

Studio mediante spettroscopia in riflettanza non invasiva dei
pigmenti utilizzati dal pittore Federico Zandomenighi sul
dipinto *Bastimento allo scalo*
(Galleria d'Arte Moderna di Firenze Palazzo Pitti)

Mauro Bacci⁽¹⁾, Lara Boselli⁽¹⁾, Serena Carlesi⁽¹⁾, Marcello Picollo ⁽¹⁾

⁽¹⁾ IFAC-CNR, Via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino, Italy

1 - Misure spettroscopiche in riflettanza non invasive mediante fibre ottiche (FORS)

1.1 - Metodologia

La tecnica impiegata per la caratterizzazione del materiale pittorico si basa sull'analisi di spettri di riflettanza acquisiti in maniera non invasiva. Con questo termine (spettri di riflettanza), si definiscono grafici in cui l'intensità della radiazione retro-diffusa dalla superficie investigata è riportata sull'asse delle ordinate in funzione della lunghezza d'onda della radiazione inviata sull'area di misura. Il valore dell'intensità, riportato come percentuale di luce diffusa (riflessa) dalla superficie investigata, è rapportato ad un bianco di riferimento, che si assume diffondente la radiazione incidente al 100% su tutto l'intervallo spettrale considerato.

Le misure FORS, oggetto della presente relazione tecnico-scientifica, sono state effettuate il 15 dicembre 2008 presso il laboratorio di restauro della ditta Muriel Vervat Restauro. Il dipinto oggetto di indagine si intitola Bastimento allo scalo (olio su tela, 96 cm x 41 cm, Fig. 1) del 1869 di Federico Zandomenighi appartenente alla Collezione permanente della Galleria d'Arte Moderna di Firenze Palazzo Pitti. In tutto sono stati acquisiti 28 spettri di riflettanza, a seguito dell'intervento di pulitura.

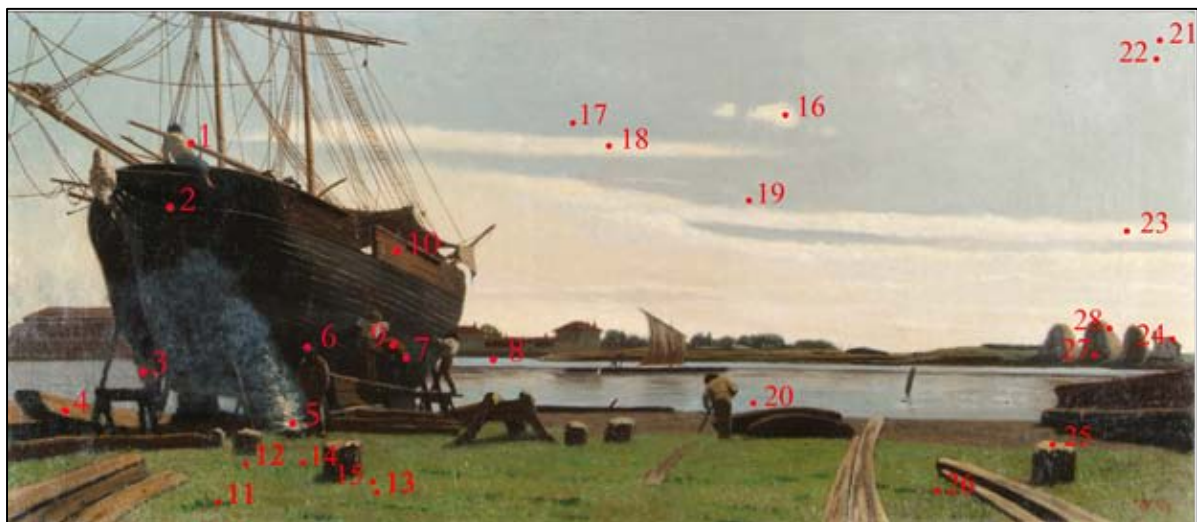


Fig. 1 - Foto del dipinto con i punti di analisi FORS.

1.2 - Strumentazione

Per questo studio sono stati impiegati due spettroanalizzatori Zeiss (modelli MCS501 e MCS511 NIR 1.7, Fig. 2) che consentono di ottenere spettri di riflettanza nell'intervallo di lunghezze d'onda dall'UV al NIR con un passo di campionamento di 0.8 nm/pixel nell'intervallo di lunghezza d'onda 200-1000 nm (modello MCS501 UV-Vis) e di circa 6 nm/pixel nell'intervallo 900-1700 nm (modello MCS511 NIR 1.7). Lo spettroanalizzatore modello MCS501 è composto da una sorgente luminosa interna (lampada alogena da 20W con temperatura di colore di circa 3000 K, intervallo di emissione 320-2500 nm), un reticolo disperdente e un rivelatore lineare di 1024 fotodiodi al silicio. Il modello MCS511 NIR 1.7, invece, è costituito da un reticolo disperdente e un rivelatore lineare di 128 fotodiodi di Arseniuro di Indio e Gallio (InGaAs). La possibilità di lavorare con i due spettroanalizzatori 'a cascata' consente di ottenere un unico spettro di riflettanza nell'intervallo 350-1700 nm con punto di raccordo a circa 980 nm.

Per inviare e riprendere la radiazione retro-diffusa dalla superficie analizzata, è stata utilizzata una sonda emisferica (geometria di misura $0^\circ/2 \times 45^\circ$), realizzata su disegno dell'IFAC, con cui è possibile investigare un'area di circa 2 mm di diametro (Fig. 3). La dimensione dell'area investigata, nel caso in cui si analizzino motivi decorativi ricchi di particolari, non sempre consente di analizzare il dettaglio cromatico di interesse con la certezza di escludere contributi dalle zone adiacenti. In questo caso, la radiazione elettromagnetica è stata inviata sull'area da investigare attraverso un fascio di fibre ottiche lineari perpendicolare alla superficie investigata (0°). La radiazione retrodiffusa dalla superficie viene raccolta e

inviata ai sensori dei due spettroanalizzatori mediante due distinti fasci di fibre lineari posti rispettivamente a 45° rispetto alla normale alla superficie investigata. La luce retrodiffusa è stata poi analizzata nelle sue componenti tramite i due reticoli disperdenti e successivamente campionata per ottenere lo spettro.

Solitamente, per evitare alcun tipo di contatto tra la superficie pittorica e la sonda si utilizza un foglio di mylar munito di apposito foro con diametro di circa 1 centimetro in grado di permettere il passaggio del fascio di luce inviato avente uno spot di 2 mm di diametro.



Fig. 2 - Spettranalizzatori Zeiss utilizzati per le misure FORS.

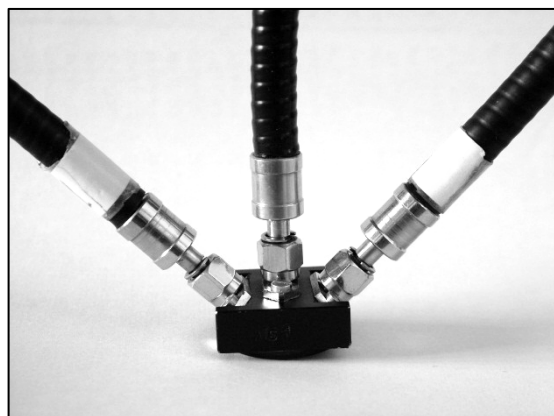


Fig. 3 - Particolare della sonda impiegata per l'analisi.

Le tecniche FORS sono impiegate per misure in situ non invasive finalizzate allo studio di pigmenti/coloranti costituenti stesure pittoriche.

1.3 - Risultati

Le misure FORS sono state effettuate su piccole aree (2 mm in diametro) della superficie pittorica al fine di determinare la tavolozza dell'artista. L'identificazione dei materiali presenti avviene tramite comparazione degli spettri di riflettanza acquisiti sull'opera con quelli ottenuti su stesure pittoriche di riferimento. Nei casi in cui la corrispondenza di questi spettri non è totale, a causa della presenza di miscele o di intense alterazioni dei materiali pittorici, l'attribuzione degli spettri può effettuarsi con l'ausilio dei dati ottenuti con altre tecniche analitiche (XRF, medio IR FORS, Fluorescenza UV). Inoltre utili informazioni sulla composizione degli strati pittorici possono provenire dal personale incaricato del restauro oppure da una mirata ispezione visiva (a occhio nudo, con lenti di ingrandimento o con microscopi binoculari) della zona oggetto di studio. Tuttavia, in alcuni casi, l'identificazione dei prodotti presenti può rimanere a livello di ipotesi/proposta se la tecnica di indagine utilizzata non è in grado di fornire informazioni esaustive sulla composizione reale dell'area studiata. In questi casi è auspicabile un approfondimento dell'indagine mediante tecniche analitiche micro-invasive che necessitano di un prelievo, seppur limitato, di campioni dall'opera.

I materiali pittorici identificati all'interno degli strati pittorici originali sono: biacca (bianco di biombo), bianco di zinco, ossidi e idrossidi di ferro (terre naturali e/o bruciate), blu di Prussia, blu di cobalto, vermiglione e giallo di cromo. In alcuni casi è stata rivelata anche la presenza di un pigmento nero. Tuttavia, non è facile stabilire se tale pigmento sia presente nello strato pittorico o in aree della preparazione, al fine di ottenere uno sfondo scuro su cui costruire la matrice pittorica. Inoltre va sottolineato che con la tecnica FORS, usata nel presente lavoro, non è possibile identificare il tipo di pigmento nero (nero d'ossa, nero vite, nero fumo etc.) a causa della mancanza di assorbimenti selettivi nell'intervallo spettrale considerato.

In Tab. 1 sono riportati il numero e la descrizione dei punti di misura FORS, con la specifica relativa al colore e l'ipotesi tentativa dei pigmenti presenti.

Di seguito è riportato il grafico relativo alla distribuzione dei pigmenti identificati con la tecnica FORS nel dipinto oggetto di studio (Fig. 4). Da questo grafico è possibile effettuare considerazioni generali sulla tavolozza dell'artista.

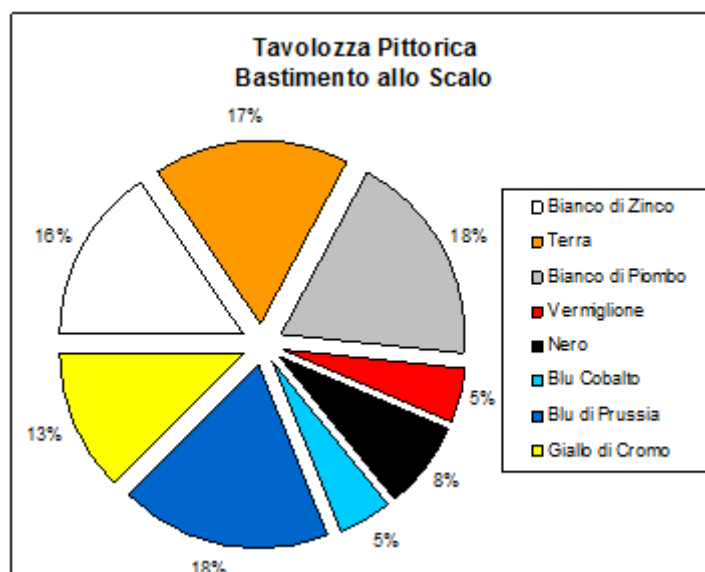


Fig. 4 - Grafico relativo alla distribuzione dei pigmenti identificati con la tecnica FORS sul dipinto *Bastimento allo scalo*.

Due sono i pigmenti bianchi rinvenuti sul dipinto, fortemente caratterizzanti la tavolozza pittorica: il bianco di piombo (carbonato basico di piombo), comunemente detto biacca, e il bianco di zinco (ossido di zinco). Usati in miscela per la rappresentazione delle nuvole (**punti 16, 18 e 23**, Fig. 5), il bianco di piombo lo si trova soprattutto in unione con blu di Prussia, più raramente con blu cobalto per la rappresentazione del mare (**punti 8 e 20**, Fig. 6) e del cielo (**punti 17, 19 e 22**, Fig. 6). Il bianco di zinco viene utilizzato soprattutto per schiarire le campiture brune con cui l'artista ha realizzato le assi di legno (**punto 4**) e i dettagli bucolici del paesaggio sullo sfondo (**punti 25, 27 e 28**, Fig. 7); interessante riscontrarne l'utilizzo in unione a biacca relativamente a un punto di luce presente sul bastimento, forse a simulare la presenza di un elemento metallico caratterizzato da una brillantezza più fredda, difficilmente ottenibile con il solo ausilio della biacca (**punto 2**).

Come si può desumere dal grafico (Fig. 4), il blu di Prussia (ferrocianuro ferrico) risulta essere tra i pigmenti maggiormente rivelati a seguito delle misure effettuate.

Quest'ultimo viene utilizzato per la rappresentazione del cielo e del mare (**punti 8, 17, 19 e 20**, Fig. 6) e per gli abiti dei marinai, nel dettaglio per i pantaloni e cappelli di colorazione blu (**punti 6 e 7**, Fig. 6). Inoltre, in unione con un giallo moderno, probabilmente giallo di cromo, lo si ritrova variamente miscelato per dare origine alle campiture verdi del prato (**punti 11, 12, 13, 14, 15 e 26**, Fig. 8). Infatti, occorre sottolineare che dall'inizio del XIX secolo era disponibile in commercio una miscela costituita da blu di Prussia e giallo di cromo, chiamata verde di cromo o cinabro verde.

Non è da escludere la presenza di pigmento giallo anche nei **punti 7 e 8**.

Seppur in minime quantità, è stata ipotizzata la presenza di blu cobalto (alluminato di cobalto) solamente in tre aree di acquisizione, due di queste relative al cielo (**punti 21 e 22**, Fig. 9) e una relativa a una zona chiara presente nella parte bassa dell'imbarcazione (**punto 5**).

Le campiture brune sono realizzate con una miscela a base di ossidi e idrossidi di ferro (terre naturali e/o bruciate), difficilmente distinguibili con il solo ausilio della tecnica impiegata. Inoltre, non è da escludere che l'artista abbia utilizzato delle terre di Marte (colori di tonalità variabile dal violetto, al rosso, al giallo), ovvero pigmenti industriali con formulazione chimica del tutto simile a quella delle terre naturali arricchiti con inerti quali alluminosilicati e gesso. Le terre sono state utilizzate per la rappresentazione dei covoni di paglia sullo sfondo in unione a bianco di zinco (**punto 28**, Fig. 7), con l'aggiunta di un pigmento nero per le zone d'ombra (**punto 27**). Inoltre sono state riscontrate sugli elementi lignei del dipinto, quali il bastimento (**punti 1, 2 e 10**, Fig. 7) e le assi che poggiano sulla riva (**punto 4**). Infine, la presenza di terra è stata riscontrata sulla camicia di uno dei marinai (**punto 3**) e sulle sfumature delle nuvole (**punti 16 e 18**, Fig. 5).

Tab. 1 - Tabella riassuntiva dei dati FORS con il numero e la descrizione dei punti di misura, il colore osservato e l'identificazione tentativa dei pigmenti presenti.

Misure di riflettanza FORS					
Oggetto: Bastimento Zandomeneghi					
Luogo: Laboratorio di restauro – Muriel Vervat Restauro					
Data: 15 Dicembre 2008					
Misure Visibile e Vicino Infrarosso					
Strumenti: Zeiss MCS501 e Zeiss MCS511 NIR 1.7					
Sorgente: Zeiss CHL500					
Fibre n.1 fibra ottica lineare visibile e n. 2 fibre ottiche lineari vicino infrarosso					
Testa: AC3 0°/2x45°					
Range: 350-1700 nm					
Punti di misura	Descrizione	Colore	Specifica del colore	Ipotesi di pigmento	Note
1	Parte dell'albero (nave)	marrone		Bianco di zinco + terra di Siena naturale/ocra gialla	
2	Area sulla nave	bianco		Bianca + bianco di zinco + terra	Poca bianca
3	Camicia marinaio da solo	marrone		Vermiglione + terra + nero	
4	trave	marrone	chiaro	Terra di Siena naturale/terra d'ombra naturale + bianco di zinco	
5	Zona di luce nave	bianco	blu o viola	Blu cobalto + bianco di zinco + terra	
6	Cappello	blu		Blu di Prussia	
7	Pantaloni uomo	blu		Blu di Prussia + giallo cromo (?)	
8	Mare	blu	chiaro	Bianca + blu di Prussia + giallo cromo (?)	
9	Camicia	rosso		Vermiglione su fondo nero	
10	Parte della nave	marrone		Terra di Siena naturale/terra ombra naturale + vermiglione	
11	Porzione prato a sinistra	verde	scuro	Blu di Prussia + giallo di cromo	
12	Porzione prato a sinistra davanti alla scatola	verde		Blu di Prussia + giallo di cromo	
13	Porzione prato davanti scatola in primo piano	verde	chiaro	Blu di Prussia + giallo di cromo	
14	Porzione prato dietro scatola in primo piano	verde	scuro	Blu di Prussia + giallo di cromo	
15	Porzione prato davanti scatola in primo piano	verde	chiaro	Blu di Prussia + giallo di cromo	
16	Nuvola in cielo in alto a destra piccola	bianco		Bianca + terra	
17	Cielo	blu	chiaro	Bianca + blu di Prussia + nero + bianca	Poca bianca
18	Nuvola stretta e lunga in alto	bianco		Bianca + bianco di zinco + terra naturale	
19	Cielo tra le due nuvole strette e lunghe	blu	chiaro	Bianca + blu di Prussia	
20	Mare	blu	chiaro	Blu di Prussia + bianca	Poca bianca
21	Cielo in alto a destra	blu	chiaro	Bianca + nero + blu cobalto + bianco di zinco	
22	Cielo in alto a destra	blu	chiaro	Bianca + nero + blu cobalto	
23	Nuvola stretta e lunga più in basso	bianco		Bianca + bianco di zinco	
24	Tetto casa a sinistra	rosso		Terra bruciata + bianca	
25	Scatola in primo piano a destra	marrone	chiaro	Terra di Siena naturale/ocra gialla + bianca + bianco di zinco	
26	Palo a destra sul prato	verde	chiaro	Blu di Prussia + giallo	
27	Covone di paglia	marrone	scuro	Terra + bianco di zinco + nero	
28	Covone di paglia	marrone	chiaro	Terra + bianco di zinco	

L'uso di vermiglione (solfuro di mercurio) è stato rivelato sulle camice dei marinai (**punti 3 e 9**, Fig. 10), che risultano essere le uniche campiture rosse del dipinto, insieme al tetto della casa sullo sfondo (**punto 24**, Fig. 10). Tracce di vermiglione sono state rivelate su un'area della nave, caratterizzata da una colorazione bruna decisamente calda (**punto 10**).

In Tab. 1 sono riassunti i dati ottenuti dalle analisi FORS, ovvero sono riportati il numero e la descrizione dei punti di misura, il colore osservato nella campitura analizzata e l'identificazione tentativa dei pigmenti presenti.

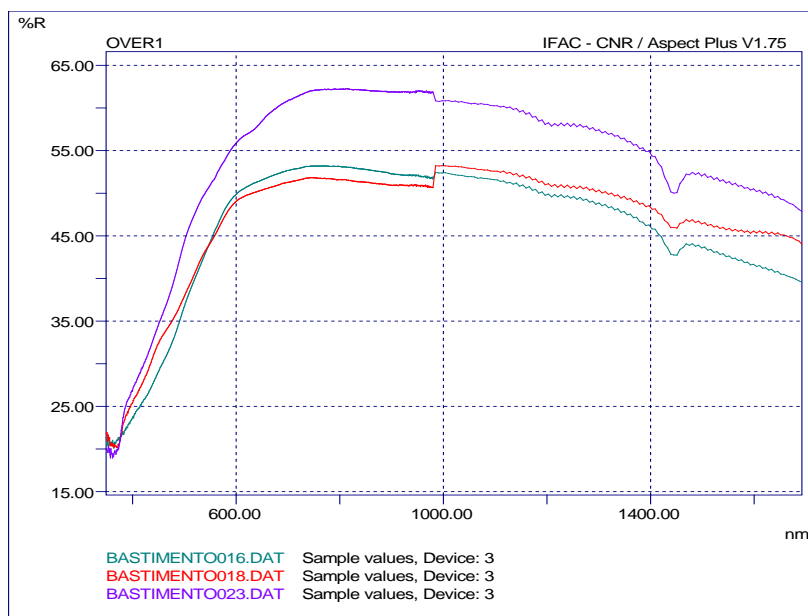


Fig. 5 - Spettri di riflettanza di campiture bianche, relative ai punti di misura 16, 18 e 23 (rispettivamente curva verde, rossa e viola).

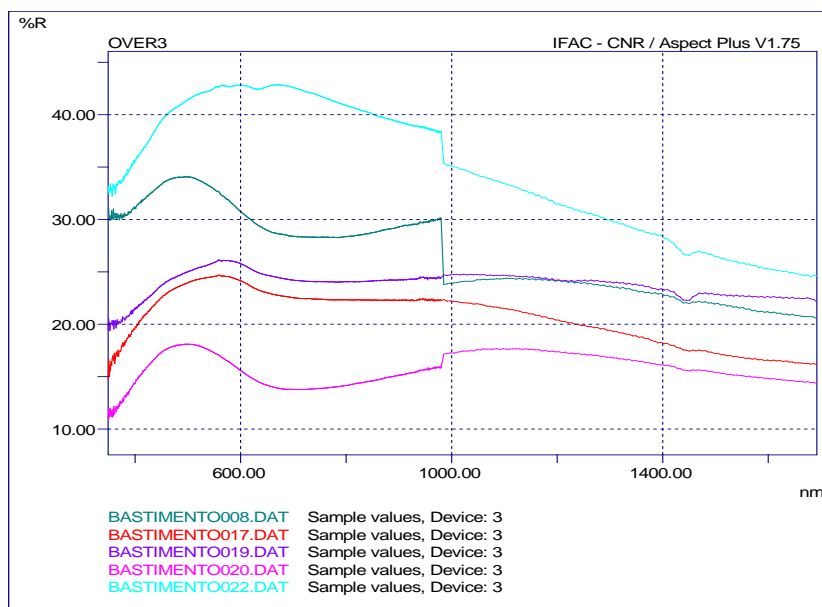


Fig. 6 - Spettri di riflettanza di campiture azzurre e blu, relative ai punti di misura 6, 17, 19, 20 e 22 (rispettivamente curva verde, rossa, viola, rosa e azzurra).

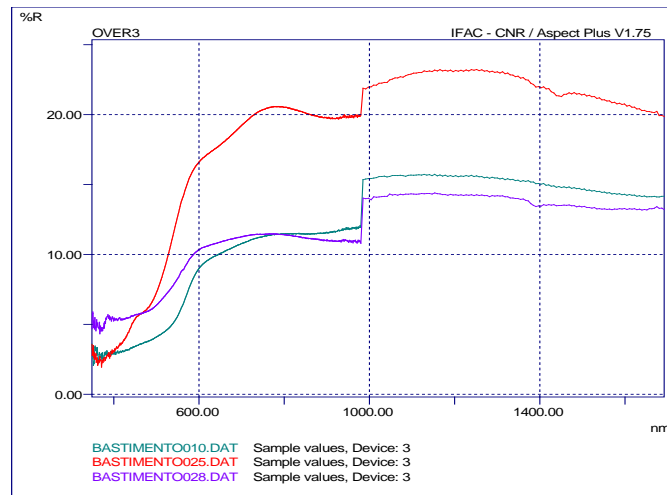


Fig. 7 - Spettri di riflettanza di campiture brune, relative ai punti di misura 10, 25 e 28 (rispettivamente curva verde, rossa e viola).

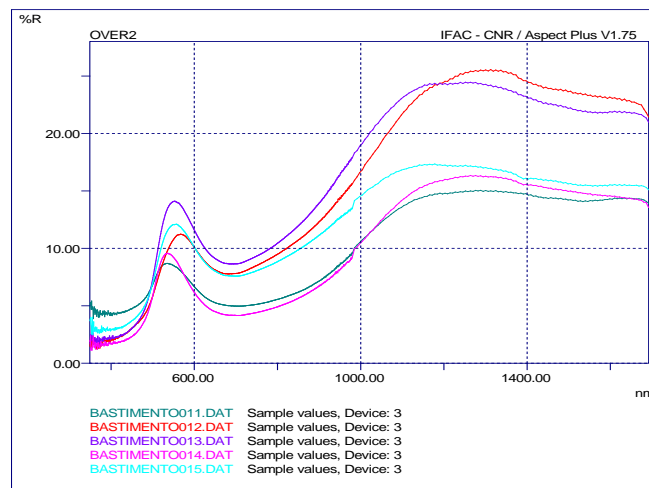


Fig. 8 - Spettri di riflettanza di campiture verdi, relative ai punti di misura 11, 12, 13, 14 e 15 (rispettivamente curva verde, curva rossa, curva viola, curva rosa e curva azzurra)

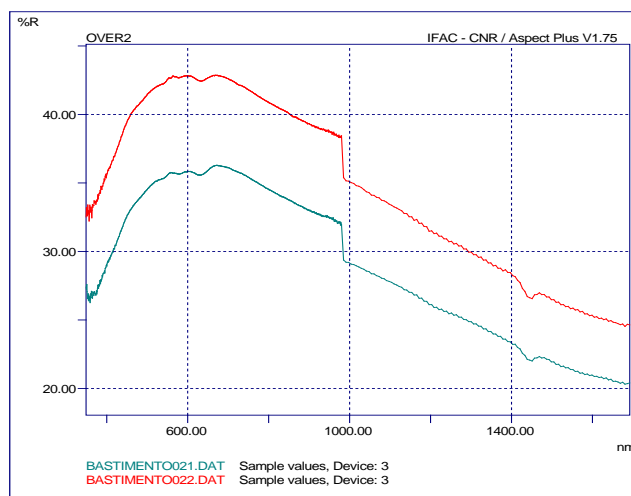


Fig. 9 - Spettri di riflettanza di campiture azzurre, relative ai punti di misura 21 e 22 (rispettivamente curva verde e rossa).

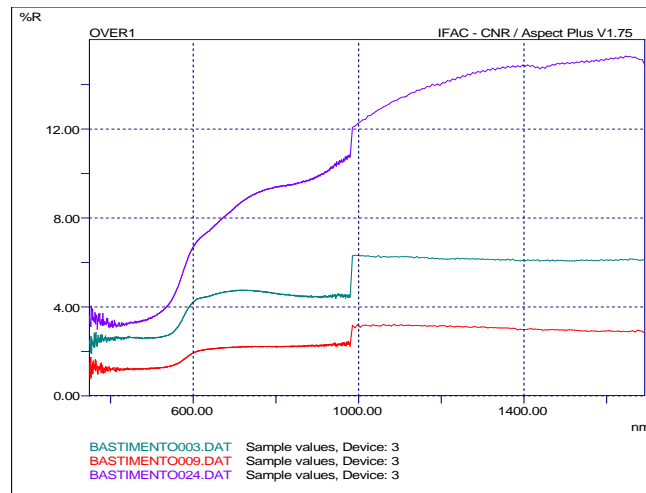


Fig. 10 - Spettri di riflettanza di campiture rosse, relative ai punti di misura 3, 9 e 24 (rispettivamente curva verde, rossa e viola).

Riferimenti bibliografici essenziali

1. M. Bacci, A. Casini, F. Lotti, M. Picollo, S. Porcinai, B. Radicati, L. Stefani, "Spettroscopia in riflettanza non-invasiva mediante l'uso di fibre ottiche" in: Metodologie integrate per l'analisi di dipinti, Edizioni Progetto (2003), Padova, pp. 106-116.
2. 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". *OPD Restauro*, **10** (1998), pp. 69-74.
3. <http://fors.ifac.cnr.it> - Archivio spettrale FORS realizzato in collaborazione tra IFAC-CNR e OPD "Fiber Optics Reflectance Spectra (FORS) of Pictorial Materials in the 270-800, 350-1000, 900-1700 nm ranges