

## Misure di spettroscopia Raman sull'affresco absidale della Basilica San Nicola in Carcere a Roma - Campagna di misure del 28/03/2019 -

### Sommario

La spettroscopia Raman è stata applicata per l'identificazione dei pigmenti presenti sull'affresco del cupolino absidale della Basilica San Nicola in Carcere a Roma. Il sistema i-Raman BWTek, dotato di sonda portatile è stato impiegato per acquisire un totale di 130 spettri in 48 punti diversi (2-3 spettri per ciascun punto). I spettri Raman hanno messo in evidenza la presenza di calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), ocre gialle e rosse ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), phoenicochroite ( $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ ) come pigmento rosso, blu oltremare sintetico ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$ ), ossido di cromo verde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). L'identificazione dei materiali pittorici è stata effettuata in base al confronto degli spettri acquisiti con quelli delle banche dati di riferimento e con dati presenti in letteratura. In alcuni punti, la presenza di un alto fondo di fluorescenza nello spettro non ha permesso di evidenziare picchi Raman riconducibili al materiale utilizzato.

**Note:** Ha partecipato alle misure Marco Pistilli, FSN-TECFIS-DIM.

## Metodologia

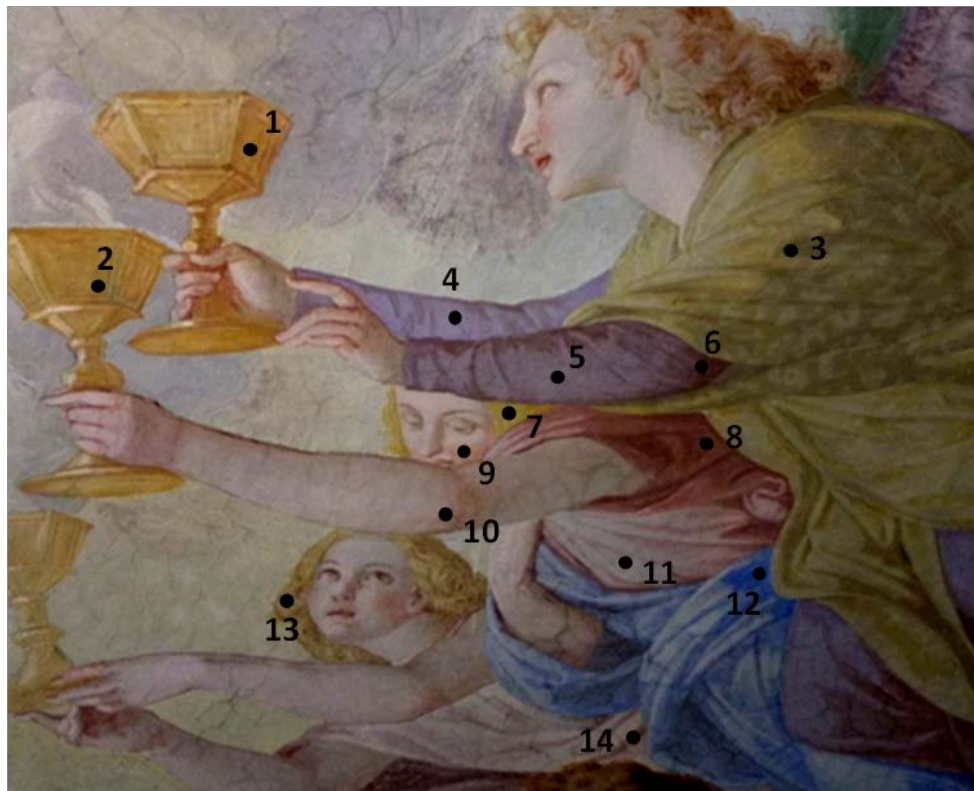
La spettroscopia Raman è una tecnica non-distruttiva per l'analisi molecolare basata sullo scattering inelastico della luce emessa dal laser dopo l'interazione con il campione. Per le misure di spettroscopia Raman, è stato utilizzato lo strumento portatile i-Raman (B & W Tek Inc., USA) collegato con una sonda di misura da due fibre ottiche (di eccitazione e di raccolta) di circa 1 m di lunghezza (Figura 1). La sonda è prevista di elementi ottici per la messa a fuoco del raggio laser in un punto del diametro di 90  $\mu\text{m}$ , ad una distanza di lavoro di 5 mm. Un distanziatore metallico nero è fissato all'estremità della sonda, proteggendo l'ottica dalla luce ambientale e mantenendo fissa la distanza di messa a fuoco sul campione. Lo spettrometro i-Raman utilizza un laser a diodi allo stato solido GaAlAs con emissione a 785 nm e un rivelatore CCD con raffreddamento termoelettrico ( $10^{\circ}\text{C}$ ). Il rivelatore, avendo 2048-pixel consente di fare misure ad ampio range spettrale (da 75 a  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) con una risoluzione di  $3\text{ cm}^{-1}$ . La potenza del laser può essere regolata tra 3 e 300 mW. L'interfaccia grafica con l'utente consente la visualizzazione dello spettro Raman sul PC, subito dopo l'esecuzione della misura. Per le misure attuali, la potenza del laser è stata impostata su pochi mW per prevenire la fotodecomposizione dei pigmenti, con tempi di esposizione tipici compresi tra 9 e 18 secondi per ogni spettro e una media di almeno 3 spettri per avere un buon rapporto segnale/rumore.



**Figura1.** Spettrometro Raman portatile con sonda utilizzato per misure "in-situ" sull'affresco absidale della Basilica S. Nicola in Carcere

## Punti di misura e l'identificazione dei pigmenti

Nelle figure 2, 3, 4 sono indicati i punti analizzati. Di seguito viene riportata la tabella riassuntiva con i punti analizzati e l'identificazione ipotetica dei pigmenti in base alle alla posizione dei picchi Raman (Raman shift).



**Figura 2.** Punti di misura 1-14.





Figura 3. Punti di misura 15-37.

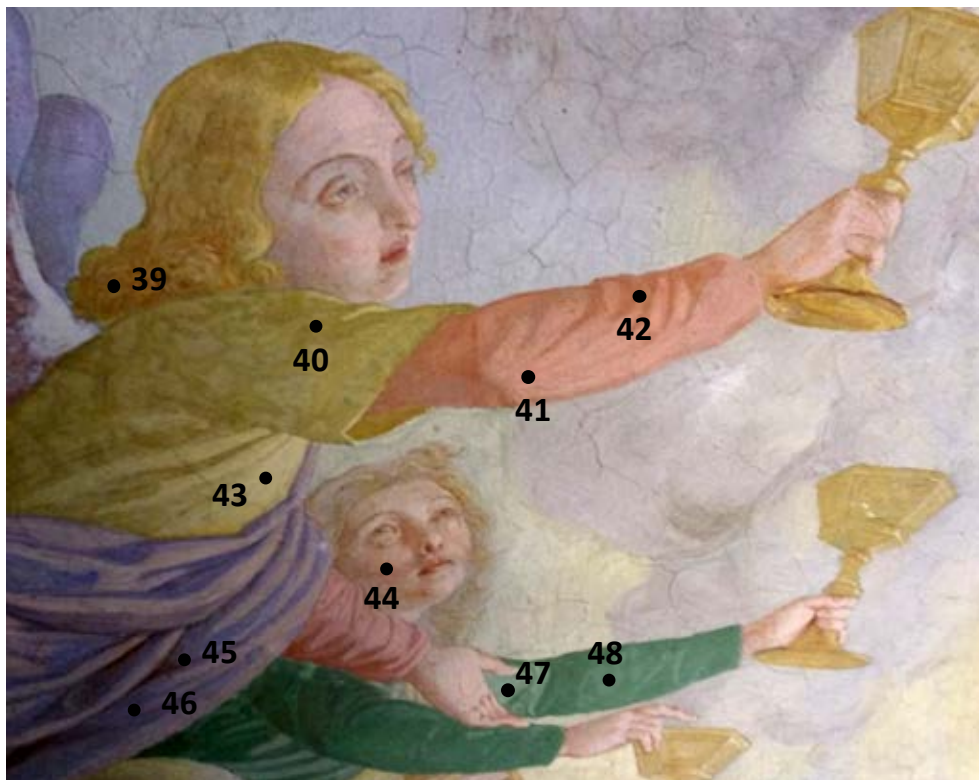


Figura 4. Punti di misura 39-48.

**Tabella 1.** Affresco dell'abside della Basilica San Nicola in Carcere: la posizione dei picchi Raman e l'ipotesi di identificazione per ciascun punto analizzato.

Pto.	Colore	Descrizione	Raman shift (cm <sup>-1</sup> )	Ipotesi di assegnazione
1	giallo	calice 1	155, 280, 1084 823, 847 (w) 1006 390 294, 615 (v.w.)	CaCO <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> CrO <sub>5</sub> / PbCrO <sub>4</sub> ?? CaSO <sub>4</sub> α-FeOOH (goethite) FeO(OH)·nH <sub>2</sub> O (ocra gialla)
2	giallo	calice 2	155, 278, 1086 494, 1006, 1138 412, 614 (v.w.) 345 (w.)	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> FeO(OH)·nH <sub>2</sub> O As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (orpiment/realgar)?
3	giallo	manto	153, 276, 708, 1083 227, 292, 412 (v.w.)	CaCO <sub>3</sub> FeO(OH)·nH <sub>2</sub> O
4	viola	manica dx tunica	152, 277, 709, 1083 224, 289, 407, 612 490, 1007	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ocra rossa) CaSO <sub>4</sub>
5	viola	manica sx tunica (riflesso su rosso)	152, 280, 712, 1083 490, 1005 225, 292, 406, 614, 1340 340	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
6	viola	gomito tunica (riflesso su rosso scuro)	151, 280, 1082 225, 292, 409, 612 346, 826 (v.w.)	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PbCrO <sub>4</sub> ·PbO (phoenicochroite) ?
7	giallo	capelli	155, 277, 706, 1084 455, 885 (v.w.)	CaCO <sub>3</sub> n.a.
8	rosso	veste	106, 144, 340, 380, 826 224, 290, 411, 610 1084	PbCrO <sub>4</sub> ·PbO (phoenicochroite) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaCO <sub>3</sub>
9	Incarnato	zigomo	152, 276, 710, 1085 225, 292, 410, 612 (v.w.)	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	Incarnato	gomito	152, 277, 1084 1007 225, 290, 414, 614 (v.w.)	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11	rosa chiaro	veste	278, 1084 144, 338, 381, 827	CaCO <sub>3</sub> PbCrO <sub>4</sub> ·PbO
12	blu	manto	154, 278, 713, 1085 1008 550	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> 3Na <sub>2</sub> O·3Al <sub>2</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2Na <sub>2</sub> S (blu oltremare)
13	giallo	capelli	155, 279, 1083	CaCO <sub>3</sub>
14	rosa scuro	piega veste	153, 278, 708, 1083 225, 288, 406, 614 143, 827	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PbCrO <sub>4</sub> ·PbO
15	rosso	veste	153, 280, 1086 227, 291, 414, 614 143, 338, 380, 827 (w.)	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PbCrO <sub>4</sub> ·PbO

16	giallo chiaro	veste	155, 276, 1084 392	CaCO <sub>3</sub> α-FeOOH (goethite)
17	giallo scuro	veste	152, 275, 1084 391	CaCO <sub>3</sub> α-FeOOH (goethite)
18	rosa	veste	155, 280, 711, 1085 224, 290, 405, 611 144, 824 (w.)	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PbCrO <sub>4</sub> ·PbO
19	capelli	giallino	155, 282, 1084 1009 (w.)	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>
20	capelli	marrone chiaro	282, 1083 (w.) 223 (v.w.)	CaCO <sub>3</sub> As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (realgar) ?
21	giallo-arancio	corona	156, 279, 1086 1007 290, 393, 409, 615	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> FeO(OH)·nH <sub>2</sub> O
22	giallo	decoro su corona	154, 280, 710, 1084 496, 1006	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>
23	incarnato	mano	154, 277, 1083 220, 398, 455	CaCO <sub>3</sub> n.a.
24	incarnato	fronte	153, 277, 710, 1084	CaCO <sub>3</sub>
25	viola	manica veste	223, 293, 408 149, 560, 634	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> n.a.
26	incarnato	zigomo	155, 275, 1084 225, 295, 408 1007	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>
27	incarnato	collo	156, 278, 1085 (v.w.) 223, 294 (v.w.)	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
28	bianco	barba	156, 276, 1086	CaCO <sub>3</sub>
29	viola	veste	143, 341, 825 156, 280, 1082 222, 290, 405	PbCrO <sub>4</sub> ·PbO CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30	azzurro	turbante	155, 278, 1084 1007 550	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> 3Na <sub>2</sub> O·3Al <sub>2</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2Na <sub>2</sub> S (blu oltremare)
31	giallino	capelli	223 (v.w.)	FeO(OH)·nH <sub>2</sub> O ??
32	giallo-arancio	manto	153, 279, 1083 224, 290, 405 495, 1006	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>
33	blu chiaro	manto	154, 277, 712, 1083 549 229, 297 (v.w.)	CaCO <sub>3</sub> 3Na <sub>2</sub> O·3Al <sub>2</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2Na <sub>2</sub> S Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
34	rosso	manto	154, 280, 1083 226, 293, 410, 611 494, 1005	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>
35	giallo-arancio	corona	225, 291 496	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>
36	azzurro	tunica	155, 279, 1084 550	CaCO <sub>3</sub> 3Na <sub>2</sub> O·3Al <sub>2</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2Na <sub>2</sub> S
37	viola	tunica	155, 280, 1083 225, 290, 412, 614	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

			1005	CaSO <sub>4</sub>
38				
39	giallo	capelli	275, 1082 225, 400	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ??
40	giallo	veste	fluorescenza	-----
41	arancio chiaro	manico	146, 342, 382, 825, 837, 846 1007 155, 280, 710, 1085	PbCrO <sub>4</sub> ·PbO CaSO <sub>4</sub> CaCO <sub>3</sub>
42	arancio scuro	manico	227, 291 1005 1084 825	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> CaCO <sub>3</sub> PbCrO <sub>4</sub> ·PbO
43	giallo	manico	156, 278, 712, 1084	CaCO <sub>3</sub>
44	incarnato	zigomo	153, 277, 712, 1084 225, 403 340, 826	CaCO <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PbCrO <sub>4</sub> ·PbO
45	viola scuro	manto	141, 340, 378, 827 225, 296, 408, 614 1004 156, 280, 712, 1084 454, 614 (v.w.)	PbCrO <sub>4</sub> ·PbO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> CaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ??
46	viola chiaro	manto	154, 279, 1084 500	CaCO <sub>3</sub> CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (blu cobalto) ?
47	verde chiaro	manica	154, 278, 1084 299, 351, 553, 614 1006	CaCO <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ossido di cromo verde) CaSO <sub>4</sub>
48	verde scuro	manica	154, 277, 1083 297, 349, 552, 613 1009	CaCO <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>

v.w. - very weak (segnali molto deboli)

w - weak (segnali deboli)

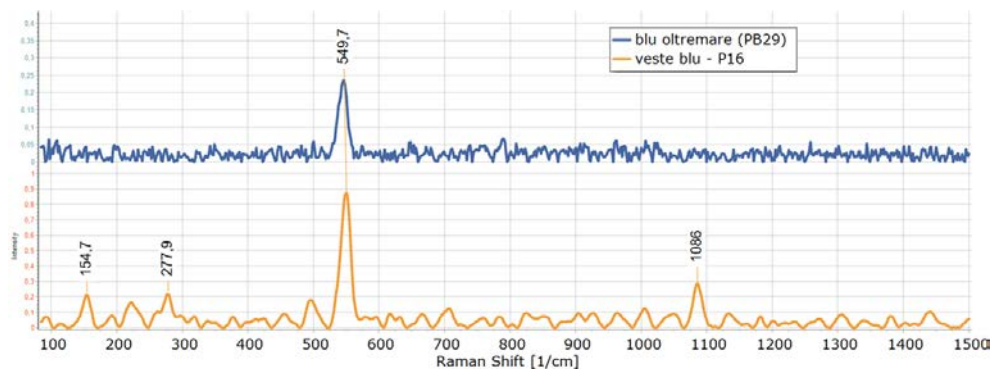
n.a. - non assegnato



## Discussione

### a) Pigmenti blu

Nei punti blu analizzati (indicati con le frecce verdi nella figura 2), oltre ai picchi della calcite ( $155, 278, 1085 \text{ cm}^{-1}$ ), è stato riscontrato un picco a circa  $550 \text{ cm}^{-1}$  che caratterizza il riferimento PB29 (blu oltremare sintetico). Tale riscontro ha condotto all'identificazione del blu oltremare sintetico come pigmento superficiale utilizzato. La tabella 1 riporta l'ipotesi di assegnazione per i picchi Raman riscontrati in ciascun area blu.



**Figura 2.** Aree blu analizzate indicate dalle frecce (in alto); confronto spettrale tra un punto blu sull'affresco ed il riferimento PB29 (in basso).

**Tabella 1.** Identificazione dei materiali ritrovati nelle aree blu.

Descrizione	Raman Shift (1/cm)	Ipotesi di assegnazione
Manica blu	155, 278, 1086 550	$\text{CaCO}_3$ (calcite) $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{Na}_2\text{S}$ (blu oltremare sint.)
Copricapo azzurro	155, 278, 1085 1006 550	$\text{CaCO}_3$ (calcite) $\text{CaSO}_4$ (gesso) $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{Na}_2\text{S}$ (blu oltremare sint.)



### b) Pigmenti rossi

Nella maggior parte delle aree rosse, oltre ai picchi della calcite ( $155, 278, 1084 \text{ cm}^{-1}$ ) e l'ematite ( $224, 290, 411 \text{ cm}^{-1}$ ) sono state osservate altre bande Raman più o meno intense. Dal confronto con gli spettri presenti nella banca dati mineralogica online RRUFF è risultata presente la foenicocroite (<http://rruff.info/phoenicochroite/display=default/R050164>). La tabella 2 riporta l'ipotesi di assegnazione per i picchi Raman riscontrati in una delle aree rosse (indicata con la freccia nella figura 3 in alto).



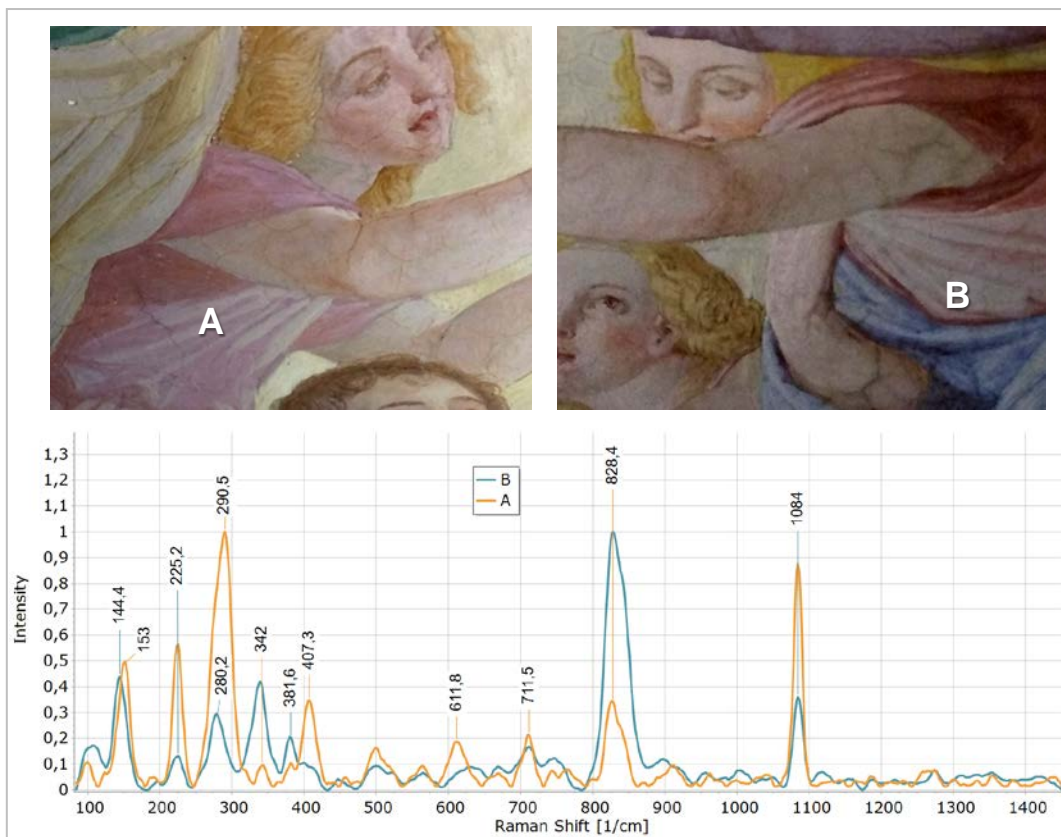
**Figura 3.** Area rossa analizzata indicata dalle freccia (in alto); confronto spettrale tra l'area rossa sull'affresco e gli spettri di riferimento RRUFF per l'ematite e foenicocroite (in basso).

**Tabella2.** Identificazione dei materiali ritrovati nelle aree rosse.

Descrizione	Raman Shift (1/cm)	Ipotesi di assegnazione
Manica rossa	224, 290, 411 106, 144, 340, 380, 826	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ematite) $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ (foenicocroite)

c) *Pigmenti rosa*

Dal confronto tra due colorazioni di rosa (figura 4) è risultato l'utilizzo degli stessi "ingredienti" (calcite, ematite e foenicocroite), che miscelati in proporzioni diverse hanno dato luogo a tonalità diverse di rosa. Dall'intensità relativa dei picchi corrispondenti all'ematite e quelli della foenicocroite è stato possibile effettuare un'analisi semiquantitativa. Nel caso A, il pigmento dominante è l'ematite, mentre nel caso B risulta essere la foenicocroite.



**Figura 4.** Aree rosa A e B di tonalità diversa (in alto); confronto spettrale tra la zona A e la zona B (in basso).

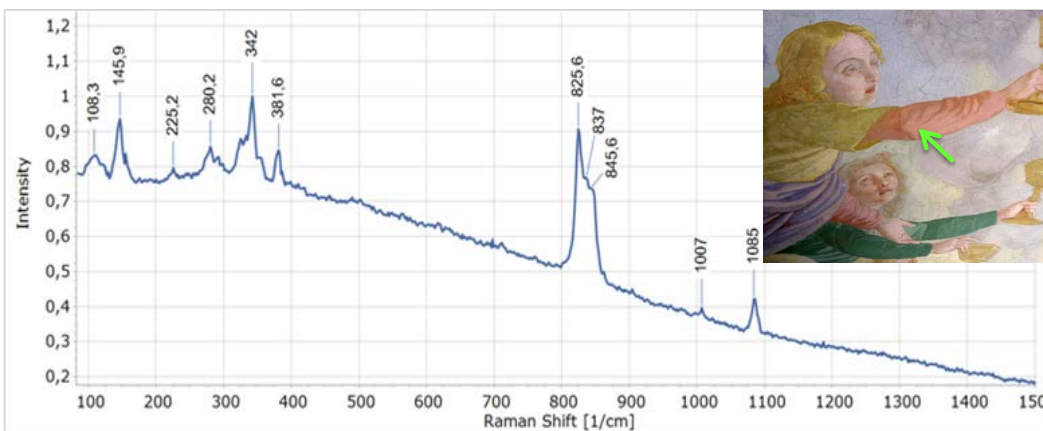
**Tabella 3.** Identificazione dei materiali ritrovati nelle aree rosa.

Pto.	Raman Shift (1/cm)	Ipotesi di assegnazione
<b>A</b>	153, 280, 711, 1085	CaCO <sub>3</sub> (calcite)
	225, 290, 407, 612	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite)</b>
	144, 342, 381, 828	PbCrO <sub>4</sub> ·PbO (foenicocroite) - tracce
<b>B</b>	153, 280, 711, 1084	CaCO <sub>3</sub> (calcite)
	144, 342, 382, 828	<b>PbCrO<sub>4</sub>·PbO (foenicocroite)</b>
	225, 290, 407	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - tracce

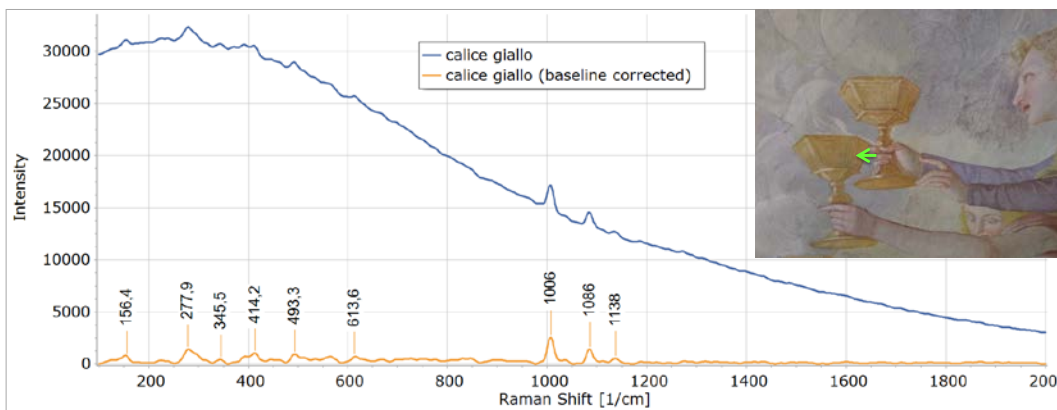
d) Pigmenti arancione e gialli

Le analisi effettuate hanno mostrato che non solo i toni di rosa sono stati ottenuti utilizzando foenicrocoite, ma anche l'arancione. Le differenze consistono nella mancanza di ematite e la giunta di gesso per schiarire (figura 5).

Nella maggior parte dei punti gialli campionati, la presenza di un alto fondo di fluorescenza nello spettro non ha permesso di evidenziare picchi Raman riconducibili al pigmento utilizzato. In pochi punti è stata osservata l'ocra gialla (goetite  $\alpha$ -FeOOH).



**Figura 5.** Spettro Raman del pigmento arancione.



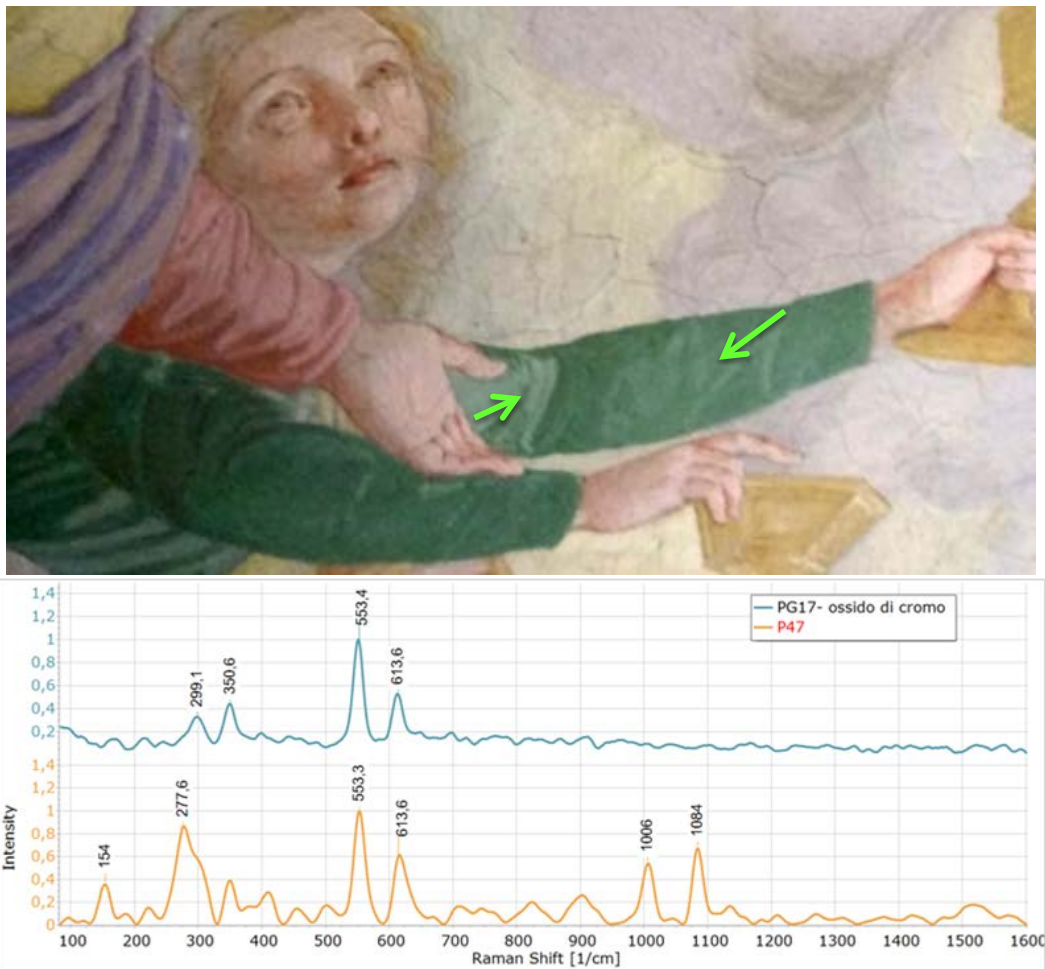
**Figura 6.** Spettro Raman del pigmento giallo-oro.

**Tabella 4.** Identificazione dei materiali ritrovati nelle aree arancione e giallo-oro.

Descrizione	Raman Shift (1/cm)	Ipotesi di assegnazione
Manica arancione	106, 145, 342, 382, 825, 837, 846 1007	PbCrO <sub>4</sub> ·PbO (foenicrocoite) CaSO <sub>4</sub> (gesso)
Coppa giallo-oro	156, 278, 1086 493, 1006, 1138 345 412	CaCO <sub>3</sub> (calcite) CaSO <sub>4</sub> (gesso) As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (orpiment) 2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (ocra gialla)

e) *Pigmenti verdi*

Sia sull'area verde chiaro del manto che sul verde scuro della tunica è stato utilizzato l'ossido di cromo verde, così come risulta dal confronto tra il riferimento PG17 (ossido di cromo) e lo spettro della tunica verde (Figura 7).



**Figura 7.** Aree verdi analizzate indicate con le frecce (in alto); confronto spettrale tra lo standard di verde cromo PG17 e tunica verde (in basso).

**Tabella 5.** Identificazione dei materiali ritrovati nei punti verdi.

Descrizione	Raman Shift (1/cm)	Ipotesi di assegnazione
Manica verde	299, 351, 553, 614	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ossido di cromo)
	154, 278, 1084	CaCO <sub>3</sub> (calcite)
	1006	CaSO <sub>4</sub> (gesso)

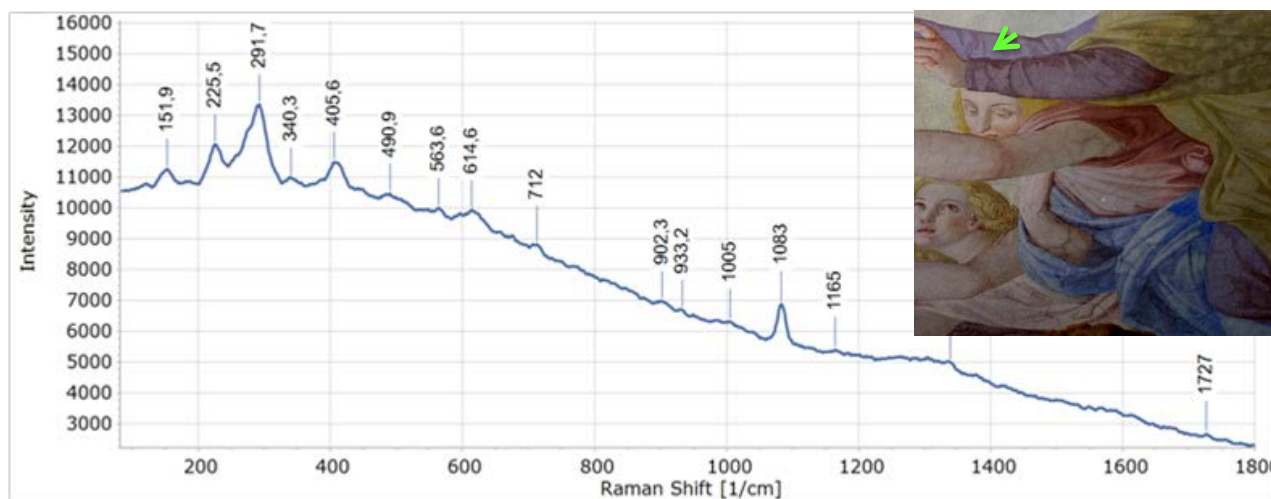


### f) Pigmenti viola

Segnali Raman riscontrati in diversi punti viola appartengono ai seguenti pigmenti:

- hematite,
- phoenicochroite,
- realgar,
- blu cobalto

Nella figura 7 viene mostrato un esempio di spettro Raman su una delle aree di colore viola. Oltre la calcite ed il gesso sono ben evidenti i picchi dell'ematite ( $225, 290, 405, 615 \text{ cm}^{-1}$ ). In questo caso, non si osserva alcun picco Raman ascrivibile ad un pigmento blu. Tale risultato fa ipotizzare che il colore viola è stato ottenuto da un doppio strato di pigmenti (sotto il blu e sopra il rosso), piuttosto che miscelando i due colori.



**Figura 8.** Spettro Raman su una delle aree viola analizzate (indicata con la freccia verde).

### Conclusioni

1. Il sistema *i*-Raman BWTek, dotato di sonda portatile è stato impiegato per acquisire un totale di 130 spettri in 48 punti diversi (2-3 spettri per ciascun punto).
2. L'identificazione dei materiali pittorici è stata effettuata in base al confronto degli spettri acquisiti con quelli delle banche dati di riferimento e con dati presenti in letteratura.
3. Gli spettri Raman hanno messo in evidenza la presenza di:
  - calcite ( $\text{CaCO}_3$ ),
  - ocre gialle e rosse,
  - phoenicochroite ( $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ ) come pigmento rosso,
  - blu oltremare ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$ ),
  - ossido di cromo verde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).
  - orpimeto/realgar ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).
4. In alcuni punti, la presenza di un alto fondo di fluorescenza nello spettro non ha permesso di evidenziare picchi Raman riconducibili al materiale utilizzato.