bitume blu di ftalocianina
altre sostanze	ossalato di rame (mooloite) ossalato di calcio (whewellite e weddellite)
materiali inorganici, pigmenti	
carbonati	azzurrite e malachite calcite (carbonato di calcio)
solforati	gesso (solforato di calcio biidrato), anidrite (solforato di calcio anidro), solforato di bario, biacca
nitrati	gerhardite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$
ossidi	ocra gialla
silicati	caolino, quarzo, sabbia, blu egizio
altri	oltremare, lapislazzuli afgano, blu di smalto, blu di Prussia, terra verde, crisocolla, giallo di stronzio, giallo di bario, giallo di cromo, arancio di cromo, nero d'ossa

Tabella 1. Materiali antichi e moderni individuabili mediante spettrometria IR/FTIR.

Poiché la spettroscopia IR in riflettanza è caratterizzata, in specie verso il vicino IR, da una penetrazione di alcune decine di micron nella pellicola pittorica, è bene considerare che i dati raccolti non si riferiscono solo allo strato superficiale, ma possono contenere informazioni degli strati fino alla preparazione, rendendo l'interpretazione assai complicata. Per ridurre la complessità evitando di includere nello spettro

acquisito anche il segnale relativo alla vernice e allo sporco depositatosi, di norma si procede all'effettuazione delle misure dopo la rimozione (anche localizzata) di questa; pertanto le analisi FTIR non invasive su dipinti vengono per solito eseguite durante interventi di restauro. Il problema non si pone, però, nel caso dello studio entro lacune in cui manca lo strato protettivo della vernice così come per l'esame di oggetti non verniciati, come le miniature, gli acquerelli e i disegni.

D'altro canto, pure la possibilità di studio della tipologia delle vernici riveste comunque una peculiare importanza sotto il profilo della conservazione dell'opera (STAATS E ALTRI 1989).

Le sostanze organiche (non di sintesi moderna) riscontrabili nel campo degli oggetti artistici possono essere utilmente raggruppate in sei classi che contengono simili gruppi funzionali attivi in IR: resine vegetali, resine di origine animale, oli, gomme, cere e proteine – queste ultime includono sia l'uovo che la colla animale. I loro spettri FTIR caratteristici – differenziabili in base a posizione, intensità e forma delle bande di assorbimento dei gruppi carbonile (nell'intervallo 1630-1750  $\text{cm}^{-1}$ ) e degli *stretching* dei C–H (2850-2960  $\text{cm}^{-1}$ ) – sono presentati in [fig.3]. La banda del carbonile appare debole o assente nelle cere e gomme – le prime con forte stiramento C–H, debole o assente nelle gomme – mentre è presente nelle altre classi. Propria degli oli freschi, ad esempio, è la stretta banda carbonilica dovuta agli esteri collocata a 1750-1740  $\text{cm}^{-1}$ , che negli oli invecchiati è meno intensa e frazionata fra 1740 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  circa (MEILUNAS E ALTRI 1990; VAN DER WEERD E ALTRI 2005) che nei leganti proteici si trova a 1630-1680 (amide I), nelle resine vegetali a cavallo dei 1700 e in quelle animali tra 1715 e 1740  $\text{cm}^{-1}$ . Nel caso di resine è possibile distinguere tra molte varietà grazie alle bande caratteristiche nella regione delle impronte digitali (*fingerprints*). Le proteine esibiscono bande amide I e II attorno a 1650 e 1540  $\text{cm}^{-1}$  rispettivamente, e lo *stretching* NH intorno a 3300-3270  $\text{cm}^{-1}$ ; tuttavia arduo, date le esigue differenze, è distinguere tra i molti tipi di proteine esistenti (tra cui colle e uovo).

Proprio la possibilità di riconoscere anche in modalità non invasiva, ossia senza ricorrere a prelievi, i materiali organici, tra cui i leganti, rende questa metodologia di estremo interesse in ambito sia conservativo che storico-artistico. Mentre la spettrometria in riflettanza vis-NIR RS infatti offre la facoltà di riconoscere non invasivamente alcune materie coloranti organiche, un esame approfondito dei leganti è altrimenti possibile solo mediante gas-cromatografia (GC) accoppiata a spettrometria di massa (MS) – tecnica però microdistruttiva.

L'individuazione mediante FTIR non invasiva della presenza di olio o

tuorlo d'uovo (anzi più esattamente di proteine) rimane limitata ai casi in cui le bande caratteristiche non vengano coperte. Importante contributo all'identificazione dell'olio può venire dalla presenza di composti (saponi metallici) che si formano in presenza di ioni metallici (piombo, zinco, etc.) di alcuni pigmenti (ROBINET, CORBEIL 2003). A complicare l'interpretazione nel caso di misure non eseguite su sezioni o prelievi ma direttamente sull'opera, vi è la difficoltà a separare le informazioni provenienti dai vari strati, tanto che individuare il segnale delle proteine non indica necessariamente l'impiego di una tempera, quanto piuttosto il consueto uso di colla animale nella preparazione (SCHULZ, KROPP 1993). Si aggiunga che, come evidente, nulla assicura che l'olio eventualmente individuato non sia stato introdotto a seguito di operazioni di restauro antiche o di ringiovanimento della pellicola pittorica: per questo è opportuno che lo studio della presenza di oli siccativi si avvalga di microprelievi e successive analisi FTIR sulle sezioni ricavate e/o GC-MS, in modo da permettere un più attento esame strato per strato.

Tra le applicazioni a dipinti della FTIR, può rivelarsi particolarmente interessante lo studio delle preparazioni pittoriche – meglio se a vista, ai margini del dipinto o in lacune – essendo tale tecnica in grado di distinguere gesso (solfato di calcio biidrato), anidride (solfato di calcio anidro) e calcite (carbonato di calcio).

Come è stato ampiamente dimostrato, inoltre, le analisi FTIR sono particolarmente adatte per il riconoscimento delle fibre vegetali (GARSIDE, WYETH 2003), per lo studio di carte e disegni (WRIGHTMAN E ALTRI 1999), di manoscritti (ORNA E ALTRI 1989), di tessuti – sia per l'identificazione delle fibre (GAL E ALTRI 1991) che dei coloranti (CHEN E ALTRI 1994).

Di grande interesse le tecniche FTIR risultano per studi sul deterioramento e l'invecchiamento (MEILUNAS E ALTRI 1990).

Campo vastissimo di applicazione è poi costituito dalla conservazione di opere contemporanee, grazie alla possibilità di riconoscere materiali sintetici organici e non (SHEARER, DOYAL 1991).

I limiti posti all'identificazione di alcune sostanze dalla spettrometria FTIR quando adoperata in modalità completamente non invasiva suggeriscono quasi sempre il suo impiego insieme ad altre metodologie analitiche complementari, come XRF, vis-RS e Raman (BRUNI E ALTRI 2006).



## Riferimenti bibliografici

- R. BARER, A.R. COLE, H.W. THOMPSON, *Infra-red spectroscopy with the reflecting microscope in physics, chemistry and biology*, in «Nature», 163, 1949, 198-203.
- P.A. GRIFFITHS, J.A. DE HASETH, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, New York 1986.
- R.J. MEILUNAS, *The application of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy to the analysis of paint surfaces*, Bachelor's thesis, Boston 1986.
- M.V. ORNA, P.L. LANG, J.E. KATON, T.F. MATHEWS, R.L. NELSON, *Application of infrared microspectroscopy to art historical questions regarding medieval manuscripts*, in R. ALLEN (a cura di), *Archaeological Chemistry* 4, Washington 1989, 265-288.
- H. STAATS, E.H. KORTE, D. KOLEV, *Infrared reflection studies of historical varnishes*, in R. JORDANOV (a cura di), *Recent Developments in Molecular Spectroscopy*, Teaneck 1989, 64-74.
- R.J. MEILUNAS, J.G. BENTSEN, A. STEINBERG, *Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy*, in «Studies in Conservation», 35, 1990, 33-51.
- T. GÁL, I. AMBRUS, S. URSZU, *Forensic analysis of textiles fibres by Fourier transform infrared diamond cell technique*, in «Acta Chimica Hungarica», 128, 1991, 919-928.
- G.L. SHEARER, S. DOYAL, *Use of FTIR in the conservation of twentieth-century objects*, in P.B. VANDIVER, J. DRUZIK, G.S. WHEELER, *Materials Issues in Art and Archaeology* 2, (Symposium Held 17-21 April 1990, San Francisco), Pittsburg 1991, 813-823.
- H. SCHULZ, B. KROPP, *Microspectroscopy FTIR reflectance examination of paint binders on ground chalk*, in «Fresenius' Journal of Analytical Chemistry», 346, 1993, 114-122.
- C.-S. CHEN, C.W. BROWN, M.J. BIDE, *Non-destructive near-IR analysis for the identification of dyes on textiles*, in «Journal of the Society of Dyers and Colourists», 110, 1994, 196-199.
- M.R. DERRIK, D. STULIK, J.M. LANDRY, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles 1999.
- S.D. WRIGHTMAN, A. MURRAY, H.F. SHURVELL, *The identification of pigments in paper coatings by infrared spectroscopy*, in «Internet Journal of Vibrational Spectroscopy», 3, 1999.
- M. BACCI, *UV-VIS-NIR, FT-IR, and FORS Spectroscopies*, in E. CILIBERTO, G. SPOTO (a cura di), *Modern analytical methods in Art and Archaeology*, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto 2000, 321-360.
- I. ADROVER GRACIA, *Applicazioni della spettrofotometria IR allo studio dei beni culturali*, Padova 2001.

- M. FABBRI, M. PICOLLO, S. PORCINAI, M. BACCI, *Mid-Infrared Fiber-Optics Reflectance Spectroscopy: A Noninvasive Technique for Remote Analysis of Painted Layers. Part I: technical Setup; Part II: Statistical Analysis of Spectra*, in «Applied Spectroscopy», 55, 2001, 420-433.
- L. ROBINET, M.C. CORBEIL, *The characterization of Metal Soaps*, in «Studies in Conservation», 48, 2003, 23-40.
- P. GARSIDE, P. WYETH, *Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy*, in «Studies in Conservation», 48, 2003, 269-275.
- M. PICOLLO (a cura di), *The Sixth Infrared and Raman User Group Conference (IRUG6), Proceedings of the Conference*, (Firenze 29 marzo - 1 aprile 2004), Padova 2005.
- J. VAN DER WEERD, A. VAN LOON, J.J. BOON, *FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil*, in «Studies in Conservation», 50, 2005, 3-22.
- C. MILIANI, F. ROSI, B.G. BRUNETTI, A. SGAMELOTTI, *Studio della tecnica pittorica tramite tecniche spettroscopiche molecolari non invasive*, in M. OLIVARI (a cura di), *Andrea Mantegna, la Madonna dei Cherubini*, Milano 2006, 57-60.
- S. BRUNI, S. CAGLIO, G. POLDI, *La materia del zogiolo. La Madonna della Tenerezza secondo le analisi non invasive integrate*, in L. PUPPI (a cura di), *Un Mantegna da scoprire: la Madonna della Tenerezza*, Milano 2006, 70-95.

## 2.4 Spettrometria Raman

---

La spettrometria Raman, o spettroscopia Raman come ancora si usa dire, è una metodologia di analisi molecolare in grado di fornire precise informazioni su un'ampia classe di composti inorganici e organici. Adoperata senza richiedere l'asportazione di materiale dall'opera è in grado di caratterizzarne i materiali dello strato superficiale.

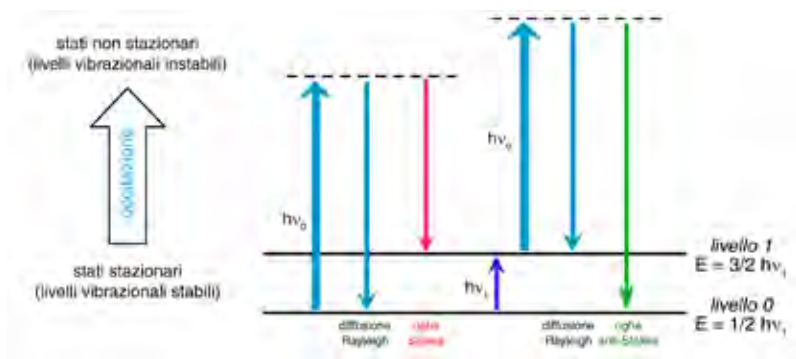
### *Principi fisici e metodo*

Questo tipo di spettroscopia si basa sull'effetto Raman, ossia sul fenomeno di riemissione radiativa che segue una collisione anelastica della radiazione elettromagnetica sul campione. Quando la luce investe un composto, infatti, possono verificarsi urti elastici, in cui la radiazione riemessa (in varie possibili direzioni a seconda dell'oggetto in esame) ha frequenza identica a quella incidente (diffusione di Rayleigh), e urti anelastici, in cui la radiazione emessa ha frequenza diversa da quella iniziale, in quest'ultimo caso si ha la diffusione Raman o effetto Raman [fig.1]. Nel caso la frequenza emessa sia inferiore a quella incidente si hanno le cosiddette righe Stokes, nel caso sia superiore si hanno le righe anti-Stokes. Nell'effetto Raman le differenze di energia sono quantizzate, ossia fisse e costanti a seconda del composto esaminato, e corrispondono alle differenze di energia tra i livelli vibrazionali o rotazionali delle molecole. Per tale ragione è possibile, in linea di principio, riconoscere una molecola dallo studio del suo spettro di diffusione Raman. L'analisi Raman, coinvolgendo solo vibrazioni o rotazioni delle molecole, non produce in esse alterazioni di sorta.

Nel caso delle vibrazioni, l'eccitazione – ossia l'aumento di energia nella molecola – prodotta dalla radiazione incidente fa passare la molecola da uno stato stabile (stazionario) a uno instabile (non stazionario), come si vede nella rappresentazione in termini di livelli energetici della [fig.2], in cui sono indicate le successive diseccitazioni sia per effetto Rayleigh che Raman. La possibilità di avere riemissioni di energia maggiore di quella assorbita (righe anti-Stokes) dipende dal fatto che la molecola si trovi in uno stato stazionario superiore,



1. La radiazione monocromatica incidente sul campione/superficie produce sia diffusione Rayleigh, di identica frequenza, che una debole diffusione Raman, di frequenza diversa e caratteristica delle molecole presenti.

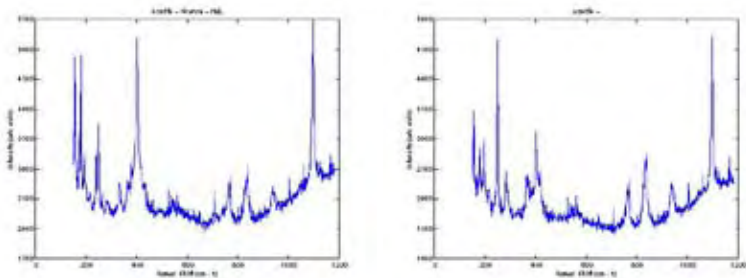


2. L'origine dell'effetto Raman vibrazionale in uno schema indicante i livelli energetici della molecola: se la riemissione di energia è pari a quella assorbita si ha la diffusione Rayleigh, altrimenti, se l'energia restituita è inferiore si hanno le cosiddette righe Stokes, se superiore anti-Stokes.

e non si ha ovviamente alcuna violazione della legge di conservazione dell'energia. Ad ogni buon conto le righe Stokes, a temperatura ambiente, sono decisamente più intense di quelle anti-Stokes.

Gli strumenti misurano le frequenze della radiazione diffusa Raman (vibrazionali o rotazionali) e calcolano ogni differenza  $\Delta\nu$  (detta *Raman shift*) tra la frequenza della radiazione incidente e ciascuna frequenza Raman prodotta:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{incidente}} - \nu_{\text{Raman}}$$



3. Esempi di spettri Raman (tra 150 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ ) di due campioni di azzurrite, il primo proveniente dai dintorni di Vicenza. Tratto dal database on-line dell'Università di Parma.

Il risultato viene espresso in termini di numero d'onda  $n$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) in spettri che riportano in ascissa i valori  $\Delta\nu$  ottenuti e in ordinata l'intensità misurata per la radiazione di quella frequenza Raman, spettri costituiti da picchi (righe) in genere piuttosto stretti [fig.3]. È importante rilevare che questo shift  $\Delta\nu$  è indipendente dalla frequenza della radiazione incidente, ossia dalla sorgente di eccitazione impiegata. Quindi si ottiene il medesimo shift eccitando, ad esempio, con laser da 514,5 nm (fascio di colore verde) così come con laser da 488 nm (fascio di colore blu), avendo pertanto spettri con righe in posizioni fisse, entro la risoluzione dello strumento.

L'effetto Raman può manifestarsi irraggiando il campione con radiazione di ogni lunghezza d'onda del visibile e del vicino infrarosso, ma l'intensità della radiazione Raman così prodotta è talmente bassa (1 su 10 miliardi di fotoni riemessi) da non essere leggibile se non impiegando per l'eccitazione una radiazione monocromatica sufficientemente intensa, motivo che impone l'impiego di una sorgente laser, ossia monocromatica, coerente, collimata, altamente focalizzabile. Le varie frequenze fisse disponibili per il laser consentono di studiare campioni colorati evitando possibili transizioni elettroniche.

L'interpretazione degli spettri Raman richiede il confronto con banche dati, in cui sono riportati i valori degli *shift* individuabili e di quelli più caratteristici. Sovente, in specie in presenza di materiali organici, il segnale delle emissioni Raman viene coperto dall'emissione di radiazione dovuta al fenomeno della fluorescenza, che va minimizzato per permettere di ottenere uno spettro significativo.

## Strumentazione

Uno strumento per l'acquisizione di spettri Raman consta di quattro componenti: una sorgente monocromatica (laser), un sistema di campionamento, uno spettrometro con opportuno rivelatore e un sistema di gestione ed elaborazione dei dati (come un PC portatile). I laser più comunemente usati in spettroscopia Raman vanno dal blu (con radiazione avente lunghezza d'onda di 442 o 488 nm), al verde (514 o 532 nm), al rosso (633 o 647 nm), all'infrarosso (780, 785, 830 nm). Si tratta generalmente di laser a gas (che emettono nel visibile) o a semiconduttore dalla potenza in uscita massima di poche centinaia di milliwatt, opportunamente ridotta in modo da evitare intensità di radiazione eccessive, e pericolose, sul campione.

La radiazione laser viene inviata sul campione in esame, ossia sulla zona di misura, grazie al sistema di campionamento, che consente poi anche la raccolta della radiazione retrodiffusa lungo lo stesso cammino ottico, e può essere di tre tipi: macro, micro e remoto. Il macro – non adatto per solito alle analisi in situ di pigmenti – permette di analizzare campioni macroscopici senza sistemi di puntamento e focalizzazione, il campionamento micro prevede l'uso delle ottiche di un microscopio, e consente di studiare campioni microscopici (come il singolo grano di pigmento, dalle dimensioni dell'ordine del micron), mentre il sistema remoto usa una testa di campionamento per eseguire di fatto misure micro in remoto, così da garantirne l'utilizzo in situ sfruttando le fibre ottiche per il trasporto del segnale ed evitando l'ingombro dei sistemi di microscopia Raman da banco, ossia da laboratorio. Questa testa, che monta una videocamera per visualizzare esattamente il punto di misura, può essere mossa manualmente piuttosto che motorizzata, con movimento micrometrico di traslazione su due assi ortogonali ( $x$ - $y$ ), e viene montata su un apposito cavalletto stabilizzato. La direzione della radiazione incidente e di quella raccolta per riflessione è scelta perpendicolare alla superficie in esame. L'assenza di vibrazioni durante le operazioni di misura è fondamentale per la corretta messa a fuoco del campione, ciò rende sovente difficile operare in presenza di pubblico o comunque su ponteggi e in molte sale espositive.

Lo spettrometro è dotato in ingresso di un filtro (detto filtro notch) la cui funzione è quella di separare e arrestare l'intenso scattering di Rayleigh, che non porta informazioni sul materiale in esame, da quello Raman, in modo che l'intensità del primo (da 106 a 1012 volte maggiore di quest'ultimo) non copra il segnale del secondo. I rivelatori

impiegati per la raccolta del segnale Raman sono fotodiodi CCD di silicio raffreddati per effetto Peltier.

Sistemi Raman di tipo macro, resi estremamente compatti grazie all'uso di fibre ottiche e adoperati dall'industria per il riconoscimento in situ di inquinanti o sostanze tossiche, adulteranti e narcotici danno in genere risultati assai modesti su oggetti di interesse artistico.

I sistemi Raman precedentemente trattati, che adoperano spettrometri a reticolo invece che interferometri vengono definiti sistemi Raman dispersivi, in quanto il reticolo disperde (separa per diffrazione) la radiazione che lo attraversa. Una buona risoluzione spettrale è di  $6 \text{ cm}^{-1}$ .

Nel caso si adotti una eccitazione laser a 1060 nm, la spettroscopia Raman viene definita FT-Raman, ovvero utilizza la trasformata di Fourier per trattare il segnale raccolto. L'FT-Raman adopera un interferometro NIR invece di un reticolo di diffrazione, e un rivelatore al germanio (Ge) o InGaAs, in grado di operare nell'infrarosso.

Come detto, è un forte limite al campo di applicazione di questa metodologia il disturbo dovuto alla presenza di un segnale generato dall'emissione di fluorescenza, che va a coprire e quindi rendere illeggibile il segnale Raman, soprattutto in presenza di leganti. Solo in particolari casi, come per l'individuazione di alcune lacche, spettri di fluorescenza (si veda in merito il capitolo *Altre tecniche spettroscopiche* al paragrafo *Micro-fluorescenza UV- visibile in riflettanza*) possono essere utilizzati per la caratterizzazione dei materiali, come è stato possibile per la *Madonna con il Bambino e un coro di cherubini* di Mantegna, conservata a Brera. Per ridurre la fluorescenza può essere utile adoperare i sistemi per Raman dispersivo che utilizzano eccitazione laser nel vicino infrarosso (780 o 785 nm), oppure, ma con una soluzione microdistruttiva (dell'ordine del micron), si può accoppiare il sistema Raman con un laser UV-pulsato che permette la rimozione, grazie all'effetto di foto-ablazione non termica, degli strati di vernice che impediscono per la loro fluorescenza l'identificazione dei pigmenti (RUIZ-MORENO E ALTRI 2004), il che può essere consentito in limitati casi come in occasione di operazioni di restauro. Il vantaggio di minimizzare la fluorescenza che era prerogativa dell'FT-Raman è oggi raggiunto dai migliori Raman dispersivi nell'IR a 785 nm.

### *Cenni storici*

Nel 1928 il fisico indiano Chandrasekhara Venkata Raman osservò, adoperando luce solare filtrata come sorgente monocromatica, un filtro

colorato come monocromatore e l'occhio umano come rivelatore, oltre all'atteso scattering di Rayleigh l'esistenza di righe con frequenze maggiori e minori. Questo fenomeno, previsto teoricamente da Smekal nel 1923, è il cosiddetto effetto Raman.

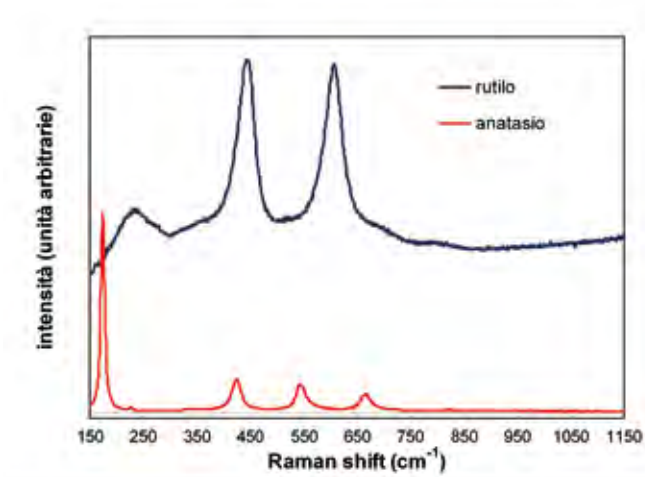
Fu nel 1969 che Tomas Hirschfeld suggerì di applicare la spettroscopia Raman anche a campioni di dimensioni dell'ordine del micron con l'ausilio di un microscopio.

A partire dalla fine degli anni Ottanta, in seguito ai progressi tecnici, cominciarono ad apparire sulle riviste scientifiche lavori circa le possibili applicazioni della spettroscopia Raman, tra cui uno specificamente dedicato all'indagine sui pigmenti pittorici comparve già nel 1992 ed ebbe ampio seguito. In parallelo, dal 1987 sono entrate in commercio strumentazioni FT-Raman, mentre dai primi anni Novanta si iniziano a produrre strumentazioni relativamente portatili, con eccitazione sia nel visibile che nel vicino IR. Recentemente, anche la tecnica FT-Raman, grazie allo sviluppo di teste di campionamento remote dotate di fibre ottiche, è stata applicata con successo in situ, per quanto le dimensioni della strumentazione non consentano di annoverarla tra le metodologie realmente portatili e adoperabili agilmente per misure sul campo.

È ragionevole credere, grazie all'affidabilità di questa metodologia di analisi, che nei prossimi anni questo campo di ricerca continuerà a crescere grazie allo sviluppo, ad esempio, delle strumentazioni mobili a fibre ottiche ma anche dei software per l'elaborazione dei dati.

Negli ultimi anni è stato sviluppato il cosiddetto confocal Raman, col quale è possibile la messa a fuoco a differenti profondità (dai micron ai millimetri) con alta risoluzione spaziale, ma sempre che il materiale degli strati superficiali – come uno strato pigmentato semitrasparente, una vernice protettiva, anche pigmentata, un vetro – sia trasparente alla radiazione in gioco, così da permettere la selezione dello strato sottostante e la lettura separata dei due strati. Si tratta di una tecnica, comunque in generale non invasiva, tipicamente non impiegabile in situ ma in laboratorio, a motivo della strumentazione richiesta e dell'importanza dell'assenza di vibrazioni. Sempre in laboratorio, e per oggetti di piccole dimensioni, si può adoperare il Raman imaging diretto (in 2D) o il mapping punto a punto, che consentono di ottenere la mappa della distribuzione spaziale di uno o più pigmenti appartenenti alla superficie dell'oggetto, sulla base dell'intensità di emissione Raman per una banda caratteristica scelta.



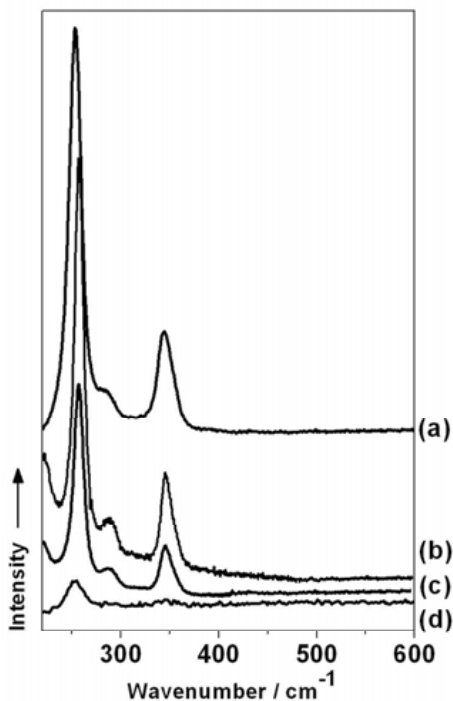


4. La possibilità di distinguere molecole di polimorfi nel caso di rutilo e anatasio, due delle quattro possibili forme cristalline del bianco di titanio (biossido di titanio), grazie alla spettrometria Raman.

### *Applicazioni*

L'analisi Raman offre informazioni caratteristiche sia per pigmenti inorganici che organici, e costituisce probabilmente, nel migliore dei casi, la tecnica ottimale per l'identificazione dei pigmenti dello strato superficiale, garantendo: un'alta risoluzione spaziale (al micron), una minima quantità di campione (anche un solo grano), la distinzione di molecole con stessa formula chimica ma diversa forma cristallina, ossia i polimorfi (il che non è possibile mediante altre analisi non invasive come XRF, PIXE e riflettanza nel visibile). Il Raman permette inoltre lo studio di alterazioni molecolari dovute a deterioramento, e una migliore lettura dei pigmenti inorganici che non la spettrometria IR.

Quanto all'individuazione delle molecole di polimorfi, un tipico esempio è costituito dal bianco di titanio o biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ), che esiste in quattro forme cristalline, tra cui rutilo, anatasio e brookite [fig.4].



5. Spettri Raman del cinabro, acquisiti con eccitazione laser a 531,5 nm (d), 632,8 nm (a), 780 nm (c) e del pigmento steso ad olio acquisito con eccitazione laser a 780 nm (b). Tratto da COSENTINO 2004, 96.

Per contro il segnale, nelle applicazioni alle opere di interesse storico-artistico, è spesso disturbato e coperto da effetti risonanti, in specie da fenomeni di fluorescenza, e alcuni pigmenti non risultano identificabili a causa delle deboli (perché lo scattering è basso e le particelle sono troppo piccole) o nulle emissioni Raman.

Dal momento che non tutte le lunghezze d'onda del laser eccitano efficacemente tutti i tipi di pigmenti, anzi alcuni pigmenti emettono un segnale Raman sufficientemente intenso da essere individuato solo sollecitati da determinate lunghezze d'onda, è di estrema importanza la scelta del laser più adatto allo studio del tipo di pigmento. Non solo, lunghezze d'onda d'eccitazione in grado di permettere il riconoscimento di un pigmento in polvere possono non essere adatte allo studio del medesimo pigmento steso a fresco, o ad olio, a colla, a tempera. Ad esempio il lapislazzuli è stato facilmente identificato su vari supporti e con diversi leganti con eccitazione nel rosso a 633 nm, solo in alcuni

casi (polvere, tempera di caseina, tempera d'uovo) eccitando nel verde (532 nm), mentre nel vicino IR (780 nm) solo lo si è individuato esclusivamente in stesure a fresco e ad olio (BURRAFATO E ALTRI 2005). Non così efficace invece si è rivelato il laser a 780 nm per studiare azzurrite, malachite e molti altri pigmenti, mentre poco identificabili in generale appaiono i pigmenti a base di cobalto. Un esempio riferito al cinabro, studiato con strumentazione da laboratorio, è presentato in [fig.5].

L'amplessima classe di materiali appartenenti al novero dei beni culturali studiabili mediante spettroscopia Raman è assai evidente dalla vasta letteratura disponibile: esistono studi pubblicati che trattano dell'identificazione di ambre e resine fossili, di resine vegetali e animali usate con funzione di protettivo, come nelle vernici, o a scopo decorativo, e di altri materiali organici; che trattano dell'analisi di materiali di corrosione dei metalli come del riconoscimento e caratterizzazione di vari minerali e gemme, di vetri e tessere musive in pasta vitrea, di ceramiche di diverso tipo (sigillata, lustri, maioliche, porcellane) precisandone i metodi e le fasi di lavorazione.

Di particolare interesse, e foriero di promettenti sviluppi anche in situ, lo studio degli inchiostri, delle matite e dei pigmenti su carta, che va ad affiancarsi a uno dei campi di applicazione principali di questa metodologia analitica, la caratterizzazione e l'accurata discriminazione dei pigmenti sui più diversi supporti, come i coloranti nei tessuti (più tipicamente studiati mediante analisi FTIR), i pigmenti adoperati nell'arte primitiva rupestre, nei papiri, nei manoscritti e codici miniati.

Proprio nel campo delle indagini sui manoscritti l'analisi Raman ha trovato il suo principale sviluppo, non solo in termini di identificazione dei pigmenti ma anche fornendo informazioni utili a scopo conservativo, e come indicazioni per il restauro.

Vari sono gli studi sulle alterazioni: ad esempio è stato indagato dettagliatamente il ruolo che l'inquinamento da H<sub>2</sub>S ha nell'annerimento dei pigmenti a base di rame, carbonato di piombo, ossidi, idrossidi e solfati, con particolare attenzione ai pigmenti utilizzati nei manoscritti oltre che negli acquarelli. Grazie a questi studi la presenza di biossido di piombo, ad esempio, su un manoscritto fiorentino del XV secolo può essere attribuita con certezza all'ossidazione del bianco di piombo trasformatosi in solfito di piombo e/o in biossido di piombo (BICCHIERI E ALTRI 2000). E la presenza di pararealgar (pigmento giallo, polimorfo del realgar) in un'opera di Tintoretto è stata collegata al degrado fotochimico del pigmento originale, il realgar.

Il Raman può contribuire inoltre al riconoscimento di precedenti interventi di restauro che, eseguiti con materiali e metodi non sufficientemente testati, possono compromettere l'integrità del manoscritto. Come si è visto su un manoscritto persiano del XIII secolo (CLARK, GIBBS 1998), in buono stato di conservazione salvo che per il pigmento verde, identificato come verdigris, e per quello blu, lazurite, che apparivano invece molto degradati. Degrado attribuito principalmente al restauro che negli anni Settanta ha adoperato nylon solubile, una soluzione di N-metossimetilnylon in metanolo.

Ulteriori studi riguardano la caratterizzazione Raman di antiche pergamene, utili anche come base per future ricerche sulla loro interazione con i pigmenti e i leganti presenti nei manoscritti. In particolare, si sono individuate tracce delle procedure utilizzate per la loro preparazione e in molti casi è stata rilevata la presenza di solfati e calce spenta.

I lavori dedicati all'identificazione dei pigmenti sono al momento i più numerosi. Le analisi Raman su prelievi hanno portato ad individuare pigmenti, leganti e preparazioni pittoriche di cui non si aveva notizia. Sono state documentate trasformazioni del colore dovute a miscele instabili, all'adozione di pigmenti sperimentali o alla reazione dei pigmenti con i materiali di supporto. Ad esempio, sono stati diffusamente verificati l'annerimento del carbonato basico di piombo attraverso il contatto con il bianco d'uovo, usato nel medioevo come legante per i manoscritti, e l'instabilità delle miscele di tetraossido di piombo e di cinabro esposte a forte illuminazione.

Si è anche dimostrato ampiamente che l'analisi dei pigmenti stesi deve essere eseguita evitando l'eventuale degradazione di questi indotta dal laser (che si può avere utilizzando potenze alte). In taluni casi, infatti, è stata pubblicata la notizia dell'identificazione di particolari pigmenti rari, rivelatisi poi prodotti di degrado, come è accaduto sul *Trionfo d'amore* di Botticelli, riconoscendo prima tra i pigmenti plattnerite ( $PbO_2$ ) e galena ( $PbS$ ), poi verificando che questi composti provenivano in realtà dalla degradazione dovuta al laser dei pigmenti a base di piombo realmente utilizzati nel dipinto (SMITH E ALTRI 2001).

Lo studio Raman non invasivo su dipinti a olio o tempera presenta purtroppo ancora delle difficoltà tecniche legate essenzialmente ai fenomeni di fluorescenza generati dal legante e dalla vernice. I primi lavori realizzati su dipinti a olio erano distruttivi, avvalendosi di diclorometano per la rimozione della vernice e del legante (DAVWEY E ALTRI 1994). Per ottenere analisi Raman realmente non invasive si è dovuto attendere la diffusione dei sistemi Raman dispersivi nel vicino infra-

rosso, con i quali si sono potuti studiare alcuni dipinti italiani del XVII secolo (RUIZ-MORENO E ALTRI 2003), mentre un sistema FT-Raman dotato di fibre ottiche è stato testato con successo su alcuni dipinti di vari autori del Novecento (VANDENABEELE E ALTRI 2001).

Nonostante studi in microscopia Raman eseguiti in laboratorio, adoperando una sorgente laser nel vicino IR a 780 nm in modo da ridurre il contributo della fluorescenza, dimostrino (VANDENABEELE E ALTRI 2000) la possibilità e l'affidabilità della tecnica Raman per identificare leganti, vernici e cere quando isolati dal contesto, l'applicabilità sul campo con successo appare assai ardua, come si è ampiamente sperimentato.

Mentre grande efficacia riveste in genere l'impiego della spettrometria Raman su superfici affrescate.

### *Riferimenti bibliografici*

- B. GUINEAU, *Non-destructive analysis of organic pigments and dyes using Raman microprobe, microfluorometer or absorption microspectrophotometer*, in «Studies in Conservation», 34, 1989, 38-44.
- R. DAVEY, D.J. GARDINER, B.W. SINGER, M. SPOKES, *Examples of Analysis of Pigments from Fine Art Objects by Raman Microscopy*, in «Journal of Raman Spectroscopy», 25, 1994, 53-57.
- R.J.H. CLARK, P.J. GIBBS, *Raman Microscopy of a 13th-Century Illuminated Text*, in «Analytical Chemistry», 70, 1998, 99A-103A.
- M. BICCHIERI, M. NARDONE, A. SODO, *Application of micro-Raman spectroscopy to the study of an illuminated medieval manuscript*, in «Journal of Cultural Heritage», 1, 2000, 277-279.
- V. OTIENO-ALEGO, *Raman Microscopy: A useful tool for the archaeometric analysis of pigments*, in D.C. CREAGH E D.A. BRADLEY (a cura di), *Radiation in Art and Archaeometry*, Amsterdam, 2000, 76-100.
- 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*, in «Analytica Chimica Acta», 407, 2000, 261-274.
- P. VANDENABEELE, F. VERPOORT, L. MOENS, *Non-destructive analysis of paintings using Fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics*, in «Journal of Raman Spectroscopy», 32, 2001, 263-269.
- G.D. SMITH, L. BURGIO, S. FIRTH, R.J.H. CLARK, *Laser-induced degradation of lead pigments with reference to Botticelli's 'Trionfo d'Amore'*, in «Analytica Chimica Acta», 440, 2001, 185-188.

- F. CARIATI, S. BRUNI, *Raman spectroscopy*, in E. CILIBERTO, G. SPOTO (a cura di), *Modern analytical methods in Art and Archaeology, Chemical Analysis Series*, 155, New York, 2000, 255-280.
- S. RUIZ-MORENO, R. PEREZ-PUEYO, A. GABALDON, M. SONEIRA, C. SANDALINAS, *Raman laser fibre optic strategy for non-destructive pigment analysis. Identification of a new yellow pigment (Pb,Sn,Sb) from the Italian XVII century painting*, in «Journal of Cultural Heritage», 4, 2003, 309-313.
- M. CASTILLEJO, M. MARTÍN, M. OUJA, E. REBOLLAR, C. DOMINGO, J.V. GARCÍA-RAMOS, S. SÁNCHEZ-CORTÉS, *Effect of wavelength on the laser cleaning of polychromes on wood*, in «Journal of Cultural Heritage», 4, 2004, 243-249.
- A. COSENTINO, *Spettroscopia Raman per i beni culturali. Il progetto ColoRaman*, testi di dottorato, Università degli Studi di Catania, Catania 2004.
- S. RUIZ-MORENO, A. LOPEZ-GIL, A. GABALDON, C. SANDALINAS, *Raman spectroscopy and UV pulsed laser: an excellent symbiosis?*, in «Journal of Raman Spectroscopy», 35, 2004, 640-645.
- G. BURRAFATO, M. CALABRESE, A. COSENTINO, A.M. GUELI, S.O. TROJA, A. ZUCCARELLO, *Il problema dell'identificazione tramite spettroscopia Raman dei pigmenti stesi ad olio, ad affresco e a tempera: il progetto ColoRaman*, in *Atti del Terzo Congresso Nazionale di Archeometria* (Bressanone, febbraio 2004), Bologna 2005, 303-312.
- M. PICOLLO (a cura di), *The Sixth Infrared and Raman Users Group Conference (IRUG6), Proceedings of the Conference* (Firenze 29 marzo -1 aprile 2004), Padova 2005.

## 2.5 Altre tecniche spettroscopiche

---

Indichiamo qui alcune delle metodologie analitiche spettroscopiche che ci paiono tra quelle più interessanti, in aggiunta a quelle già trattate, per lo studio dei materiali costituenti opere pittoriche e oggetti policromi in generale.

### ***Varianti della tecnica EDXRF: TXRF e SSXRF***

Una importante variante della tecnica EDXRF, ma microinvasiva e non eseguibile con strumenti portatili, è l'analisi TXRF (*Total reflection X-Ray Fluorescence analysis*), che sfrutta il processo di riflessione totale della radiazione X su un supporto riflettente (KLOCKENKAMPER 1997). Il campione da analizzare viene diluito e depositato sulla superficie di tale supporto in uno strato sottile, in modo che gli effetti di autoassorbimento della radiazione X all'interno del campione siano trascurabili. Il rivelatore è posizionato a distanza millimetrica dalla superficie del campione, che viene irraggiato con angolo estremamente piccolo rispetto alla superficie [fig.1], in tal modo l'effetto combinato della grande efficacia nell'eccitazione, di un autoassorbimento ridotto al minimo e della diffusione della radiazione di eccitazione fuori dall'angolo solido del rivelatore produce una sensibilità dell'ordine delle parti per miliardo (ppb). L'analisi quantitativa si ottiene ricorrendo ad uno standard interno, cioè aggiungendo una quantità nota di un elemento di riferimento. L'esame è basato su un microprelievo inferiore al microgrammo e fino al picogrammo (precisamente tra  $10^{-7}$  e  $10^{-12}$  g), quindi richiede una quantità estremamente ridotta di materiale, ai limiti della visibilità, il che rende l'analisi, che pure è invasiva, di fatto microinvasiva, tanto da fare di essa una metodologia di grande interesse applicativo su opere oggetto di restauro, e in specie di affreschi e pitture murali in genere (BRUNI E ALTRI 2002), in cui la minima quantità richiesta, pochi grani di pigmento, può essere agevolmente prelevata mediante un cotton fioc per misure qualitative o con bisturi per quantitative. Motivi questi che ne giustificano almeno la citazione nell'ambito



1. Schema di una strumentazione per TXRF.

di un volume dedicato alla diagnostica non invasiva. Nonostante ciò, l'analisi è ancora assai poco adoperata in ambito archeometrico.

Un'ulteriore variante della ED-XRF è l'analisi SSXRF (*Synchrotron Source X-ray Fluorescence*) che sfrutta come sorgente X la cosiddetta radiazione di sincrotrone, ossia la radiazione X prodotta durante la deflessione magnetica di fasci di elettroni ad alta energia (intorno ai 3 GeV) adoperati nei sincrotroni. Molti i vantaggi di questa fonte di eccitazione per gli scopi archeometrici (HARBOTTLE E ALTRI 1986), tra questi le alte intensità del fascio e la sua polarizzazione, l'alta sensibilità e la possibilità di eseguire analisi in diffrazione X per riconoscere la struttura cristallina del materiale (pigmento o altro) in esame. Analogamente alla TXRF, la SSXRF è adoperata su campioni anche di ridottissime dimensioni.

### ***Le analisi elementari con fasci di ioni: PIXE, PIGE, RBS***

Vengono classificate sotto il nome di analisi con fasci di ioni (IBA, ossia *Ion Beam Analyses*) alcune metodologie per l'analisi elementare in cui l'oggetto di analisi viene investito non da radiazioni bensì da particelle cariche (protoni, ioni), le più adatte alle applicazioni archeometriche (LAHANIER 1986): sono PIXE, PIGE e RBS, le due ultime definibili come tecniche nucleari, dal momento che coinvolgono i nuclei atomici del volume irraggiato. Si tratta di tecniche non invasive che non possono essere eseguite *in situ* a motivo delle dimensioni della strumentazione, salvo che per l'isolato caso di un sistema PIXE reso trasportabile grazie all'impiego di isotopi emettitori  $\alpha$  come sorgente. Hanno in comune con TXRF e SSXRF l'alta sensibilità e la capacità di studiare anche concentrazioni estremamente basse, oltre che eventualmente campioni molto piccoli.

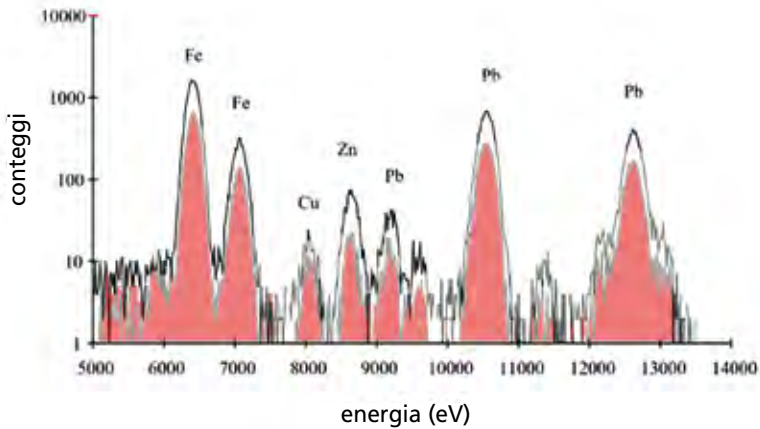


Tra queste la PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) è la fluorescenza X indotta da particelle (tipicamente protoni), si basa infatti sui medesimi principi della spettroscopia XRF, con la fondamentale differenza che l'eccitazione degli atomi campione avviene per bombardamento con particelle cariche (ioni), solitamente protoni, invece che con radiazione X. Gli spettri PIXE sono quindi del tutto analoghi a quelli EDXRF. La PIXE permette l'analisi elementare qualitativa e in un gran numero di casi anche quantitativa. Nessuna informazione offre, come del resto la tecnica XRF, sulle componenti organiche.

L'utilizzo di un fascio di particelle invece di un fascio di fotoni consente una maggiore focalizzazione del fascio sul campione e quindi una migliore risoluzione spaziale, il che rende la PIXE particolarmente adatta allo studio non invasivo di disegni e manoscritti (CANART E ALTRI 1993) o di sottili saldature o decorazioni proprie di oggetti metallici come i gioielli. Inoltre è possibile, variando l'energia del fascio incidente – che è dell'ordine di pochi MeV – effettuare scansioni in profondità di strati pittorici sottili, come recentemente mostrato per la *Madonna dei fusi* attribuita a Leonardo da Vinci di collezione privata (MANDÒ E ALTRI 2005), ottenendone la successione stratigrafica in termini di composizione elementare. Dal punto di vista dell'impiego su dipinti, tuttavia, la ridotta penetrazione del fascio rispetto alla XRF tradizionale, la consiglia solo per casi particolari. Diversamente dalla EDXRF la PIXE, dal momento che l'energia minima rivelata è intono al KeV, permette di riconoscere anche alcuni pigmenti costituiti da elementi relativamente leggeri (a partire dal sodio), come il lapislazzuli, e il carattere quantitativo delle misure consente una differenziazione fra i differenti tipi o varietà basata sulle impurezze. Inoltre, lo studio quantitativo delle impurezze in alcuni materiali favorisce gli studi di provenienza.

Degno di rilievo l'impiego di questa metodologia per lo studio composizionale degli inchiostri di tipo ferro-gallico, che permette di distinguere inchiostri ferro-gallici di diversa composizione, e quindi prodotti in tempi e/o luoghi differenti. Come mostrato negli straordinari studi compiuti mediante PIXE su manoscritti di Galileo Galilei al fine di valutare se alcune sue annotazioni – anche confrontate con i suoi documenti datati – fossero tra loro coeve o frutto di elaborazioni successive (GIUNTINI E ALTRI 1995). In [fig.2] è presentato il confronto tra lo spettro del foglio f.128 – che tratta della caduta dei gravi e della definizione di velocità – con il foglio datato 18 ottobre 1604: i due spettri sono quasi sovrapponibili.

Nel caso delle analisi PIGE (*Particle Induced Gamma Emission*), un fascio di particelle collide sul campione eccitandone i nuclei atomici e inducendo reazioni nucleari che comportano l'emissione istantanea di radiazione gamma,

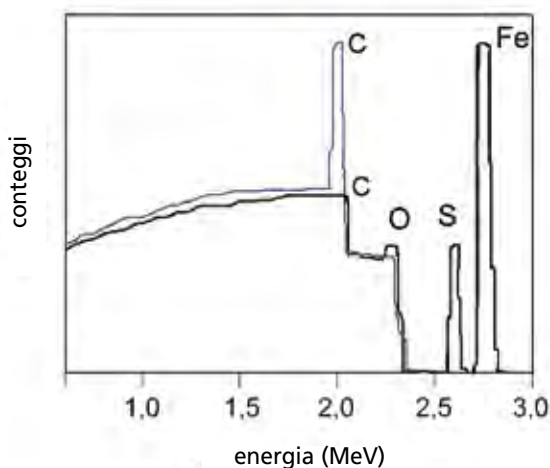


2. Confronto tra due spettri PIXE relativi a due manoscritti di Galileo Galilei: una misura sul foglio 128 (con i picchi evidenziati in rosso), sovrapposta a quella del documento del 18 ottobre 1604. Per gentile concessione di Pier Andrea Mandò, Università degli Studi di Firenze.

la cui energia è caratteristica della singola reazione e quindi del singolo elemento chimico, che viene così individuato. Il fenomeno vale per gli elementi aventi basso numero atomico (Na, Mg, Al, Si, P, F), per i quali le particelle del fascio possono avvicinarsi di più al nucleo-bersaglio (per la repulsione coulombiana meno forte) fino ad indurre l'eccitazione nucleare. La PIGE si rivela particolarmente adatta per misure quantitative su materiali aventi elementi peso atomico inferiore a 30 ed è da ritenersi un'analisi completamente non invasiva, favorendo lo studio di pochi pigmenti leggeri come il lapislazzuli (GRASSI E ALTRI 2004).

Se l'energia delle particelle incidenti è inferiore a 5-10 MeV, non si corre il rischio di indurre radioattività nel materiale, come avviene invece nelle analisi CPAA (*Charged Particle Activation Analysis*), tipicamente eseguite con energie superiori a 10 MeV.

L'analisi RBS (*Rutherford Back Scattering*) si basa sulla retrodiffusione degli ioni incidenti sull'area di analisi da parte dei nuclei costituenti il materiale. Infatti in una collisione di tipo elastico di una particella del fascio con un nucleo del bersaglio la particella viene deflessa (*scattering*) ad angoli variabili. Per un dato angolo di scattering, l'energia della particella del fascio dopo la collisione dipende solo dalla massa del nucleo bersaglio: tale energia è minore dopo collisioni con nuclei più leggeri, maggiore dopo collisioni con nuclei più



3. Confronto tra due spettri RBS relativi a carta con tracciato di grafite (linea viola) e inchiostro ferro-gallico (linea nera).

pesanti. Da qui la possibilità di riconoscere gli elementi presenti, ciascuno caratterizzato da nuclei di massa differente.

Prima di subire una collisione con un nucleo, le particelle del fascio penetrano nel bersaglio perdendo progressivamente energia a causa delle interazioni con gli elettroni. Lo stesso avviene dopo l'urto, infatti la particella retrodiffusa perde energia prima di tornare all'indietro verso il rivelatore. Dalla misura dell'energia di una particella diffusa si ricava dunque anche la profondità alla quale è avvenuta la collisione. Pertanto lo spettro di energia delle particelle diffuse fornisce informazioni sulla composizione del bersaglio e sulla distribuzione degli elementi in funzione della profondità. In [fig.3] sono presentati due spettri RBS relativi a una particella alfa da 3 MeV su una carta spessa rivestita di un sottile tracciato eseguito con inchiostro ferro-gallico in superficie, di due micron di spessore (linea nera), e di un segno di grafite spesso un micron (linea viola). Nel primo caso risultano individuabili ferro, zolfo e tracce di ossigeno del solfato di ferro ( $\text{FeSO}_4$ ); il contributo dell'ossigeno allo spettro deriva sia dall'ossigeno del solfato (in superficie) che da quello nella cellulosa della carta. Dalla larghezza del picco di questi elementi si determina lo spessore dello strato di inchiostro. Nello spettro viola si nota il contributo del carbonio allo spettro, che deriva sia dal carbonio della grafite (presente come picco di larghezza definita, legata allo spessore della traccia di matita) che da quello nella cellulosa della carta, il cui contributo allo spettro è più largo, indice della perdita di energia delle particelle alfa lungo il cammino (maggiore spessore) del supporto cartaceo.

### ***Micro-fluorescenza UV-visibile in riflettanza***

La micro-fluorescenza UV-visibile in riflettanza (micro-RF) è una metodologia spettroscopica non invasiva, eseguibile in situ, che adopera un laser emettitore nel visibile (neodimio-YAG a 532 nm) accoppiato con un microsonda, un policromatore, un rivelatore CCD e fibre ottiche in quarzo per sollecitare una fluorescenza. Si tratta di una analisi di tipo Raman che adopera la fluorescenza – in genere da evitare nelle misure Raman tradizionali – per consentire il riconoscimento di alcuni materiali. Un utilizzo di qualche interesse riguarda la caratterizzazione della luminescenza delle lacche: una emissione intensa con massimo a circa 625 nm è tipica, ad esempio, della lacca di kermes (MILIANI E ALTRI 2006).

### ***Spettroscopia dei tempi di vita di fluorescenza (FLIM)***

La spettroscopia dei tempi di vita di fluorescenza o *Fluorescence Lifetime Imaging* (FLIM) è una tecnica per immagine, quindi telemetrica, classificabile con più pertinenza tra quelle spettroscopiche. Si basa sulla misurazione dell'intensità della fluorescenza UV e del suo tempo di vita, ossia del tempo di permanenza dell'effetto di fluorescenza, che varia a seconda delle sostanze e può aiutare se non a identificarle con sicurezza, almeno a mappare la loro distribuzione superficiale (COMELLI E ALTRI 2004). Tipicamente impiega come sorgente di eccitazione un laser UV (emissione a 337 nm) impulsato con impulsi di 1 ns emessi con frequenza di 50 Hz, la cui radiazione è trasferita sull'area di misura mediante fibra ottica. Il laser è sincronizzato con un'opportuna telecamera CCD che registra una sequenza di immagini da cui è ricavabile il comportamento temporale della fluorescenza. Infine, uno spettrometro portatile sensibile tra 400 e 800 nm, con risoluzione spettrale di 1 nm, completa l'apparecchiatura.

La FLIM può fornire dati di qualche interesse soprattutto grazie all'integrazione con altre analisi, come dimostrato per gli affreschi con le *Storie della vita di santo Stefano e del Battista* di Filippo Lippi nella Cattedrale di Prato (TONIOLO E ALTRI 2005).

Applicata su superfici affrescate e sculture, è anche usata per individuare accumuli di sporco o tracce di particolari interventi conservativi pregressi (COMELLI E ALTRI 2006).

## Riferimenti bibliografici

- G. HARBOTTLE, A.M. GORDON, K.W. JONES, *Use of synchrotron radiation in archaeometry*, in «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B», 14, 1986, 116-122.
- C. LAHANIER, G. AMSEL, C. HEITZ, M. MENU, H.H. ANDERSEN, *ION BEAM, Analysis in Arts and Archaeology, Topical issue*, «Nuclear Instruments and Methods B», 14, 1986.
- P. CANART, M. MANIACI, P. SAMMURI, R. CAMBRIA, P. DEL CARMINE, M. GRANGE, F. LUCARELLI, P. A. MANDÒ, *Recherches sur la composition des encres utilisés dans les manuscrits grecs et latins de l'Italie méridionale au Xie siècle*, in M. MANIACI, P. F. MUNAFÒ (a cura di), *Ancient and Medieval Book Materials and Techniques*, (Erice, 18-25 September 1992), II, (Studi e Testi, 357-358), Città del Vaticano 1993, pp. 29-56.
- L. GIUNTINI, F. LUCARELLI, P. A. MANDÒ, W. HOOPER, P. H. BARKER, *Galileo's writings: Chronology by PIXE*, in «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B», 95, 1995, 389-392.
- R. KLOCKENKAMPER, *Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis*, London, 1997.
- R. VAN GRIEKEN, A. MARKOWICZ, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, New York, 2002.
- S. BRUNI, F. CARIATI, L. CONSOLANDI, A. GALLI, V. GUGLIELMI, N. LUDWIG, M. MILAZZO, *Field and laboratory spectroscopic methods for the identification of pigments in a Northern Italian eleventh century fresco cycle*, in «Applied Spectroscopy», 56, 2002, 827-833.
- D. COMELLI, C. D'ANDREA, G. VALENTINI, R. CUBEDDU, C. COLOMBO, L. TONIOLO, *Fluorescence lifetime imaging and spectroscopy as a tool for non destructive analysis of works of art*, in «Applied Optics», 43, 2004, 2175-2183.
- N. GRASSI, A. MIGLIORI, P.A. MANDÒ, H. CALVO DEL CASTILLO, *Identification of lapislazuli pigments in paint layers by PIGE measurements*, in «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B», 219-220, 2004, 48-52.
- P.A. MANDÒ, M.E. FEDI, N. GRASSI, A. MIGLIORI, *Differential PIXE for investigating the layer structure of paintings*, in «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B», 239, 2005, 71-76.
- L. TONIOLO, L.E. DEPERO, R. PEDRAZZANI, I. VIOLA, R. CUBEDDU, D. COMELLI, G. VALENTINI, *Mapping of mural paintings by fluorescence lifetime imaging and related micro destructive measurements in Proceedings of 8<sup>th</sup> International Conference on Non-Destructive Investigation and Microanalysis* (Lecce, 15-19 maggio 2005), Lecce 2005.
- C. MILIANI, F. ROSI, B.G. BRUNETTI, A. SGAMELLOTTI, *Studio della tecnica pittorica tramite tecniche spettroscopiche molecolari non invasive*, in M. OLIVARI (a cura di), *Andrea Mantegna, la Madonna dei Cherubini*, Milano 2006, 57-60.

D.COMELLI, G. VALENTINI, R. CUBEDDU, L. TONIOLO, *Le indagini di fluorescenza per immagini risolta in tempo per la mappatura dei contaminanti superficiali*, in M.T. FIORIO, L. TONIOLO (a cura di), *La Pietà Rondanini: il Michelangelo di Milano. Conoscenza e conservazione*, Milano 2006, 105-116.

## 2.6 Colorimetria

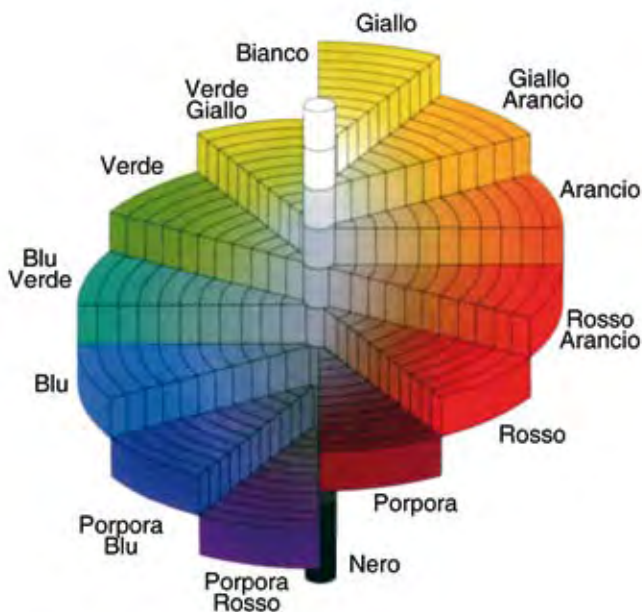
---

Le analisi colorimetriche permettono di definire quantitativamente un colore, ossia di associare al colore di uno o più punti dell'opera delle terne di numeri. Così misurato, il colore viene quantificato e diventa riproducibile. L'esame è importante sia per una corretta riproduzione del dipinto che, in proiezione, per valutare successivi eventuali processi di alterazione cromatica causati, tipicamente, da invecchiamento della pellicola pittorica e sporco.

### *Principi fisici e metodo*

Le analisi colorimetriche pertengono alla disciplina nota come colorimetria, ossia la scienza che si occupa di specificare numericamente la sensazione di colore esperita dall'uomo, non la sua percezione del colore, che al contrario della sensazione coinvolge anche gli aspetti emotivi e culturali dell'osservatore. La colorimetria si limita a considerare quelle situazioni visive in cui il colore è isolato dalle altre proprietà dell'oggetto osservato, come ad esempio la lucidezza e la tessitura, sulla base di standard di riferimento. Come è noto infatti, l'aspetto del colore di un corpo può variare a seconda della sorgente luminosa che lo illumina, delle differenze di sensibilità tra gli osservatori, delle dimensioni del corpo e dall'apertura del campo visivo, degli sfondi su cui è collocato, dell'angolo di illuminazione e di osservazione, per tale motivo è fondamentale fissare dei riferimenti standard per poter rendere oggettiva la classificazione del colore esaminato.

Il mondo del colore, e la sua possibilità di descrizione, è una combinazione di tre attributi: la tinta (azzurro, verde, giallo, rosso, ecc.), la luminosità (che esprime le qualità di chiaro e scuro) e la saturazione (che descrive le sensazioni di brillantezza e opacità). Ciascuna di queste caratteristiche può essere misurato indipendentemente dagli altri due. Le relazioni tra tinta, luminosità e saturazione possono essere visualizzate, ad esempio, mediante il cosiddetto albero dei colori [fig.1], un solido tridimensionale in cui la variazione di luminosità è rappresentata lungo l'asse verticale (dal nero al bianco) e la variazione



1. Una rappresentazione in spaccato dell'albero dei colori.

nella saturazione lungo il raggio (l'opacità aumenta allontanandosi dall'asse), mentre la tinta è riconoscibile in ogni spicchio, l'insieme delle tinte è distribuito lungo ciascuna circonferenza centrata nell'asse.

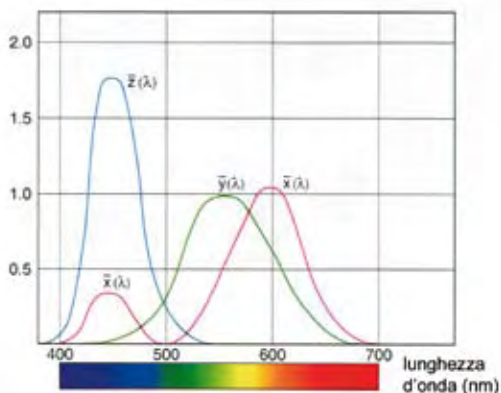
Creando la scala della tinta, luminosità e saturazione è possibile misurare numericamente i colori.

Mentre la luminosità rappresenta la quantità di energia luminosa riflessa dal campione colorato, o il cosiddetto grado di grigio, la saturazione corrisponde all'intensità di colore, che è legata alla concentrazione delle sostanze colorate.

Nel corso del novecento sono stati definiti diversi spazi colorimetrici in cui poter esprimere il colore di un oggetto o una fonte luminosa usando una determinata notazione, ad esempio numerica.

Lo studio della visione umana del colore ha messo infatti in evidenza che la specificazione colorimetrica si può fare associando ad ogni colore una terna di numeri, secondo diversi sistemi, traducibili l'uno nell'altro a seconda delle esigenze. Ogni radiazione elettromagnetica leggibile dall'occhio, cioè, può essere cioè classificata mediante una terna di numeri che rappresentano le attivazioni dei tre tipi di coni della retina (quelli sensibili maggiormente alla radiazione blu, verde o rossa). Queste terne di numeri godono di proprietà additiva lineare e sono efficacemente rappresentate da punti (vettori) in uno spazio tridimensionale, noto come spazio del tristimolo.





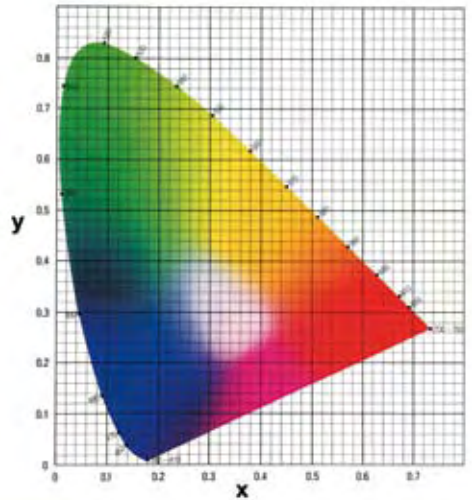
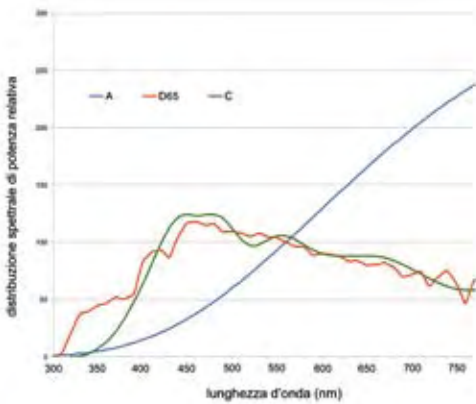
2. Curve di sensibilità spettrale relative ai coni dell'occhio umano standard (funzioni colorimetriche dell'Osservatore Standard CIE 1931).

Ma l'esistenza di differenze di sensibilità tra individuo e individuo, dipendenti da vari fattori fisiologici, ha comportato che la terna di numeri venisse riferita a un occhio standard, le cui sensibilità nel blu (z), nel verde (y) e nel rosso (x) fossero riconducibili a specifiche funzioni matematiche – dette funzioni colorimetriche, che sono funzione della lunghezza d'onda – a render conto del comportamento di un 'occhio medio', il cosiddetto Osservatore Standard [fig.2].

Non solo, rendere oggettiva la misura del colore ha necessitato l'adozione di procedure di misurazione ben definite. In modo da permettere anche il confronto fra misure colorimetriche eseguite con strumentazioni diverse.

La *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE), che ha assunto l'apparato visivo dell'uomo quale strumento di riferimento per la misura del colore, ossia come Osservatore Standard, fissa alcuni parametri atti a render conto delle diverse condizioni o modalità di osservazione, definendo nel 1931 l'Osservatore standard CIE 1931 per la visione foveale, cioè limitata a quella porzione della retina destinata alla visione ad acuità massima (visione a piccolo angolo: 2°), e nel 1964 l'Osservatore standard supplementare CIE 1964 per la visione extrafoveale, ossia per la visione di grandi superfici (visione a grande angolo: 10°). La scelta tra gli Osservatori CIE 1931 e CIE 1964 dipende dal tipo di applicazione.

Per tenere conto anche dell'illuminante, ossia della sorgente di luce con la quale si illumina e studia l'oggetto, nel 1976 sono stati ulteriormente definiti i sistemi CIELUV e CIELAB, i quali considerano l'adattamento all'illuminante e consentono la quantificazione delle differenze di colore, con relative approssimazioni. Degli Illuminanti Standard, ciascuno con la propria distribuzione spettrale (in [fig.3] sono forniti alcuni esempi), vengono definiti ad hoc e sono impiegabili a seconda dei contesti: l'Illuminante D<sub>65</sub> rappresenta la luce del giorno media, UV inclusi, con temperatura di colore di 6504 K, e andrebbe

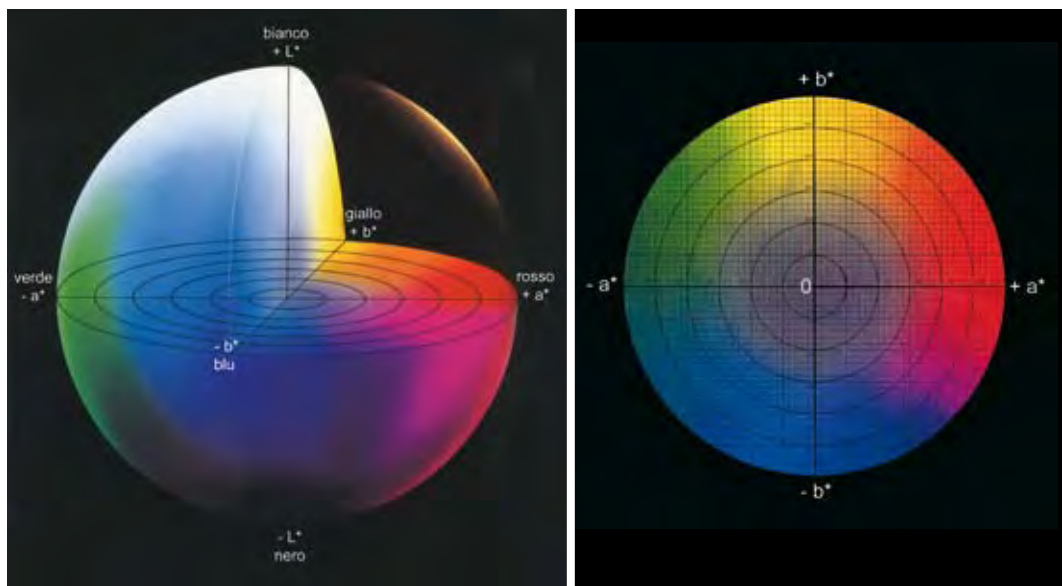


3. Distribuzioni spettrali degli Illuminanti Standard D<sub>65</sub>, C e A definiti dalla CIE.
4. Diagramma di cromaticità x, y (CIE 1931). Da MINOLTA 1994.

adoperata per studiare campioni di norma illuminati con luce diurna (nel nostro caso tipicamente dipinti posti in esterni o in sale illuminate con luce solare diffusa, affreschi, ecc.); l'Illuminante C rappresenta la luce del giorno media, UV esclusi, con temperatura di colore di 6774 K, e si differenzia dal precedente per l'assenza di emissione negli UV, l'Illuminante A si riferisce invece a tipiche illuminazioni artificiali con lampade a incandescenza, mentre un'ampia classe descrive le curve di emissione di lampade a fluorescenza (tubi al neon), ossia gli Illuminanti fluorescenti (F2 bianco freddo, F7 luce diurna).

Il prodotto – per ogni lunghezza d'onda – tra distribuzione spettrale dell'illuminante scelto, riflettanza spettrale del campione (si veda il capitolo dedicato alle analisi in riflettanza) e funzioni colorimetriche x, y, z medie dell'Osservatore Standard, fornisce i valori tristimolo XYZ da cui si ottengono i valori numerici nei vari spazi colorimetrici.

I valori tristimolo XYZ sono infatti utili per la definizione di un colore ma i risultati non sono facilmente visualizzabili, per questo nel 1931 la CIE ha messo a punto anche uno spazio colorimetrico Yxy in cui il colore è espresso su un piano di coordinate x e y indipendenti dalla luminosità Y (espressa come riflettanza rispetto a un diffusore bianco ideale), tale piano è il diagramma di cromaticità riprodotto in [fig.4]. In tale diagramma i valori acromatici si trovano al centro (zona biancastra) e la cromaticità aumenta verso i bordi, lungo i quali sono indicate le lunghezze d'onda corrispondenti alla sensazione visiva del rispettivo colore; il lato inferiore è privo di indicazioni in quanto i colori rappresentati (porpora e rosso-porpora) sono frutto di mescolanze, non corrispondenti a una univoca lunghezza d'onda.



5. Lo spazio cromatico  $L^*a^*b^*$  (CIE 1976).

6. Il piano  $a^*b^*$  dello spazio cromatico  $L^*a^*b^*$  (CIE 1976). Da MINOLTA 1994.

Lo spazio cromatico preferito per misure su superfici policrome, ampiamente adoperato in tutti i campi dell'industria, è in genere quello CIE  $L^*a^*b^*$  (*L star*, *a star*, *b star*) definito nel 1976 al fine di ridurre uno dei maggiori problemi dello spazio  $Yxy$ , ossia che a distanze uguali sul diagramma di [fig.4] non corrispondono differenze di colore percepite come uguali. Nello spazio  $L^*a^*b^*$  la coordinata  $L^*$  (solo positiva) indica la luminosità (o meglio la chiarezza), mentre  $a^*$  e  $b^*$  le coordinate di cromaticità: stimolo verde-rosso ( $a^*$ ) e stimolo blu-giallo ( $b^*$ ). Tale spazio è rappresentato mediante un solido (sfera, [fig.5]). La luminosità può variare tra zero (nero) e 100 (bianco), mentre i valori negativi di  $a^*$  corrispondono a tinte verdi, quelli positivi a tinte rosse, i negativi di  $b^*$  a tinte blu e i positivi a tinte gialle – con le infinite posizioni intermedie [fig.6] – considerando che la tinta è la medesima per punti collocati sullo stesso raggio del piano  $a^*b^*$  (il valore di croma  $C^*$  si ottiene dalla radice quadrata della somma dei quadrati di  $a^*$  e di  $b^*$ ). Avvicinandosi al centro della sfera l'opacità aumenta (grigiastro) mentre verso i bordi del cerchio massimo il colore diventa più brillante. Ad esempio, una terna numerica  $L^* = 70,12$ ,  $a^* = 47,02$  e  $b^* = 10,78$  rappresenta un rosso brillante chiaro.

Ogni sistema colorimetrico è convertibile mediante specifiche equazioni in un altro.

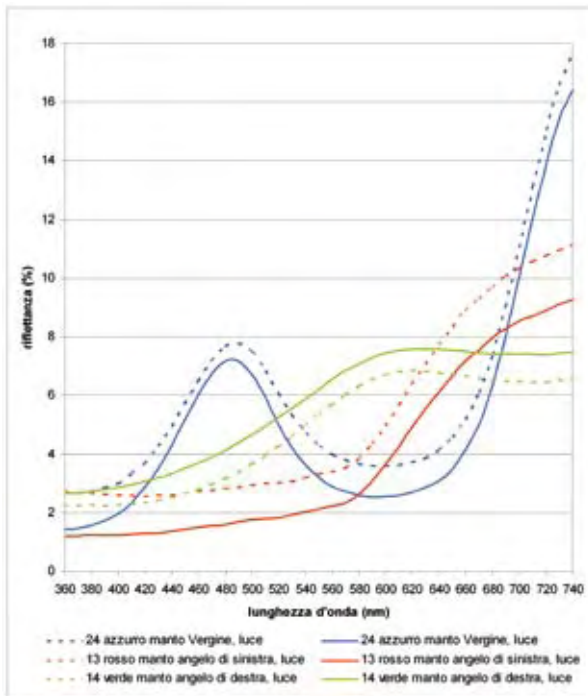
Le strumentazioni che forniscono misure colorimetriche sono in genere compatte, facilmente portatili e maneggevoli, in grado di eseguire misure puntuali.



7. Maestro valenzano, *Vergine leggente*, Venezia, collezione Mino Forti. I punti di misura cui si riferiscono i successivi grafici.

Due sono i metodi con cui il colore viene misurato dalle strumentazioni (dette colorimetri), il metodo tristimolo, che prevede l'impiego di opportuni filtri e sensori CCD tali da simulare la sensibilità dei tre tipi di coni dell'occhio umano standard, e il metodo spettrofotometrico, in cui viene acquisito lo spettro di riflettanza della superficie e i dati di sensibilità spettrale dell'Osservatore Standard sono memorizzati. In entrambi i casi il colorimetro è in grado di calcolare, sulla base delle calibrazioni interne, i valori tristimolo XYZ in funzione delle varie illuminanti considerate. In genere gli strumenti posseggono sorgenti interne e forniscono il dato colorimetrico pressoché in tempo reale. I valori colorimetrici ottenuti con un illuminante sono traducibili matematicamente in quelli di un altro.

Gli spettrofotometri (ossia i colorimetri basati sul metodo spettrofotometrico) offrono un campionamento più raffinato (anche ogni 10 nm, o meno) e contengono in memoria più Illuminanti Standard di quelle (D e C) previste per i colorimetri tristimolo, quindi consentono, diversamente da questi, di individuare i fenomeni di metamerismo – fenomeno per cui due corpi aventi il medesimo colore con una illuminazione, modificando radicalmente l'illuminante assumono colorazioni differenti.

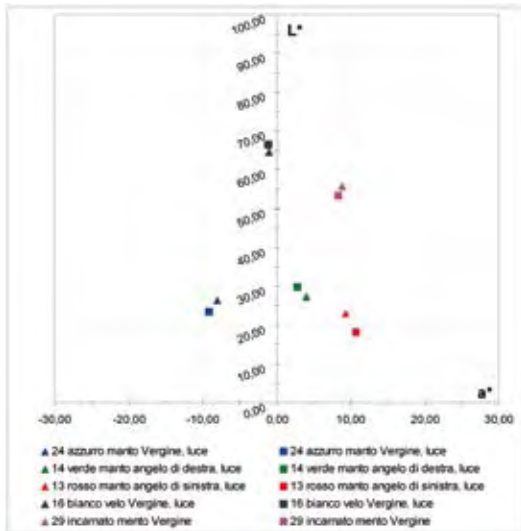


8. Alcune curve di riflettanza prima (linea tratteggiata) e al termine del restauro (linea continua) del dipinto precedente. Per gentile concessione di Open Care, Milano.

Oltre ai colorimetri puntuali, che misurano aree di pochi millimetri quadrati, esistono strumentazioni in grado di fornire informazioni colorimetriche acquisendo immagini di intere aree della superficie, sfruttando l'impiego di più filtri a banda stretta (si veda quanto discusso nel capitolo dedicato ai *Metodi fotografici*), garantendo in genere precisioni inferiori rispetto ai colorimetri puntuali però offrendo il vantaggio di consentire studi sulle future alterazioni della superficie non solo attraverso sporadici punti di misura ma attraverso l'intera opera o sue aree; si tratta di fatto di metodi multispettrali (per i quali si rimanda al capitolo *Altre metodologie per immagine*). Mediante i sistemi multispettrali è possibile ricavare gli spettri di riflettanza mediante metodi di ricostruzione diretti (che prevedono la caratterizzazione di tutte le componenti del sistema: sorgente, filtri, ottica, rivelatore, disturbi elettronici) o indiretti (che sfruttano opportune carte dei colori come standard noti).

### Cenni storici

Storicamente il primo tentativo serio di classificare i colori, tenendo conto dei loro vari attributi tinta, saturazione e luminosità, fu fatto dall'artista americano A.H. Munsell, nel 1905, adoperando per esprimere

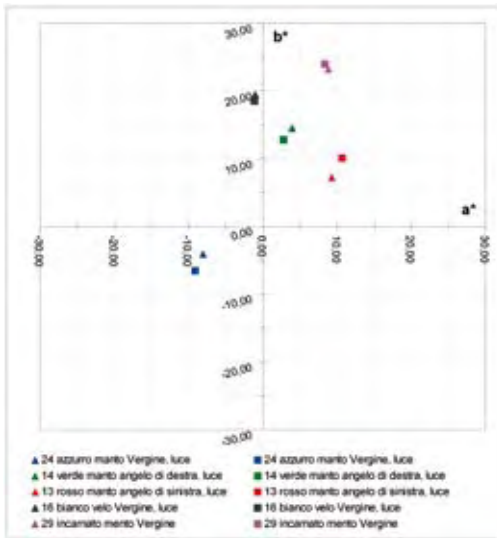


9. Rappresentazione nel piano L\*a\* dei punti di analisi precedenti, prima (triangoli) e al termine del restauro (quadrati) del dipinto precedente.

i colori da lui utilizzati un gran numero di gettoni di carta colorata classificati in base a tinta (tinta di Munsell), luminosità (in notazione Munsell) e saturazione per confronto con un colore campione.

A fronte delle infinite possibili combinazioni di tinta, saturazione e luminosità – per cui è impensabile dare un nome a ciascuna di esse – viene approntato l'*Atlante dei colori* di Munsell, pubblicato nel 1915 e in versione migliorata nel 1929, sotto il titolo *Munsell book of color*. Esso fornisce per così dire degli standard di colore. Il sistema si basa sull'idea che, poiché gli attributi sono tre (tinta, saturazione, da Munsell chiamata croma, e luminosità, che Munsell chiama valore) le loro possibili combinazioni possono anche essere disposte in un grafico a tre dimensioni utilizzando tre coordinate. Si tratta dell'albero dei colori [fig.1], in cui Munsell prende cinque tinte pure principali – che sono il rosso, il giallo, il verde, il blu e il viola – e le cinque intermedie, disponendole su una circonferenza per il cui centro passa l'asse della luminosità, suddiviso in undici segmenti, di cui quello inferiore è nero, il superiore bianco e gli altri sfumano gradualmente attraverso tutte le tonalità del grigio. I nove grigi sono ottenuti mescolando bianco e nero in proporzioni tali da dare all'occhio umano la sensazione di una graduazione di luminosità regolare e uniforme.

Successivi aggiornamenti del sistema producono il cosiddetto *Sistema di Notazione di Munsell*, tuttora in uso, in cui qualsiasi colore viene espresso mediante la terna tinta (H, ossia *hue*), valore (V) e croma (C) per confronto visivo con una cartella colore opportuna.



10. Rappresentazione nel piano  $a^*b^*$  dei punti di analisi precedenti, prima (triangoli) e al termine del restauro (quadrati) del dipinto precedente.

I metodi per esprimere il colore numericamente, in modo univoco, vengono sviluppati dalla CIE. I due modelli più conosciuti sono lo spazio colorimetrico  $Yxy$ , ideato nel 1931 basandosi sui valori di tristimolo XYZ definiti dalla CIE, e lo spazio colorimetrico  $L^*a^*b^*$ , ideato nel 1976 per fornire maggiori differenze di un colore uniforme in relazione alle differenze visive. Questi spazi colorimetrici sono usati universalmente, con periodiche piccole modifiche, per la comunicazione del colore.

Naturalmente grande impulso è stato dato a queste analisi, con il miglioramento della tecnologia, in ambito industriale, fino alla realizzazione di colorimetri sempre più sensibili, compatti e maneggevoli.

Nell'ambito della conservazione dei beni di interesse storico-artistico le analisi colorimetriche vengono impiegate dagli anni Settanta-Ottanta, per quanto siano tuttora decisamente meno adoperate – soprattutto in Italia – di quanto sarebbe opportuno, ai fini di una oggettiva certificazione e archiviazione dello stato presente del colore delle superfici policrome.

### *Applicazioni*

L'acquisizione colorimetrica permette non solo di conoscere e fissare quantitativamente e in modo univoco lo stato del colore – come impossibile ad esempio in fotografia – ma anche di documentare e

quantificare sotto il profilo cromatico l'effetto di successivi interventi di pulitura dell'opera, così come gli effetti causati dall'invecchiamento della pellicola pittorica, da patine di sporco e altri fenomeni di alterazione. Un'analisi che assume interesse fondamentale in proiezione futura, testimoniando in modo assoluto lo stato di colore dell'opera, o di alcune sue zone scelte come riferimento, al momento dello svolgimento delle misure.

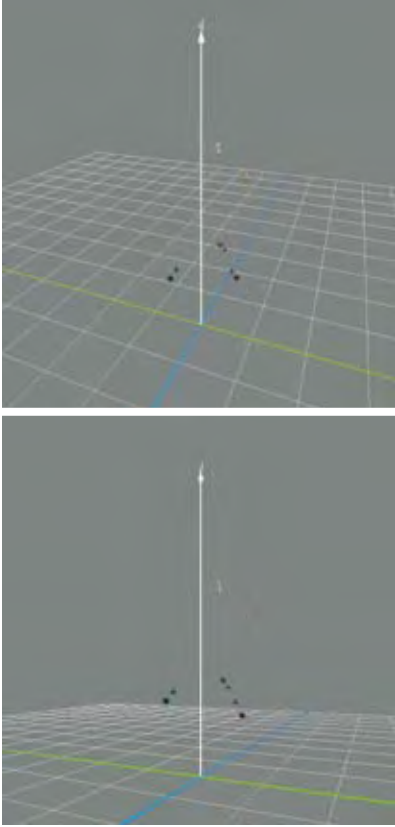
Gli standard internazionali con cui sono state eseguite sia le misure colorimetriche che quelle in riflettanza ne consentono la ripetibilità anche a distanza di anni e con altre apparecchiature, in modo da studiare i processi di degrado, frutto di eventi traumatici e cattive condizioni conservative (esposizione a radiazioni UV, IR o visibili troppo intense, forti stress termoigrometrici) piuttosto che di normali processi di invecchiamento, e di conserto l'efficacia delle condizioni ambientali in cui l'opera viene conservata.

Dal punto di vista della conservazione del patrimonio artistico, è quindi di grande interesse è l'impiego della colorimetria per rilevare e quantificare variazioni anche minime di colore. A questo proposito è possibile calcolare, ad esempio, per il campione esaminato non solo le differenze tra ciascuna coordinata  $L^*a^*b^*$  prima e dopo un certo intervallo di tempo (anche vari anni), ma pure la variazione  $\Delta E^*_{ab}$  nello spazio  $L^*a^*b^*$  (calcolata come somma tra i quadrati dei vettori differenza  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ), che rappresenta la differenza cromatica, così come la differenza di tinta  $\Delta H^*_{ab}$ .

La valutazione di un intervento di restauro sotto il profilo colorimetrico è uno dei campi applicativi del metodo. Mentre infatti la pulitura di un'opera prevede in generale un aumento della riflettanza della superficie, che viene conservato anche dopo la riverniciatura, si possono avere casi in cui blande puliture non hanno come effetto un aumento di luminosità di tutta l'opera, ma solo di alcune tinte, migliorando invece i contrasti.

È in tal senso rappresentativo il caso della *Vergine leggente* già attribuita ad Antonello da Messina ([fig.7], con indicati i punti di misura che compaiono nei grafici seguenti), recentemente oggetto di un interessante intervento di restauro presso i laboratori di Open Care (Milano), in cui si è optato per un cosiddetto minimo intervento, consistente nella pulizia (lavaggio) della vernice e non nella sua rimozione integrale, oltre che nella rimozione e nel rifacimento delle precedenti integrazioni pittoriche localizzate. Al termine dell'intervento l'opera è stata riverniciata con una vernice in grado di arrestare parte della radiazione UV, per limitare i futuri processi di invecchiamento della pellicola





11 e 12. Rappresentazioni nello spazio  $L^*a^*b^*$  dei punti di analisi precedenti, prima (triangoli) e al termine del restauro (cerchi) del dipinto precedente.

pittorica. Le misure colorimetriche sono state eseguite con spettrofotometro escludendo la componente speculare della radiazione, includendo la componente UV e considerando come illuminante la luce diurna  $D_{65}$ . Contrariamente a quanto in genere si riscontra nel caso di rimozioni di vernici sporche e fortemente ingiallite, dopo la riverniciatura finale la riflettanza non è aumentata per tutti i 49 punti oggetto dell'analisi, ma solo in 21 punti su 28, senza apparenti relazioni con i tipi di pigmenti o di tinte considerati, fatto salvo una tendenza alla diminuzione per le zone più scure. In [fig.8] si presentano alcune curve di riflettanza prima (linea tratteggiata) e al termine del restauro (linea continua), come si vede non si hanno mutamenti nella forma ma solo una traslazione alto o basso (schiarimento o scurimento), cui corrisponde, *mutatis mutandis*,

un aumento o una diminuzione di  $L^*$  [fig.9]. Oltre a variazioni di luminosità si hanno anche, come prevedibile, mutamenti nei valori  $a^*$  e  $b^*$  [fig.10]. Una verifica delle variazioni cromatiche fra post e pre restauro è riportata in tabella 1. Le differenze cromatiche  $\Delta E^*_{ab}$ , tutte superiori a 1, risultano ben percepibili all'occhio. Interessante notare che il restauro ha comportato un cambiamento pur lieve delle tinte, espresso dalla grandezza  $\Delta H^*_{ab}$ , maggiore per rossi e azzurri.

Una rappresentazione nello spazio 3D  $L^*a^*b^*$  dei dati colorimetrici, meno significativa dei grafici planari precedenti [fig.8-9], è nelle [fig.11-12].

La vernice del dipinto, relativamente recente – appartenendo a un restauro di trent'anni or sono – si presentava solo minimamente ingiallita, mentre appariva sporca per depositi di polveri e fumo, presentandosi in più zone cretata e poco compatta, oltre che dall'aspetto piuttosto opaco. Proprio queste caratteristiche spiegherebbero come in molti punti di misura la luminosità sia diminuita e non cresciuta con il recente intervento restauro, che ha evidentemente ottenuto l'effetto di rimuovere l'opalescenza dovuta al cattivo stato di alcune aree della vernice, mentre in altri punti, interessati soprattutto da scurimenti, si siano recuperati colori più brillanti. Realizzando in tal modo, grazie alla selezione di metodi e livelli di pulitura zona per zona, una sorta di pulizia selettiva e l'incremento del contrasto, arrivando a migliorare decisamente la leggibilità del testo pittorico.

	Differenze cromatiche post-pre restauro					
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*_{ab}$	$\Delta C^*_{ab}$	$\Delta H^*_{ab}$
24 - azzurro manto Vergine, luce	-3,09	-1,07	-2,55	4,14	2,25	1,61
14 - verde manto angelo di destra, luce	2,31	-1,14	-1,76	3,12	-1,98	0,68
13 - rosso manto angelo di sinistra, luce	-4,81	1,35	2,83	5,74	2,87	1,26
16 - bianco velo Vergine, luce	1,91	-0,14	-0,88	2,10	-0,87	0,19
29 - incarnato manto Vergine	-2,50	-0,47	0,68	2,63	0,48	0,68

Tabella 1. Differenze cromatiche tra dopo e prima del restauro, negli spazi  $L^*a^*b^*$  e  $L^*C^*h^*$ .

Oltre che per lo studio dello stato di conservazione del colore e per il monitoraggio nel tempo delle alterazioni cromatiche, le analisi colorimetriche vengono adoperate per la riproduzione ad alta fedeltà delle opere e talora per simulare interventi di restauro o per offrire la restituzione almeno virtuale delle cromie originali del dipinto (BERNS 2004).

In altri casi, mediante analisi colorimetriche d'immagine estese a un campione ampio della produzione di un artista, si è tentato di ragionare sulle sue preferenze cromatiche e sull'uso del colore – non dei pigmenti – che può risultare peculiare in relazione al trattamento di alcuni soggetti, come ritratti e paesaggi (CRETTEZ, HARDEBERG 1999).

### Riferimenti bibliografici

- D.R. DUNCAN, *The Colour of Pigment Mixtures*, in «Journal of the Oil Colour Chemist Association», 32, 1949, 296-321.
- G. WYSZECKI, W.S. STILES, *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, New York, 1982.
- CIE No. 15.2, *Colorimetry* (2nd edition), Vienna 1986.
- E. BORELLI, M. LAURENZI TABASSO, *Misure del colore*, in M.R. VALAZZI (a cura di), *La pala ricostituita. L'Incoronazione della Vergine e la cimasa vaticana di Giovanni Bellini. Indagine e restauri*, Venezia 1988, 137-142.
- MINOLTA, *La comunicazione precisa del colore. Il controllo del colore: dalla sensazione alla percezione*, Milano 1994.
- P. CALLET, *Pertinent Data for Modelling Pigmented Materials in Realistic Rendering*, in «Computer Graphics forum», 15, 1996, 119-127.
- C. OLEARI (a cura di), *Misurare il colore. Spettrofotometria, fotometria e colorimetria. Fisiologia e percezione*, Milano 1998.
- J.-P. CRETTEZ, J.Y. HARDEBERG, *Analyse colorimétrique des peintures: étude comparative de trois tableaux de J.B. Corot*, in *Couleur et perception*, 9-10, 1999, 52-60.
- R. BELLUCCI, A. TOZZI, B. RADICATI, *Le tecniche di indagine colorimetriche: un'applicazione e una prospettiva di ricerca*, in *Colorimetria e Beni Culturali*, atti dei convegni (Firenze 1999, Venezia 2000), 6, 2000, 1-10.
- A. FROVA, *Luce colore visione. Perché si vede ciò che si vede*, Milano 2000.
- R. JOHNSTON-FELLER, *Color Science in the examination of Museum Objects*, Los Angeles 2001.
- M. BACCI, M. PICOLLO, B. RADICATI, *Study of colour variation in the paint layers through reflectance spectroscopy*, in M. CIATTI, M. SEIDEL (a cura di), *Giotto. The Crucifix in Santa Maria Novella*, Firenze 2002, 381-386.
- R.S. BERNIS, *Rejuvenating Seurat's palette Using Color and Imaging Science: A Simulation*, in R.L. HERBERT (a cura di), *Seurat and the making of 'La Grande Jatte'*, catalogo della mostra (Chicago, Art Institute 16 June-19 September 2004), Chicago 2004, 214-227.