

CNR-ISTITUTO DI CRISTALLOGRAFIA

Radiografia X, Fluorescenza X su opere pittoriche custodite presso il Museo di Palazzo Chigi ad Ariccia (Rm).

Risultati delle analisi

Progetto ADAMO

RAPPORTO TECNICO IC-RM 2019/03

Autori:

Ombretta Tarquini

ombretta.tarquini@milib.ic.cnr.it

Augusto Pifferi

augusto.pifferi@ic.cnr.it

Marcello Colapietro

marcello.colapietro@milib.ic.cnr.it

Indice

INDICE	1
LE METODOLOGIE UTILIZZATE	1
I MANUFATTI ANALIZZATI	2
SANGUIGNA (O SINOPIA) - GIAN LORENZO BERNINI.....	5
LA PRIMAVERA - MARIO DE' FIORI E FILIPPO LAURI.....	6
L'EBBREZZA DI NOÈ – ANDREA SACCHI	12
RITRATTO DI MARIO NUZZI CHE DIPINGE UN VASO DI FIORI – MARIO NUZZI E GIOVANNI MARIA MORANDI.....	14
CONCLUSIONI	22
BIBLIOGRAFIA.....	25

Le metodologie utilizzate

La **radiografia X** [1] è una metodologia d'indagine non distruttiva, che consente di ottenere immagini delle strutture interne di un oggetto mediante l'impiego di radiazione X. La misura avviene in trasmissione: il campione da analizzare è interposto tra la sorgente ed il rivelatore.

Il principio su cui si basa la radiografia è l'assorbimento selettivo dei raggi X da parte della materia. Il fascio di raggi X che investe un oggetto eterogeneo subirà delle variazioni nell'intensità del fascio trasmesso che dipendono dallo spessore, dalla struttura e dal tipo di atomi che lo costituiscono¹.

Per una radiazione di una determinata lunghezza d'onda λ , la diminuzione d'intensità è espressa dalla legge di Lambert-Beer (o dell'assorbimento):

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\mu \ell}$$

dove:

- I_t è l'intensità del fascio trasmesso;
- I_0 è l'intensità del fascio incidente;
- ℓ è lo spessore del materiale;
- μ è il coefficiente d'attenuazione lineare che dipende dalla lunghezza d'onda del fascio incidente e dalla densità del materiale attraversato.

Di conseguenza la radiografia è essenzialmente una mappa della densità totale lungo il cammino lineare dei fotoni X che attraversano l'oggetto.

Le radiografie sono state realizzate con un rivelatore lastra elettronica o Image Plate che permette di realizzare immagini digitali di dimensioni 27.7 cm X 14.40 cm, con scala di grigi da 16 bit e risoluzione 600 dpi.

La **fluorescenza dei raggi X** (XRF) in dispersione di energia [2] è una tecnica non invasiva che consente di identificare gli elementi presenti in un campione. Le analisi sono state eseguite con uno strumento portatile con sorgente di raggi X al tungsteno (W), un rivelatore Silicon drift raffreddato Peltier completo del suo amplificatore-alimentatore e del multicanale (Amptek MCA 8000A). La risoluzione del rivelatore è di 140 eV a 5.9 keV (Mn $K\alpha$). Le analisi sono state effettuate alimentando il generatore X con una tensione di 38 kV ed una corrente di 350 μ A. Con questa strumentazione si rivelano tutte le righe K per gli elementi con $12 < Z < 52$ e le righe L degli elementi con $Z > 35$. L'analisi qualitativa è stata effettuata per identificare gli elementi nei punti esaminati.

I dati raccolti sono stati analizzati con il programma PyMCA [3]. In ogni misura sono presenti Ar, W introdotti dall'apparato strumentale utilizzato.

Nelle tabelle i risultati delle analisi, dopo essere stati normalizzati ai conteggi del W, presenti in tutte le misure, sono dati in percentuali.

¹ Gli atomi con numero atomico N grande (esempio Pb N=82) sono meno trasparenti ai raggi X rispetto ad atomi con N piccolo (esempio Ca N=20).

I manufatti analizzati

Nell'ambito della campagna di misure del progetto ADAMO, sono state analizzate *in situ* quattro opere custodite presso il Museo di Palazzo Chigi ad Ariccia (Roma):

1. "San Giuseppe con Bambino" di Gian Lorenzo Bernini [Fig. 1]
2. "La Primavera" di Mario Nuzzi (detto Mario de' Fiori) e Filippo Lauri; olio su tela. 150×250 cm [Fig. 2]
3. "Ebbrezza di Noè" di Andrea Sacchi; olio su tela. 150 x 205 cm [Fig. 3]
4. "Ritratto di Mario Nuzzi che dipinge un vaso di fiori" di Mario Nuzzi e Giovanni Maria Morandi; olio su tela. 195 × 265 cm [Fig. 4]

Le metodologie utilizzate sono non distruttive e non invasive e sono la radiografia X e la fluorescenza dei raggi X. Sono state eseguite n. 40 misure XRF e n. 30 radiografie.



Fig. 1 Foto della *Sinopia* di G. L. Bernini.

AREA DELLA RICERCA ROMA 1



Fig. 2 Foto del *La Primavera* di Mario Nuzzi e Filippo Lauri.



Fig. 3 Foto de *L'ebbrezza di Noè* di Andrea Sacchi.

AREA DELLA RICERCA ROMA 1



Fig. 4 Foto del *Ritratto di Mario Nuzzi che dipinge un vaso di fiori* di Mario Nuzzi e Giovanni Maria Morandi.

Sanguigna (o Sinopia) - Gian Lorenzo Bernini

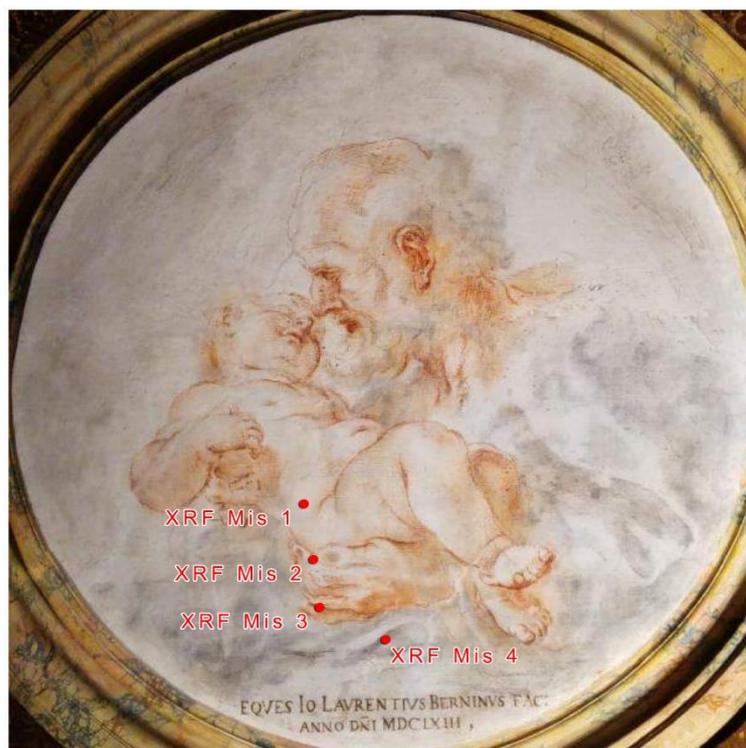


Fig. 5 Mappa delle misure XRF

Tabella 1 Analisi XRF della Sinopia.

Sinopia Bernini	S	Ca	Fe	Sr
XRF mis. 1	0.2±0.2	97.6±2.4	1.6±0.3	0.8±0.3
XRF mis. 2	0.6±0.2	96.9±2.4	2.4±0.4	0.7±0.3
XRF mis. 3	0.8±0.3	86.3±2.3	12.7±0.9	1.0±0.3
XRF mis. 4	0.7±0.3	97.3±2.7	2.0±0.4	0.7±0.3

La Primavera - Mario Nuzzi e Filippo Lauri

Analisi XRF

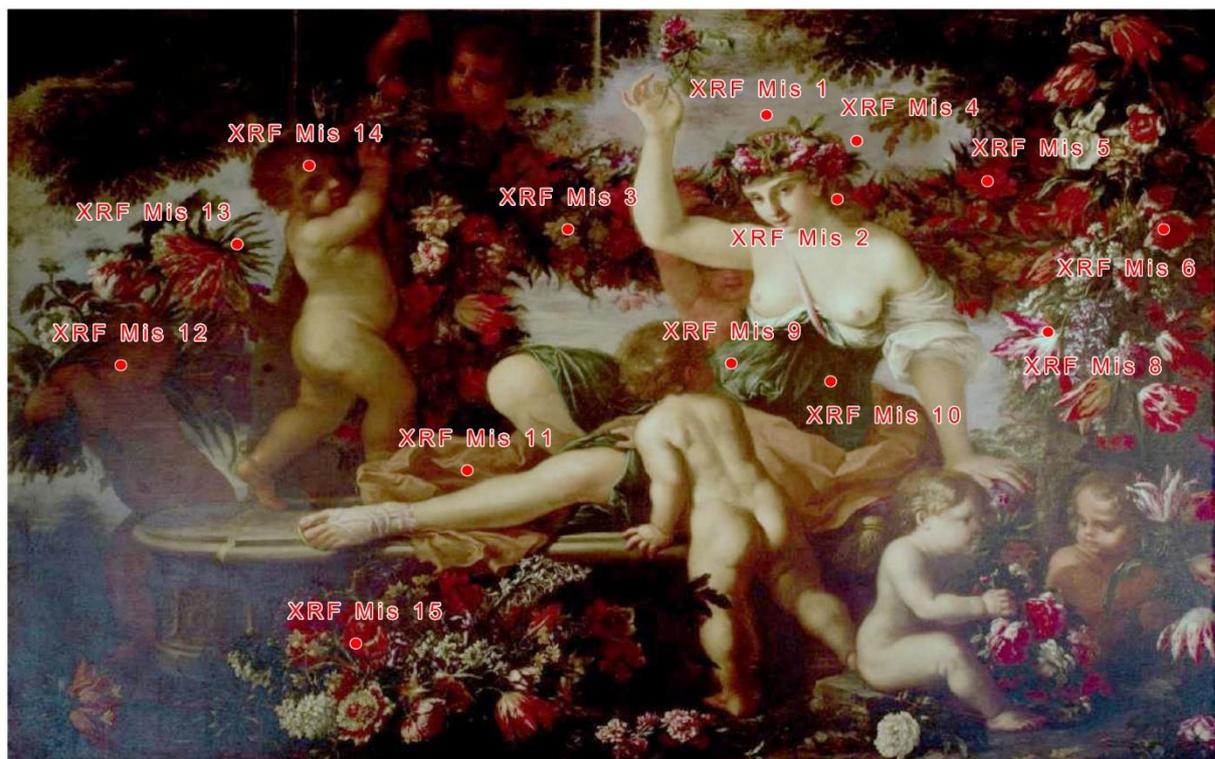
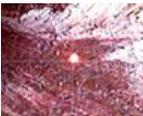


Fig. 6 La Primavera: mappa delle misure XRF

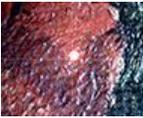
Tabella 2: Analisi XRF de La Primavera.

		K [K]	Ca [K]	Ti [K]	Cr [K]	Mn [K]	Fe [K]	Cu [K]	Sr [K]	Sn [L]	Hg [L]	Pb [L]
XRF mis 1		0.2±0.1	0.9±0.2	-	-	-	2.4±0.3	2.1±0.3	-	-	-	94.3±1.9
XRF mis 2		0.3±0.1	3.3±0.3	-	-	2.3±0.3	37.4±1.0	1.1±0.2	-	-	-	55.5±1.2
XRF mis 3		-	2.5±0.4	-	-	-	19.2±0.9	3.5±0.4	-	1.2±0.4	-	74.5±1.8
XRF mis 4		-	0.8±0.2	-	-	-	2.4±0.3	1.9±0.3	-	-	-	94.9±1.7
XRF mis 5		0.5±0.2	2.0±0.3	-	-	-	31.0±1.1	3.7±0.4	-	-	22.4±1.0	40.3±1.3
XRF mis 6		0.5±0.2	4.0±0.5	-	-	-	40.8±1.4	5.4±0.6	-	-	21.1±1.1	28.3±1.2

AREA DELLA RICERCA ROMA 1

		K [K]	Ca [K]	Ti [K]	Cr [K]	Mn [K]	Fe [K]	Cu [K]	Sr [K]	Sn [L]	Hg [L]	Pb [L]
XRF mis 7		0.3±0.2	0.8±0.2	-	-	-	7.4±0.6	3.1±0.4	-	-	6.7±0.7	81.5±1.8
XRF mis 8		-	-	-	-	-	0.3±0.1	1.6±0.3	-	-	-	98.0±1.6
XRF mis 9		0.4±0.1	1.2±0.2	0.8±0.2	0.5±0.2	0.5±0.2	29.7±0.8	1.3±0.2	-	-	-	65.6±1.2
XRF mis 10		1.3±0.3	3.1±0.4	Tracce	-	0.6±0.3	92.9±1.9	1.8±0.3	-	-	-	36.3±1.0
XRF mis 11		-	0.7±0.2	-	-	0.6±0.2	33.5±0.9	1.5±0.2	-	0.5±0.2	-	63.6±1.2
XRF mis 12		-	0.3±0.2	4.5±0.4	-	-	0.8±0.3	50.4±1.4	0.3±0.2	-	-	43.7±1.4

AREA DELLA RICERCA ROMA 1

		K [K]	Ca [K]	Ti [K]	Cr [K]	Mn [K]	Fe [K]	Cu [K]	Sr [K]	Sn [L]	Hg [L]	Pb [L]
XRF mis 13		0.7±0.1	1.7±0.2	-	-	-	33.8±0.8	12.3±0.5	-	-	-	51.5±1.0
XRF mis 14		0.2±0.1	1.7±0.3	-	-	0.7±0.2	25.0±0.9	1.7±0.3	-	-	-	70.7±1.6
XRF mis 15		-	0.4±0.1	-	-	-	1.7±0.2	1.5±0.3	-	-	76.5±1.5	19.9±0.8

Radiografia



Fig. 7 La Primavera: zone in cui sono state effettuate le radiografie.



Fig. 8 Piede confronto tra immagine visibile e radiografia.

AREA DELLA RICERCA ROMA 1



Fig. 9 Mano confronto tra immagine visibile e radiografia.

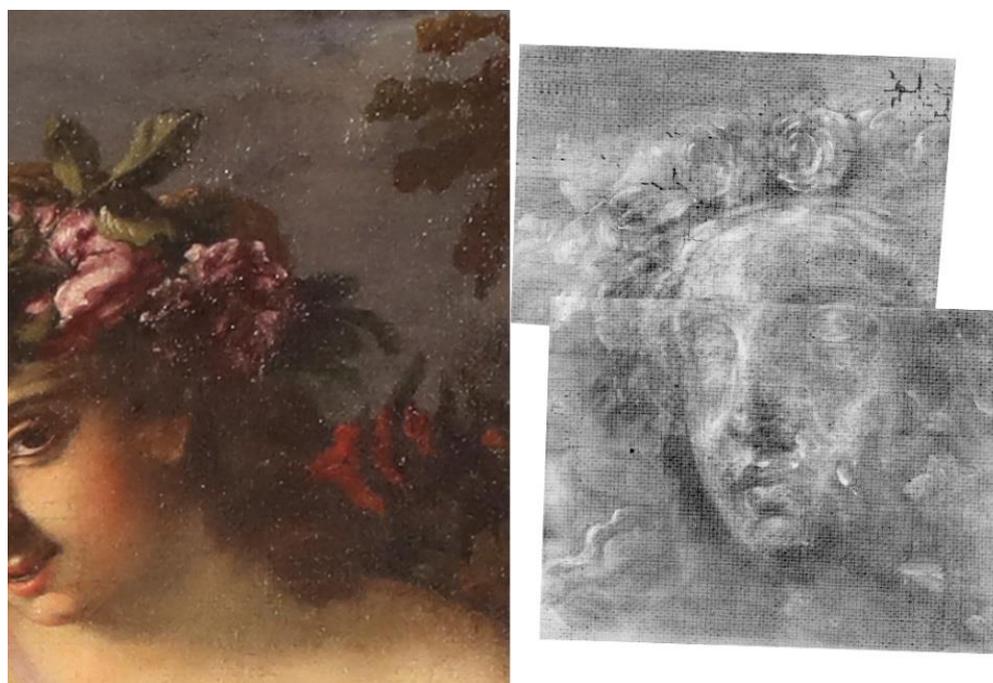


Fig. 10 Testa confronto tra immagine visibile e radiografia.

L'ebbrezza di Noè – Andrea Sacchi



Fig. 11 L'ebbrezza di Noè: zone in cui sono state effettuate le radiografie

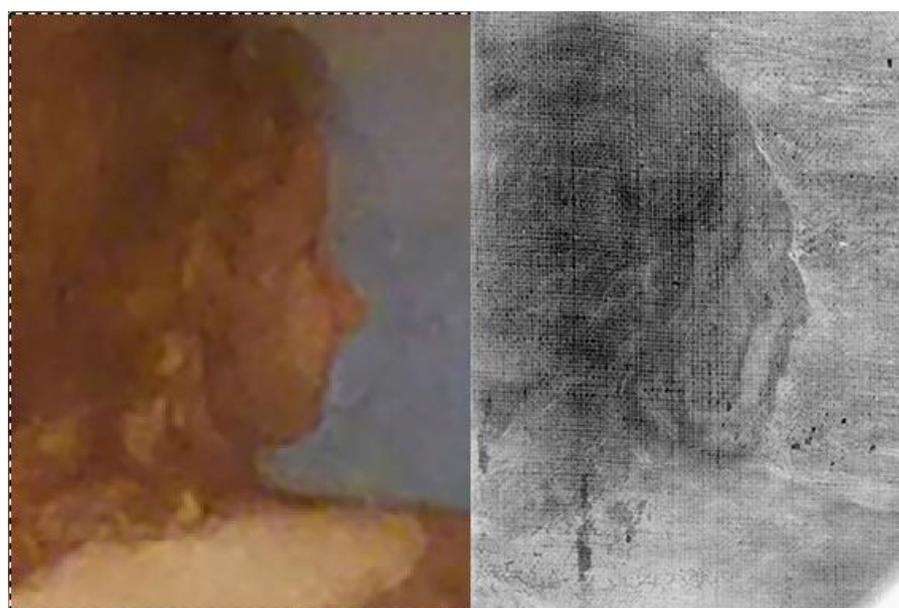


Fig. 12 Personaggio 1: confronto tra immagine visibile e radiografia.

AREA DELLA RICERCA ROMA 1



Fig. 13 Personaggio 2: confronto tra immagine visibile e radiografia.

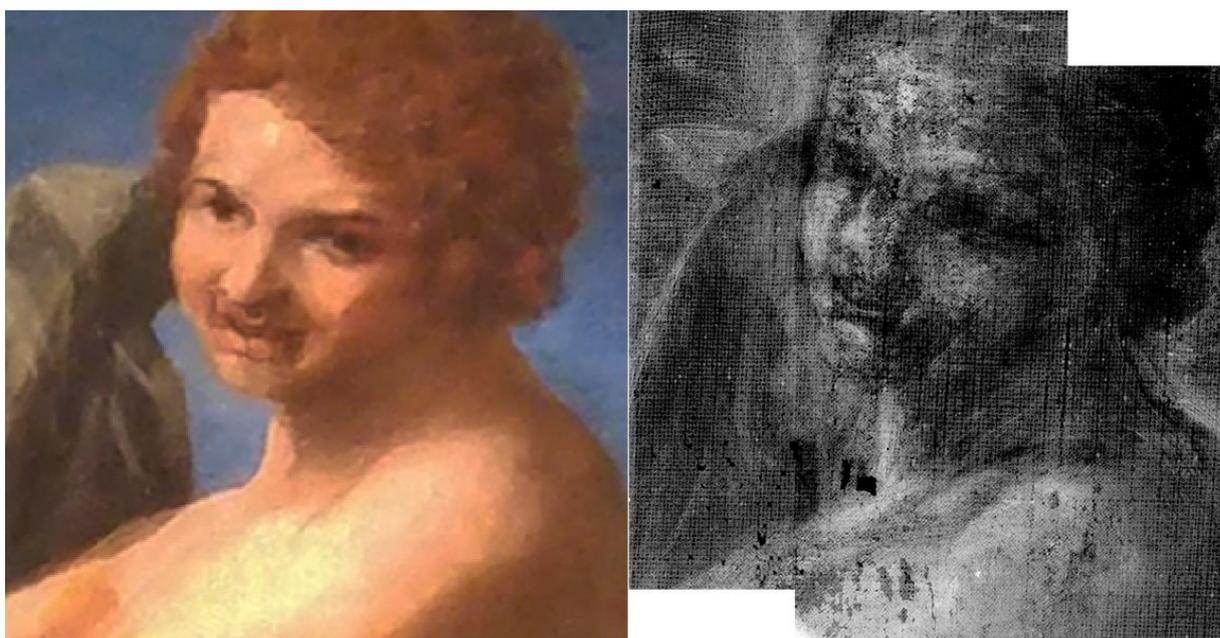


Fig. 14 Personaggio 2: confronto tra immagine visibile e radiografia.

Ritratto di Mario Nuzzi che dipinge un vaso di fiori – Mario Nuzzi e Giovanni Maria Morandi

Analisi XRF

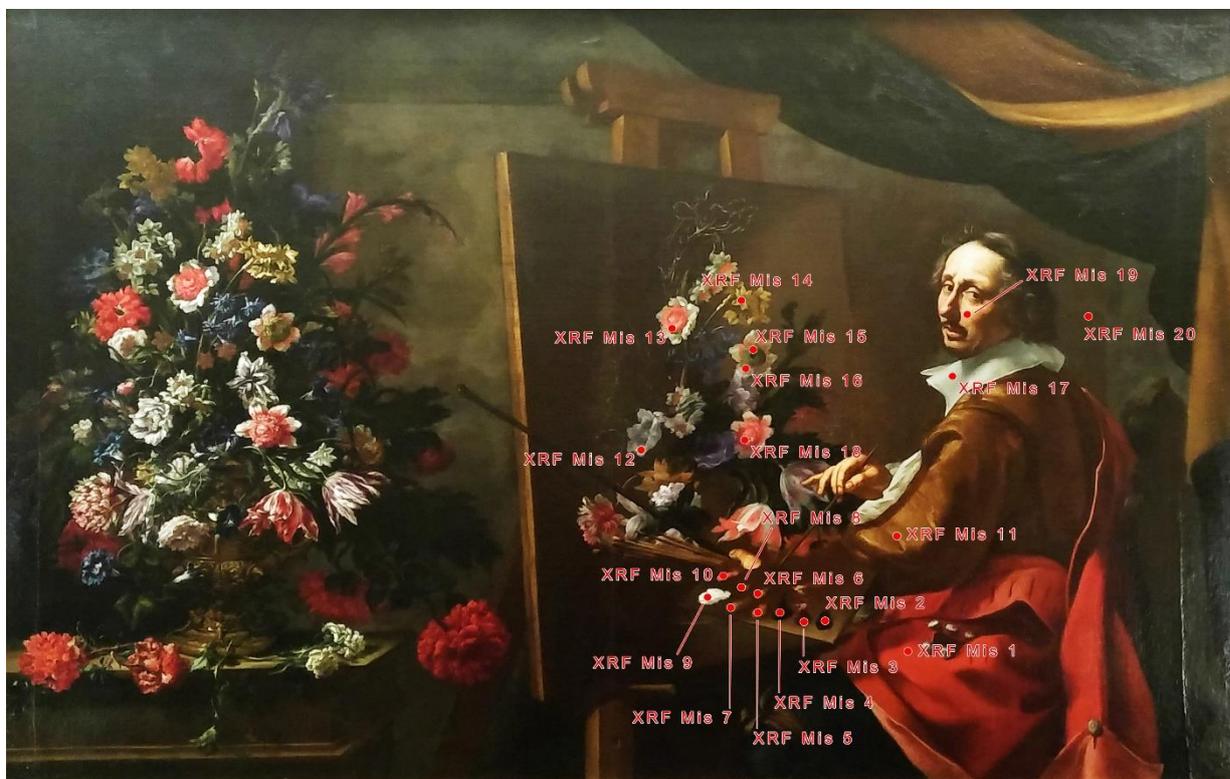
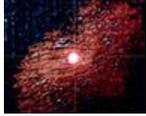
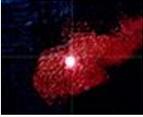


Fig. 15 Mappa delle misure di fluorescenza dei raggi X effettuate su Ritratto di Mario Nuzzi che dipinge un vaso di fiori di Mario Nuzzi e Giovanni Maria Morandi.

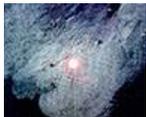
Tabella 3: Analisi XRF del Ritratto di Mario Nuzzi che dipinge un vaso di fiori

		K [K]	Ca [K]	Mn [K]	Fe [K]	Cu [K]	Zn [K]	As [K]	Sr [K]	Sb [L]	Hg [L]	Pb [L]
XRF mis 1		-	2.3±0.4	-	5.9±0.6	2.7±0.5	-	-	-	-	72.0±2.1	17.0±1.1
XRF mis 2		-	3.6±0.3	1.7±0.3	38.2±1.1	2.7±0.3	-	-	0.7±0.2	-	-	53.2±1.3
XRF mis 3		-	1.8±0.2	11±0.2	30.8±0.9	2.8±0.3	-	-	1.8±0.2	-	1.7±0.3	59.9±1.2
XRF mis 4		0.3±0.1	0.6±0.1	0.2±0.1	25.1±0.5	45.0±0.7	3.7±0.2	-	0.3±0.1	-	1.1±0.2	23.7±0.5
XRF mis 5		-	1.0±0.1	0.2±0.1	28.6±0.7	1.1±0.2	-	-	-	-	33.2±0.8	35.9±0.8

AREA DELLA RICERCA ROMA 1

		K [K]	Ca [K]	Mn [K]	Fe [K]	Cu [K]	Zn [K]	As [K]	Sr [K]	Sb [K]	Hg [L]	Pb [L]
XRF mis 6		0.2±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	35.5±0.5	0.7±0.1	-	59.2±0.7	Tracce	-	-	2.7±0.2
XRF mis 7		-	3.0±0.3	0.4±0.1	38.5±0.8	1.3±0.2	-	-	-	Tracce	7.5±0.4	49.1±1.0
XRF mis 8		Tracce	0.7±0.1	0.7±0.1	65.1±0.9	0.8±0.1	-	20.1±0.6	0.3±0.1	-	-	12.1±0.5
XRF mis 9		-	6.8±2.2	-	14.5±3.0	32.0±4.1	-	-	-	-	-	46.7±0.7
XRF mis 10		-	1.2±0.2	-	7.4±0.4	1.5±0.2	-	-	-	-	70.8±1.3	19.2±0.7
XRF mis 11		-	4.2±0.3	0.7±0.2	27.2±0.8	1.7±0.2	-	-	0.6±0.2	-	-	65.6±1.3

AREA DELLA RICERCA ROMA 1

		K [K]	Ca [K]	Mn [K]	Fe [K]	Cu [K]	Zn [K]	As [K]	Sr [K]	Sb [K]	Hg [L]	Pb [L]
XRF mis 12		-	1.0±0.2	-	5.6±0.4	2.6±0.3	-	-	-	-	-	90.8±1.5
XRF mis 13		-	0.9±0.3	1.4±0.3	15.9±0.9	7.1±0.7	-	-	0.6±0.3	-	-	74.2±2.0
XRF mis 14		-	7.5±0.4	0.8±0.2	9.9±0.5	3.0±0.3	-	-	0.4±0.2	Tracce	-	78.2±1.4
XRF mis 15		-	6.9±0.4	Tracce	26.8±0.9	3.3±0.3	-	-	1.3±0.2	Tracce	-	61.4±1.3
XRF mis 16		-	2.2±0.3	0.4±0.2	12.4±0.6	2.9±0.3	-	-	0.5±0.2	-	26.2±0.9	55.3±1.3
XRF mis 17		-	Tracce	-	0.5±0.1	1.7±0.2	-	-	-	-	-	97.7±1.5

AREA DELLA RICERCA ROMA 1

		K [K]	Ca [K]	Mn [K]	Fe [K]	Cu [K]	Zn [K]	As [K]	Sr [K]	Sb [K]	Hg [L]	Pb [L]
XRF mis 18		-	1.0±0.2	0.6±0.2	16.0±0.8	4.3±0.4	-	-	2.1±0.4	-	23.7±1.0	52.2±1.4
XRF mis 19		-	1.1±1.1	0.4±0.1	4.8±0.3	1.7±0.2	-	-	-	-	6.9±0.5	86.2±1.3
XRF mis 20		-	7.8±0.5	0.6±0.2	12.6±0.7	3.0±0.4	-	-	0.7±0.2	-	1.1±0.4	74.2±1.6

Radiografia



Fig. 16 Mappa delle indagini radiografiche effettuate su Ritratto di Mario Nuzzi che dipinge un vaso di fiori di Mario Nuzzi e Giovanni Maria Morandi, si nota un pentimento nell'esecuzione della testa del personaggio.

AREA DELLA RICERCA ROMA 1



Fig. 17 Fiori: confronto tra immagine visibile e radiografia.



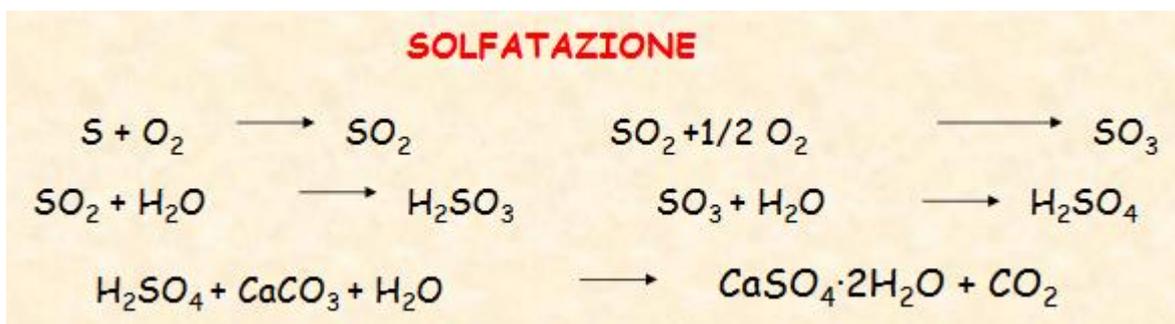
Fig. 18 Fiori, altro particolare: confronto tra immagine visibile e radiografia.



Fig. 19 Volto: confronto tra immagine visibile e radiografia.

Conclusioni

Le analisi XRF sull'opera "*San Giuseppe con Bambino*" di Gian Lorenzo Bernini si individuano gli elementi tipici per questo tipo di manufatto. Il disegno è stato realizzato con la sinopia (terra rossa Fe_2O_3) e in effetti nella mis. 3, in cui la traccia della sinopia è più evidente è maggiore la quantità di ferro. Lo stronzio è legato agli ossidi di ferro e il calcio al carbonato di calcio dell'intonaco ($CaCO_3$). Si rivela anche la presenza dello zolfo che potrebbe essere indice di una alterazione chimica dovuta ad inquinanti atmosferici come la solfatazione, in cui il carbonato di calcio si trasforma in gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)



Nell'opera pittorica "*La Primavera*" di Mario de' Fiori e Filippo Lauri con l'**XRF** sono stati analizzati alcuni pigmenti verdi, bianchi, rossi, gialli e bruni. Tutte le misure rivelano la presenza di piombo e calcio in diverse percentuali, indice di una preparazione della tela con uno strato di gesso e colla per rendere la superficie della tela uniforme e successivamente uno strato di biacca per rendere impermeabile la superficie.

I **bianchi** relativi alle mis. 1, 4 e 8 sono caratterizzate dall'elemento piombo, si tratta di *bianco di piombo* ($(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$).

I **verdi** sono relativi alle mis. 9, 10 e 13. La mis. 9 è un verde chiaro, gli elementi che caratterizzanti sono il cromo e il titanio, il cromo è associabile al pigmento *verde ossido di cromo* (Cr_2O_3) schiarito con un bianco di titanio (TiO). Nelle mis. 10 e 13 l'elemento caratterizzante è il ferro, pertanto si tratta di pigmenti verdi a base di ferro. Anche nella mis. 10 ci sono tracce di titanio. Molto probabilmente i punti relativi alla mis. 9 e 10 sono stati oggetto di restauro in quanto la comparsa del pigmento bianco di titanio è successiva alla realizzazione dell'opera.

I **rossi** sono relativi alle mis. 5, 6, 7 e 15 caratterizzate dall'elemento mercurio caratteristico del pigmento *cinabro* (HgS)

Il **giallo** è relativo alla mis. 11 caratterizzata dalla presenza di stagno che fa ipotizzare l'utilizzo del *giallo di piombo e stagno* (Pb_2SnO_4 oppure $PbSn_2 SiO_7$)

I bruni sono relativi alle mis. 12 e 14, la prima caratterizzata dall'elemento rame e la seconda da ferro, con l'utilizzo di pigmenti a base di ossidi di ferro.

Son state analizzate tre zone con la radiografia: la mano, il piede e la testa della figura femminile. Nel confronto tra l'immagine visibile e quella radiografica del piede, Fig. 8, si rivela qualche incertezza nell'esecuzione delle dita, così come nel confronto relativo alla mano, Fig. 9. In quest'ultimo la radiografia rivela anche un danneggiamento della pellicola pittorica nascosti dal restauro, come rivelano i segni neri in Fig. 20 A e B.

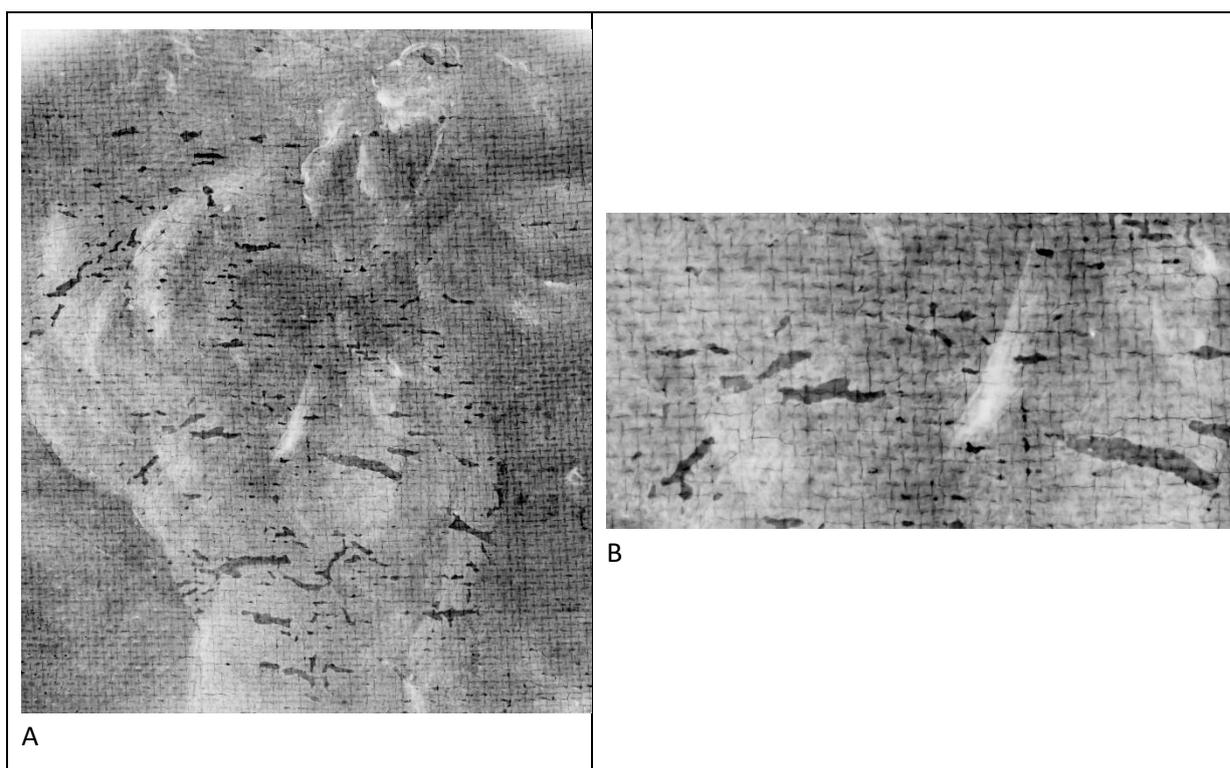


Fig. 20 Mano. A) evidenti mancanze della pellicola pittorica. B) Particolare, della trama della tela.

La radiografia della zona della testa della figura femminile rivela un sorprendente ripensamento nell'esecuzione del personaggio, Fig. 10. Infatti la testa era stata precedentemente realizzata in posizione eretta con una differente ghirlanda di fiori rispetto a quella attualmente visibile. La successiva esecuzione ha dotato il personaggio di una maggiore dinamicità espressiva.

Nell'opera pittorica "**Ritratto di Mario Nuzzi che dipinge un vaso di fiori**" di Mario Nuzzi e Giovanni Maria Morandi sono stati analizzati con l'**XRF** i colori bianchi, rossi, verdi e bruni. Come per l'opera "La Primavera", tutte le misure individuano la presenza di calcio e piombo e valgono le stesse considerazioni per la preparazione della tela.

I **bianchi** sono relativi alle mis. 6, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 17. Le misure 9, 11, 12, 14 e 17 sono caratterizzate dall'elemento piombo e quindi si tratta di *biacca*. La misura 6 e 8 sono caratterizzate dall'elemento arsenico, in questo caso potrebbe essere stato usato come pigmento bianco qualche ossido di arsenico, il più conosciuto deriva dal minerale arsenolite (As_2O_3).

AREA DELLA RICERCA ROMA 1

I **rossi** sono relativi alle mis. 1, 3, 5, 10, 13, 16, 18, 19. Le misure sono caratterizzate dall'elemento Hg caratteristico del pigmento *cinabro*, eventualmente schiarito con un *bianco di piombo* (biacca), oppure scurito con pigmenti bruni a base di ossidi di ferro e ossido di manganese (MnO₂, da minerale pirolusite). Nella mis. 13, non si rileva la presenza di mercurio, probabilmente si tratta di un restauro in cui hanno utilizzato pigmenti rossi a base di ferro.

I **bruni** sono relativi alla mis. 2. Avendo come elementi caratterizzanti ferro e manganese, si tratta di pigmenti a base di ossidi di ferro e ossido di manganese come ad esempio la *terra d'ombra* (Fe₂O₃ * MnO₂ * nH₂O + Si+ Al₂O₃).

I **verdi** sono relativi alle mis. 4 e 15 e come elemento caratterizzante hanno il rame, si tratta di pigmenti verdi a base di rame.

Le indagini radiografiche non hanno rivelato particolari ripensamenti nell'esecuzione dell'opera, se non nell'esecuzione della testa del personaggio che originariamente era stato realizzato con un copricapo tipo papalina successivamente coperto dai capelli.

Nell'opera pittorica l'"**Ebbrezza di Noè**" di Andrea Sacchi è stata utilizzata soltanto l'indagine radiografica che ha rivelato dei ripensamenti e delle imprecisioni nell'esecuzione dei volti dei tre personaggi in piedi dietro la figura di Noè addormentato come si nota dal confronto tra le immagini visibili e radiografiche di Fig. 12, Fig. 13 e Fig. 14.

Bibliografia

- [1] J. Lang, A. Middleton, 2005. Radiography of cultural material. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- [2] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff 2006 Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [3] V.A. Solè, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini, 2007 - ,A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, Spectrochim. Acta Part B 62 63-68.