

Studio mediante spettroscopia in riflettanza non invasiva dei
pigmenti utilizzati dal pittore Giovan Battista Naldini nel
dipinto *La natività*
(Chiesa di Santa Maria Novella, Firenze)

Lara Boselli⁽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)

Le misure FORS (Fig. 1), oggetto della presente relazione tecnico-scientifica, sono state effettuate il 15 dicembre 2008 presso lo Studio di Restauro Vervat sul dipinto di Giovan Battista Naldini “*La Natività*” del 1573 appartenente alla Chiesa di Santa Maria Novella, Firenze.

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.



Fig. 1 - Foto del dipinto con la posizione dei punti di misura FORS.

L’applicazione della tecnica FORS è principalmente indirizzata sia all’identificazione di pigmenti, coloranti e prodotti di alterazione, sia all’analisi del colore e delle sue variazioni. Il fatto di essere una tecnica di indagine non invasiva permette di superare l’oggettivo limite del numero di campioni da analizzare, limite presente in tutte quelle tecniche che necessitano di campioni prelevati dall’opera stessa. Inoltre il recente sviluppo di strumentazioni trasportabili ha permesso di acquisire spettri direttamente nel luogo in cui si trova l’opera. La FORS offre, inoltre, la possibilità di applicare tecniche statistiche di elaborazione dati per ottenere parametri significativi al fine di discriminare e raggruppare le informazioni contenute negli spettri acquisiti. Queste informazioni possono, inoltre, essere impiegate per ottimizzare la scelta dei punti da campionare.

1.2 – Strumentazione

Per questo studio sono stati impiegati due spettroanalizzatori Zeiss (modelli MCS501 e MCS511 NIR 1.7, Fig. 2), montati su due chassis separati, che consentono di ottenere spettri di riflettanza

nell'intervallo di lunghezze d'onda comprendenti le regioni dell'ultravioletto (UV), del visibile (Vis) e del vicino infrarosso (NIR) con un intervallo 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).

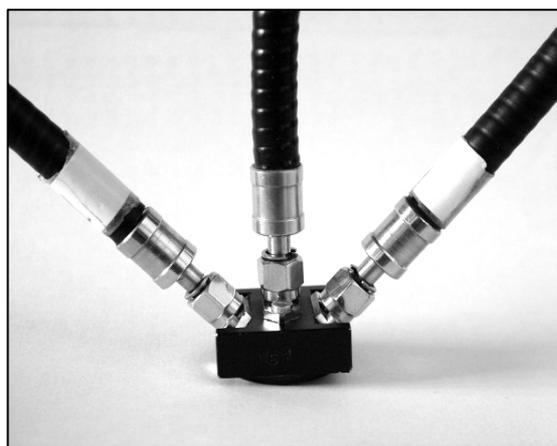


Fig. 2 - Spettroanalizzatori Zeiss MCS501 e MCS511 NIR 1.7 utilizzati per le misure FORS **Fig. 3** - Particolare della sonda impiegata per l'analisi.

Per inviare e riprendere la radiazione retro-diffusa dalla superficie analizzata, è stata utilizzata una sonda semisferica (geometria di misura $45^{\circ}/0^{\circ}/45^{\circ}$), 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 studio, 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 è stata 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.

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

1.3 – Risultati preliminari

In Appendice 1 è riportata la tabella riassuntiva dei dati FORS nella quale ogni punto di misura è contraddistinto da un numero progressivo (Fig. 1), dal colore osservato e da una proposta di identificazione dei pigmenti presenti. Le misure FORS sono state effettuate su piccole aree della superficie pittorica, circa 2 mm in diametro, al fine di determinare sia la tavolozza dell'artista sia gli eventuali prodotti di restauro utilizzati. L'identificazione dei materiali presenti è possibile tramite comparazione degli spettri di riflettanza acquisiti sull'opera con quelli ottenuti su stesure pittoriche di riferimento e quelli presenti in letteratura. 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. 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.

Le misure acquisite nel dicembre 2008 sono state effettuate sia su zone del dipinto pulite e che su aree non ancora o parzialmente pulite per un totale di 30 spettri acquisiti (Fig. 1). La scelta delle zone di indagine è stata fatta in accordo con il personale incaricato del restauro dell'opera.

È da segnalare che, nel caso di misure acquisite su aree ancora da pulire o parzialmente pulite, la presenza di una vernice superficiale fortemente alterata ha reso la lettura degli spettri di riflettanza particolarmente difficile, dal momento che questa ha mascherato o modificato le caratteristiche spettrali di alcuni materiali.

Dai dati spettroscopici non è ben evidenziabile il tipo di preparazione utilizzata. Tuttavia, è ipotizzabile la presenza di solfato di calcio bi-idrato (gesso), anche se le sue tipiche bande di assorbimento intorno a 1430-1550 nm, centrate a circa 1450, 1490, 1535 nm, dovute alla presenza di molecole d'acqua nella struttura del composto, non sono mai chiaramente identificabili a causa della presenza degli assorbimenti dovuti alla tela del supporto. Nel presente studio non sono state misurate campiture bianche.

Per quanto riguarda le campiture blu, è stata effettuata una sola misura sull'ala dell'angelo in alto a destra di chi guarda il dipinto. In questo caso l'artista ha fatto uso del pigmento blu, azzurrite, unito a biacca (Fig. 4). L'azzurrite è riconoscibile, oltre che dalla sua forma nella regione 400-1000 nm, per la presenza di una banda di assorbimento a circa 1500 nm dovuta all'ossidrile. L'azzurrite è stata trovata anche in campiture verdi, quale la veste della figura in primo piano sulla sinistra di chi guarda il dipinto e la manica della veste della Madonna (Fig. 4). Per quanto riguarda quest'ultimi spettri, non è chiaro se la percezione del colore verde sia data dalla reale presenza di una miscela realizzata con due pigmenti, un blu e un giallo, oppure sia un effetto della vernice alterata e ingiallita. Infatti, in questo caso, la vernice può causare un effetto "filtro" che, oltre ad attenuare l'intensità della radiazione riflessa nella regione del visibile dalla superficie pittorica, determina uno spostamento verso tinte gialle della cromia delle campiture blu e ciano.

Un altro pigmento blu impiegato dall'artista, per realizzare campiture all'apparenza verdi o giallo-verdi, è lo smaltino (Fig. 5) in miscela con un pigmento giallo, di cui non è possibile dare con i dati a disposizione una precisa identificazione (giallo di Napoli o giallo di piombo e stagno).

I verdi sono stati ottenuti con differenti materiali usati da soli o in miscela. In alcuni casi si è rilevata la presenza di un pigmento verde a base di rame, probabilmente malachite. La tecnica FORS, nell'intervallo spettrale impiegato per il presente studio, non permette di distinguere lo spettro della malachite in maniera esaustiva da quello di altri pigmenti verdi a base di rame, quali il verderame o il resinato di rame inalterato. Nel caso del cuscino del Bambino insieme al pigmento a base di rame sembra possa esserci anche un pigmento giallo, forse giallo di Napoli o di piombo e stagno o una terra a base di idrossido di Fe(III), per ottenere una tinta leggermente più calda (Fig. 6). Diversamente per la veste dell'angelo in alto a destra, per chi guarda il dipinto, l'artista ha utilizzato una miscela di azzurrite e un pigmento giallo (giallo Napoli o giallo piombo e stagno) e biacca (Fig. 6).

Le campiture gialle e brune sono state realizzate con terre naturali, quali ocre e/o terra di Siena, per le tinte più scure, e con un pigmento giallo più brillante, quale il giallo di piombo e stagno o il giallo Napoli, per quelle più chiare e vivide. Normalmente i pigmenti a base di ossidi e/o idrossidi di ferro, come le terre naturali, presentano assorbimenti nel Vis e NIR molto simili, fatto questo che, in alcuni casi, non permette di dire in maniera esaustiva se si tratti di una terra di Siena, di un'ocra, o di una terra d'ombra. È possibile, quindi, affermare che le campiture giallo scuro tendente al bruno sono state realizzate con terre (Fig. 7), mentre quelle più chiare e vivide principalmente con giallo di piombo e stagno o giallo Napoli. Con la tecnica FORS, al momento, non è stato possibile identificare e discriminare tra loro con assoluta certezza questi ultimi due pigmenti. Nella veste dell'angelo in alto a destra, oltre al pigmento giallo e alla biacca è presente dell'azzurrite e, forse, anche dello smaltino in piccolissime quantità (Fig. 7). Il punto di misura 13, acquisito sul cuscino del Bambino, mostra la presenza di smaltino insieme a biacca e un pigmento giallo (giallo Napoli o giallo piombo e stagno) (Fig. 7).

Dagli spettri misurati su incarnati è risultato che questi sono stati ottenuti con una miscela in cui i pigmenti più rappresentativi sono il cinabro e la biacca (Fig. 8). In alcuni casi è visibile anche la presenza di terre a base di ossidi e idrossidi di ferro.

I colori rossi e rosa sono stati ottenuti con lacche rosse in miscela con biacca (Fig. 9). Normalmente la lacca rossa, sia quella di origine animale che vegetale, si distingue dal cinabro per avere uno spettro più articolato nella regione del visibile e una maggiore trasparenza alla radiazione infrarossa. Nel caso di una campitura rossa scura e satura, come nella parte in ombra della manica della figura in primo piano a destra, è possibile che l'artista abbia usato un pigmento blu, come il lapislazzuli, miscelato alla lacca rossa (Fig. 9).

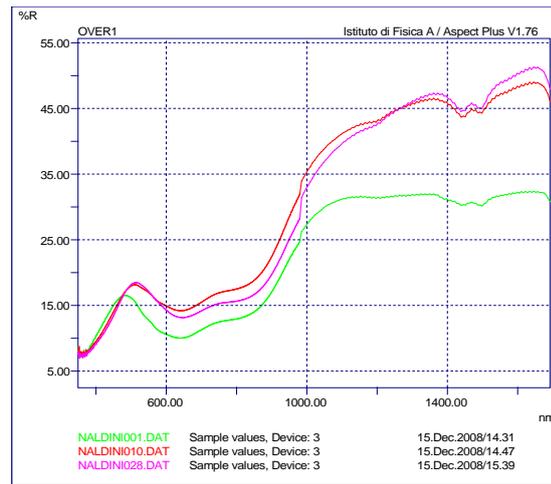


Fig. 4 - Spettri di una campitura blu (linea verde, misura 1) e di due aree verdi (linee rossa e magenta, rispettivamente, misure 10 e 28) a base di azzurrite e biacca. Per le aree verdi è probabile l'uso di un pigmento giallo, che sposta il massimo di riflettanza da circa 470 nm (misura 1) a circa 515 nm (misure 10 e 28).

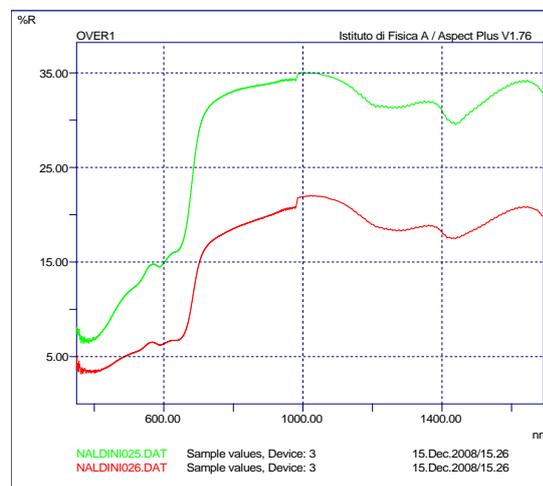


Fig. 5 - Spettri di due campiture verdi a base di smaltino (linea verde, misura 25; linea rossa, misura 26). Nello spettro della misura 25 è visibile la presenza della banda di assorbimento della biacca a circa 1450 nm

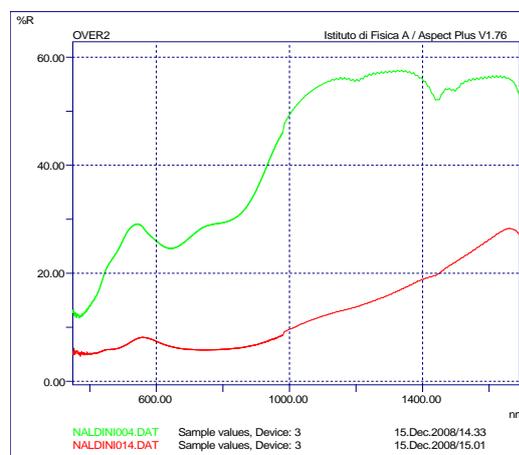


Fig. 6 - Spettri di due campiture verdi realizzate con un verde a base di rame (linea rossa, misura 14), in cui è probabile la presenza di un pigmento giallo, e con una miscela di azzurrite e di un pigmento giallo (giallo piombo e stagno o giallo Napoli) insieme a biacca (linea verde, misura 4).

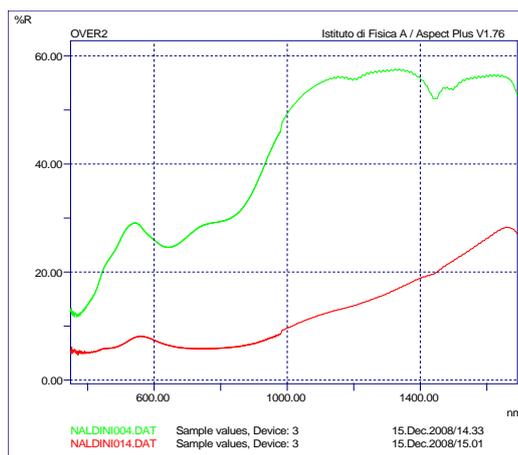


Fig. 7 - Spettri di tre campiture gialle: manto della figura in primo piano a destra (linea magenta, misura 19) a base di idrossidi di ferro, cuscino del Bambino (linea rossa, misura 13) a base di smaltino, biacca e giallo di Napoli o di piombo e stagno, e della veste dell'angelo in alto a destra (linea verde, misura 3) in cui è presente azzurrite, forse un po' di smaltino, biacca e un pigmento giallo, quale giallo Napoli o giallo di piombo e stagno.

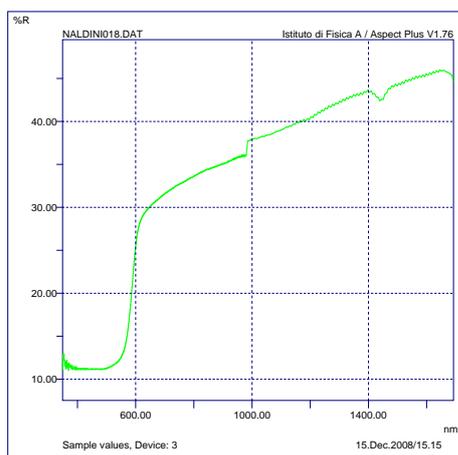


Fig. 8 - Spettro di riflettanza di un incarnato a base di cinabro e biacca (punto di misura 18).



Fig. 9 - Spettri di riflettanza di due campiture rossastre a base di lacca rossa: campitura scura in cui si ipotizza la presenza di un pigmento blu (linea verde, misura 21); campitura chiara in cui la lacca rossa è diluita con biacca (linea rossa, misura 22).

Anche se riportato da altri studiosi, la possibilità di distinguere tra lacche rosse di origine vegetale (come la lacca di robbia) o animale (quali la lacca di kermes e/o quella di cocciniglia) mediante l'uso esclusivo della tecnica FORS per l'intervallo spettrale considerato nel presente studio rimane al momento molto azzardata.

Dai dati FORS è stato possibile ottenere, in maniera del tutto non invasiva, indicazioni sulla composizione della tavolozza usata dall'artista e, al tempo stesso, seguire l'intervento di pulitura della superficie pittorica. Naturalmente, i dati ottenuti con questa tecnica non possono considerarsi esaustivi per la completa conoscenza dei materiali impiegati e della tecnica pittorica, ma sono sicuramente utili per guidare altre indagini diagnostiche e analitiche o per estendere sulla superficie dell'opera analisi effettuate su microcampioni o su zone ristrette del film pittorico.

Appendice 1.**La Natività - Santa Maria Novella – Giovan Battista Naldini – 1573
Indagini scientifiche**

FORS: misure effettuate da Marcello Piccolo presso lo studio di restauro Vervat il 15 dicembre 2008 con Spettroanalizzatori Zeiss MCS501 e MCS511 NIR 1.7, geometria misure 0°/2x45° (Nome file: NALDINI)

Misura FORS	Descrizione punto di misura	colore	Identificazione tentativa materiali FORS	note
1	Ala angelo alto a destra	Blu	Azzurrite, biacca	Smaltino?
2	Veste angelo alto a destra	Giallo	Pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?), biacca, ossi-idrossidi Fe(III)?	
3	Veste angelo alto a destra	Giallo	Pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?), biacca, azzurrite, smaltino	
4	Veste angelo alto a destra	Verde	Pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?), biacca, azzurrite	i
5	Veste angelo alto a destra	Rosa	Lacca rossa, biacca	
6	Naso Madonna	Incarnato	Biacca, cinabro, idrossidi Fe(III)	
7	Manto Madonna	Verde	Pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?), biacca, azzurrite, smaltino, lacca rossa	
8	Manica manto Madonna	Rosso	Lacca rossa, biacca	
9	Manica sinistra manto Madonna	Rosso	Lacca rossa, biacca	
10	Manica sinistra veste Madonna	Verde	Azzurrite, biacca, pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?)	
11	Manica destra veste Madonna	Verde	Azzurrite, biacca, pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?)	
12	Fianco Bambino	Incarnato	Cinabro, pigmento nero, ossidi Fe(III) (terra bruciata?)	
13	Cuscino Bambino	Giallo	Smaltino, biacca, pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?)	
14	Cuscino Bambino	Verde	Verde a base di rame, biacca, idrossidi Fe(III) e/o pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?)	
15	Sotto cuscino Bambino	Verde	Verde a base di rame, idrossidi Fe(III) e/o pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?)	Ridipintura?
16	Cuscino Bambino	Giallo-verde	Pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?), verde a base di rame, biacca idrossidi Fe(III)	
17	Capelli figura in primo piano a destra	Bruno	Ossidi Fe(III) (terra bruciata)	
18	Guancia figura in primo piano a destra	Incarnato	Cinabro, biacca	
19	Manto figura in primo piano a destra	Giallo	Idrossidi Fe(III) (terra Siena naturale/ocra gialla), biacca	
20	Manto figura in primo piano a destra	Giallo	Idrossidi Fe(III) (terra Siena naturale/ocra gialla), biacca	
21	Manica destra veste figura in primo piano a destra	Rosso	Lacca rossa	Lapislazzuli?
22	Manica destra veste figura in primo piano a destra	Rosso	Lacca rossa, biacca	
23	Manto figura in primo	Giallo	Idrossidi Fe(III) (terra Siena	

	piano a destra		naturale/ocra gialla), biacca	
24	Lacuna film pittorico - preparazione	Chiaro	nel NIR si osservano solo bande assorbimento della tela	Gesso?
25	Manto figura in secondo piano a destra	Verde	Smaltino, pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?), biacca	Lacca rossa?
26	Manto Madonna	Verde	Smaltino, pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?)	Lacca rossa?
27	Bordo dipinto non dipinto	Chiaro	Ossi-idrossidi Fe(III)	Gesso?
28	Veste figura in primo piano a sinistra	Verde	Azzurrite, biacca, giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?)	
29	Risvolto veste figura in primo piano a sinistra	Verde-giallo	Smaltino, pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?), biacca	Lacca rossa?
30	Risvolto veste figura in primo piano a sinistra	Verde-giallo	Smaltino, pigmento giallo (giallo PbSn/giallo Napoli?)	Lacca rossa?

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. M. Bacci, "UV-Vis-NIR FORS spectroscopies in modern analytical methods in art and archaeology" in Chemical Analysis Series, Vol. 155, a cura di E. Ciliberto e G. Spoto, Wiley & Sons (2000), New York, pp. 321-361.
3. 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.
4. <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