La Fisica Applicata ai Beni Culturali: l'effetto fotoelettrico per l'analisi non distruttiva di campioni di interesse storico-artistico

Giovanni BUCCOLIERI
e-mail: giovanni.buccolieri@unisalento.it
Università del SALENTO

L'effetto fotoelettrico (Einstein -1905)

Un raggio di luce consiste di piccoli pacchetti di energia chiamati **quanti di luce** o ***fotoni.*** L'energia di un fotone è proporzionale alla sua frequenza ν secondo la relazione:

$$E=h\nu$$

h costante di **Planck** ($6{,}626\cdot10^{-34}$ J·s).
Quando un fotone interagisce con la materia può trasferire la sua energia ad un elettrone: parte di tale energia, indicata con ϕ, viene utilizzata dall'elettrone per vincere le forze che lo tengono legato e la rimanente costituisce l'energia cinetica dell'elettrone rimosso.

$$\textbf{Energia del fotone} = h\nu = \phi + \tfrac{1}{2} m_e v^2$$

Questo significa che il processo può avvenite a patto che:

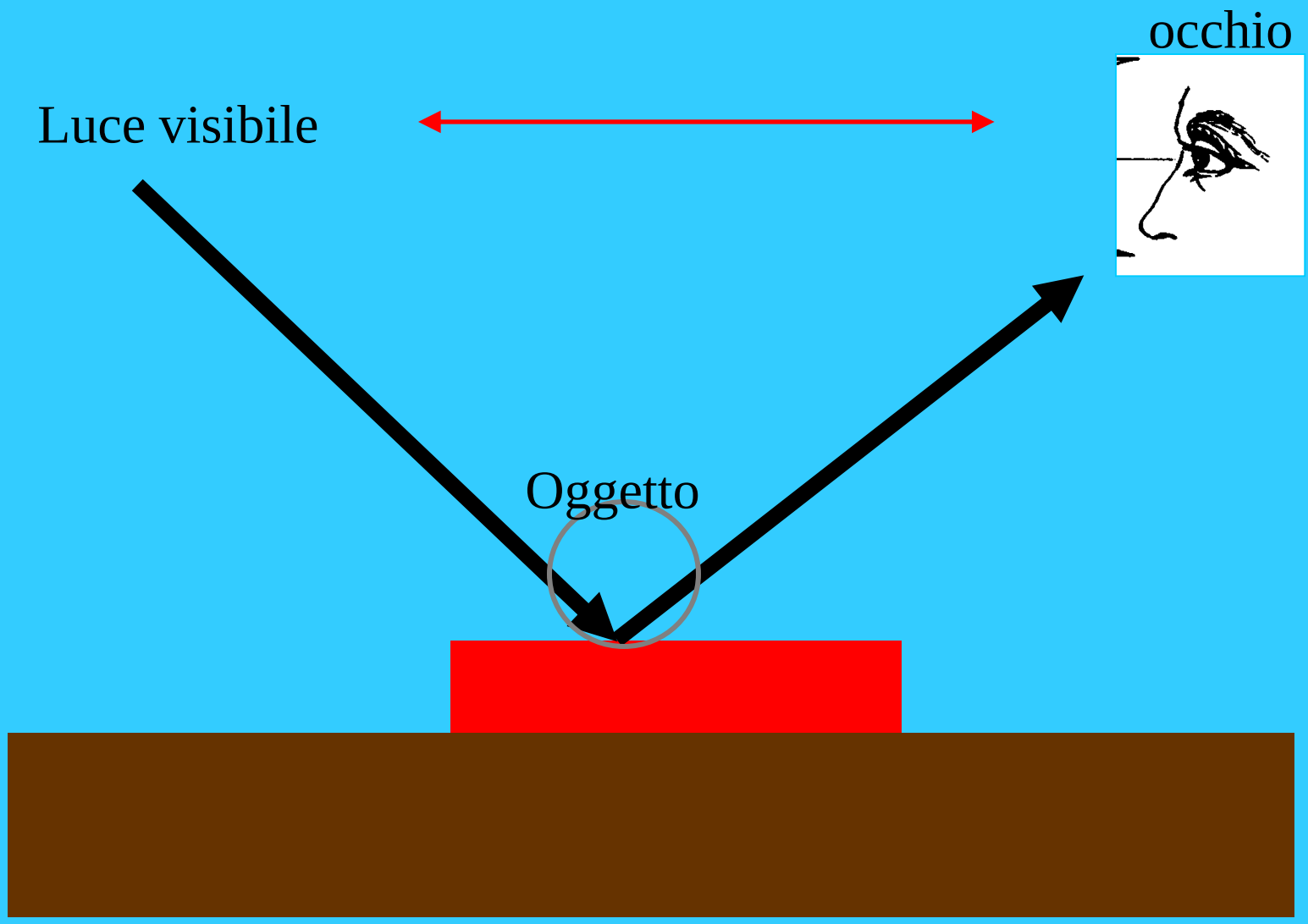
$$h\nu > \phi$$

Effetto fotoelettrico

Aumentando l’energia della luce con cui illumino il campione è possibile rimuovere elettroni con energia di legame maggiore!

Cosa accade se uso luce ad energia ben più elevata di quella visibile?

Osservare un oggetto



Osservare un oggetto

Luce **non** visibile

Altro sistema
di rivelazione

Oggetto

Osservare con raggi X

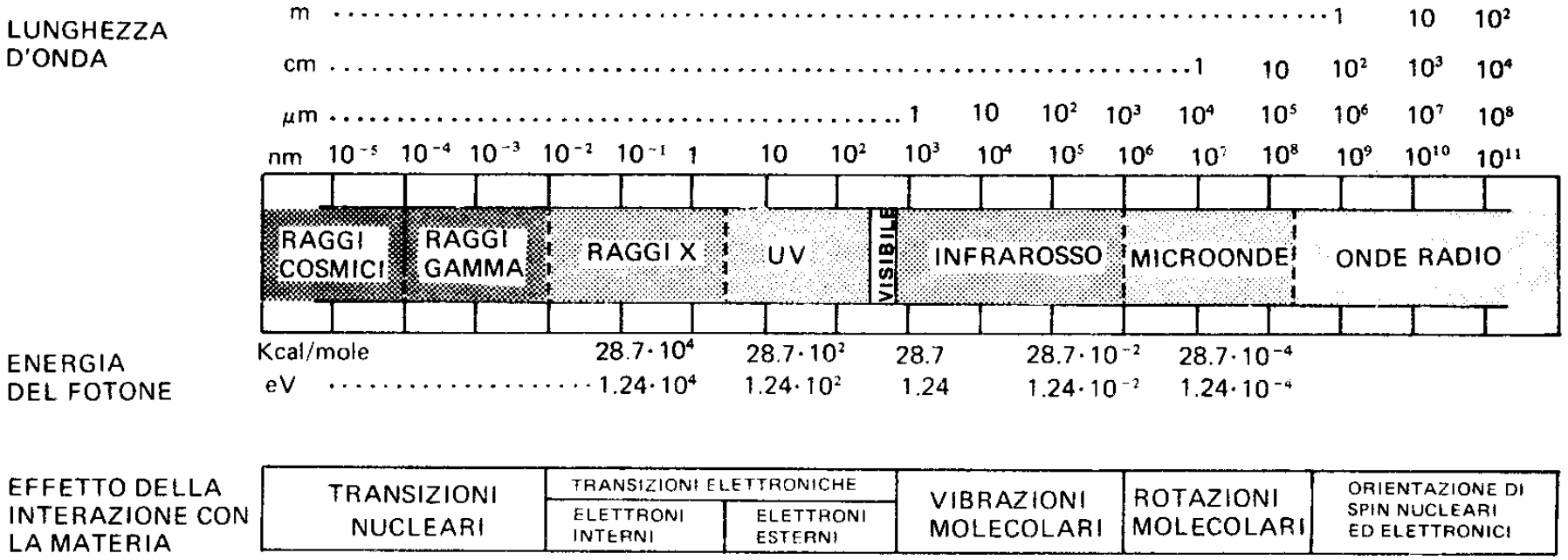
I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con energia comprese tra alcuni eV (eV=elettronvolt) e circa 100 keV. L'elettronvolt rappresenta l'unità di misura dell'energia (lavoro) più usata in fisica delle radiazioni.

Un eV è uguale al lavoro compiuto su una particella di carica **e** (carica dell'elettrone $1.6\ 10^{-19}$ C) quando viene spostata tra due punti la cui differenza di potenziale è pari ad 1 Volt.

$$1eV=1.6\ 10^{-19}\ J$$

I raggi X sono prodotti dall'interazione con la materia di elettroni (o particelle cariche in generale) o fotoni (luce).

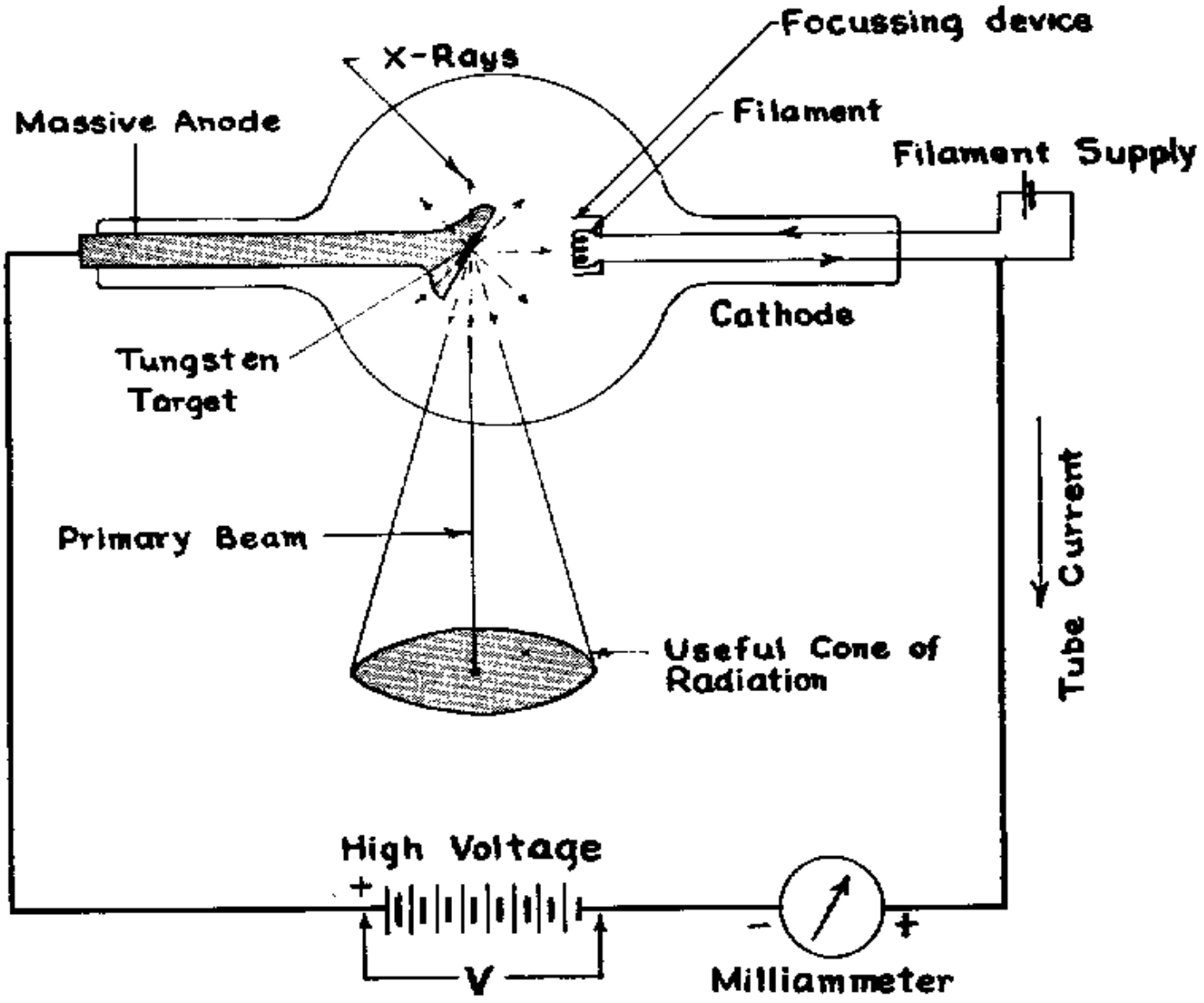
Lo spettro elettromagnetico



Energia o frequenza

Lunghezza d'onda

Tubo a raggi X



Interazione tra materia ed elettroni accelerati

⇓

Produzione di raggi X

Meccanismi attraverso i quali l'elettrone perde energia:

1. l'elettrone eccita un atomo della sostanza colpita spostando un elettrone su un orbitale ottico. L'atomo torna poi allo stato fondamentale con emissione di radiazione nel visibile (perdita di energia di qualche eV);

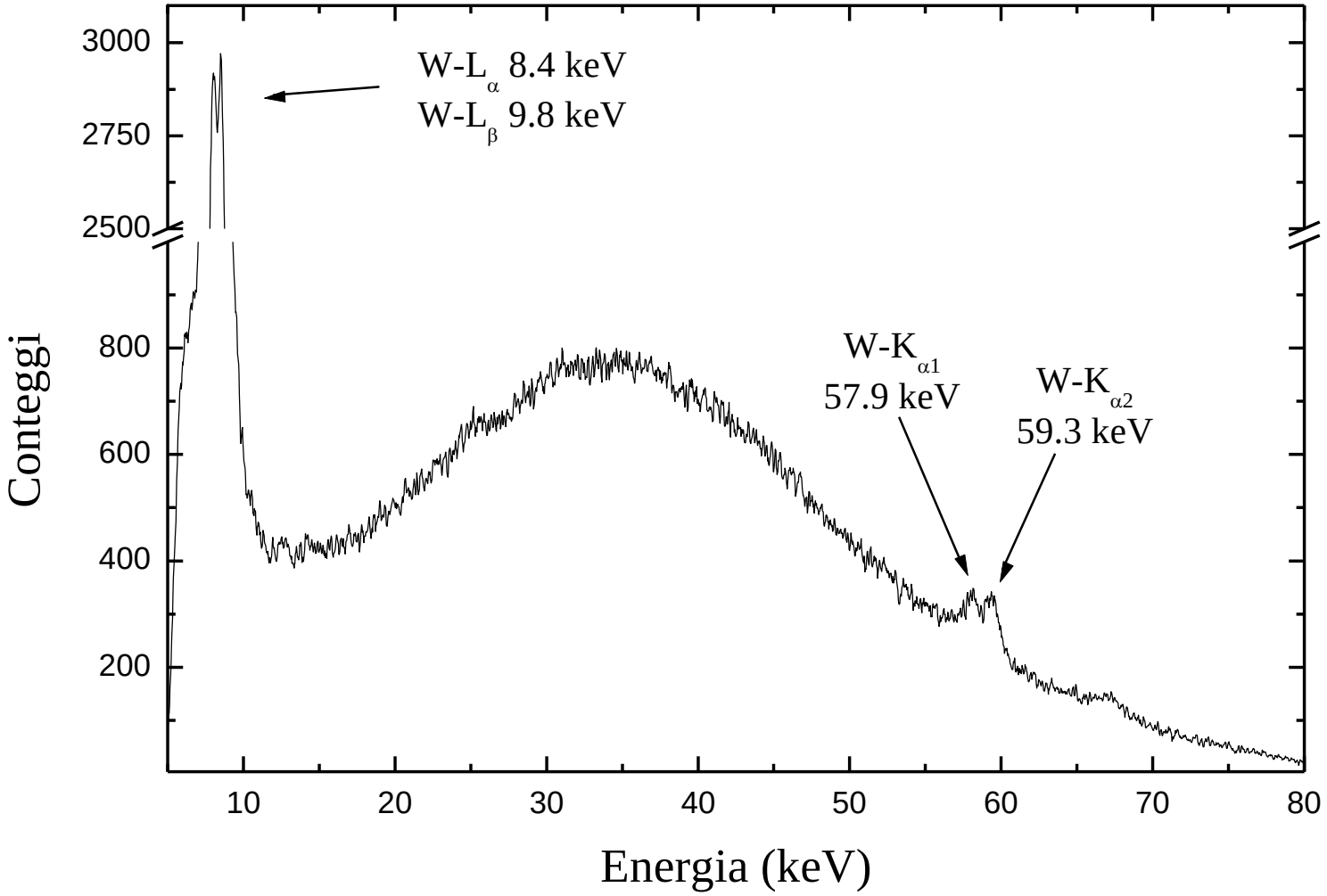
2. l'elettrone ionizza l'atomo rimuovendo un elettrone esterno (perdita di energia di centinaia di eV);

3. l'elettrone interagisce con un elettrone interno della sostanza colpita (shell K o L) con relativa espulsione di quest'ultimo (con energia cinetica $\mathbf{E_C}$). Se $\mathbf{W_{KL}}$ indica l'energia di legame dell'elettrone all'orbita K o L, l'energia richiesta per il processo è $\mathbf{E_C+W_{KL}}$. Un elettrone più esterno va a sostituire quello espulso con emissione della radiazione caratteristica della sostanza colpita;

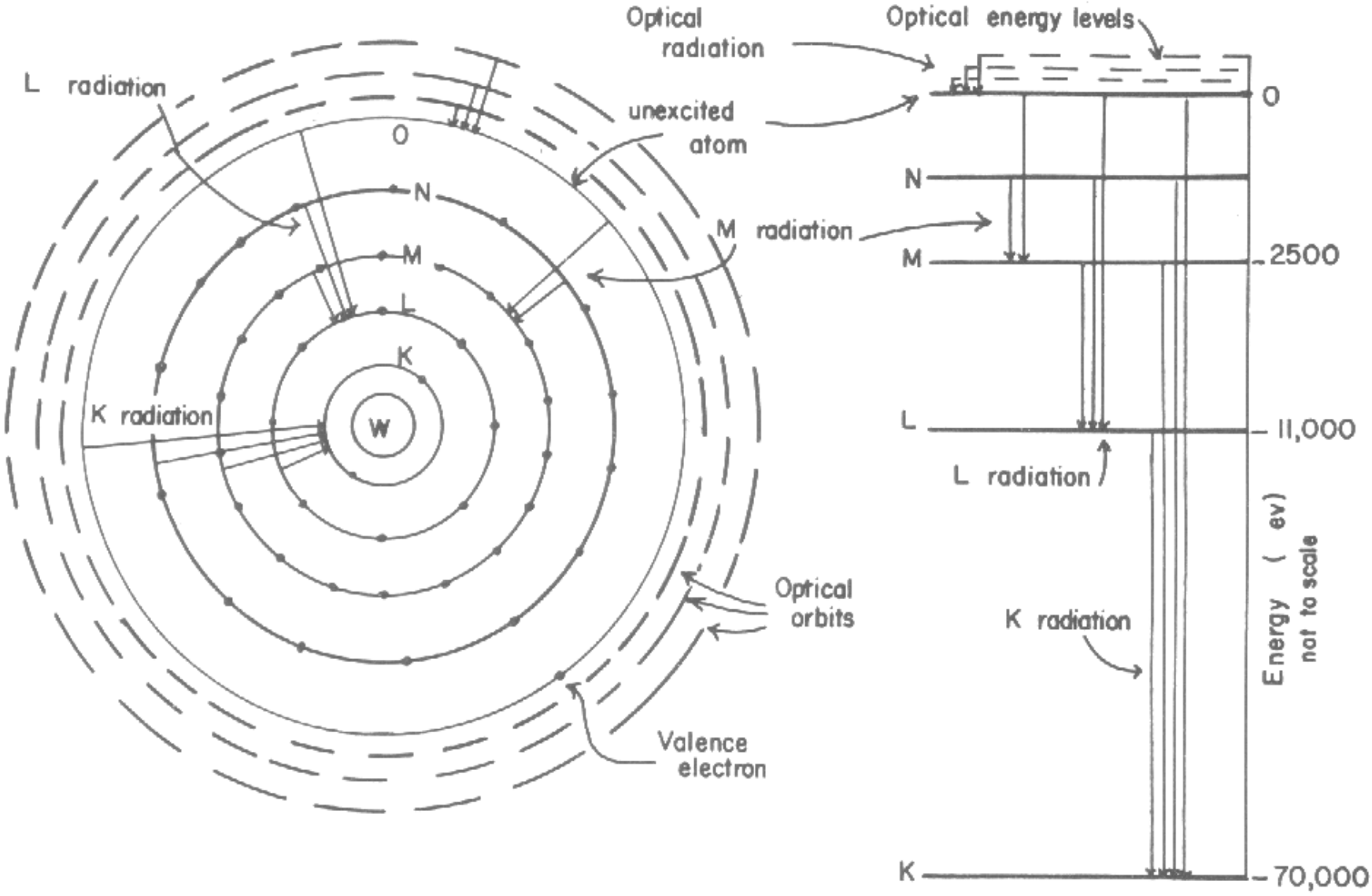
4. l'elettrone interagisce con il nucleo atomico: in questo caso l'elettrone orbita parzialmente intorno al nucleo e perde energia per decelerazione con produzione di una banda di lunghezza d'onda continuamente variabile il cui limite inferiore è determinato dalla energia degli elettroni incidenti (bremsstrahlung).

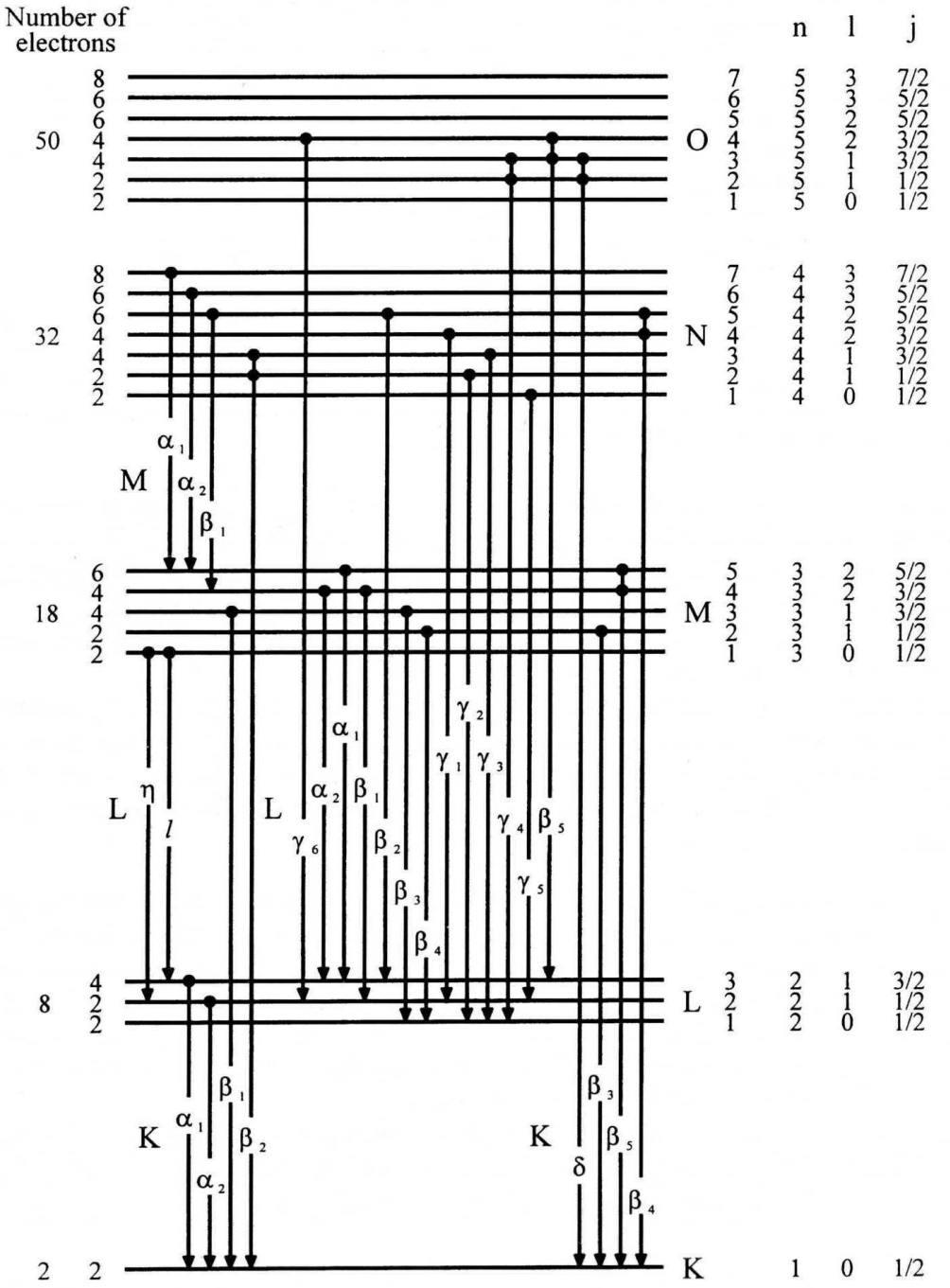
Quando dei fotoni interagiscono la materia i fenomeni **1**, **2** e **3** descritti per l'interazione elettrone-materia, continuano a verificarsi (interazione luce - materia)

Spettro prodotto da un tubo a raggi X con anodo di tungsteno alimentato a 80 kV



Atomo tungsteno (Z=74)



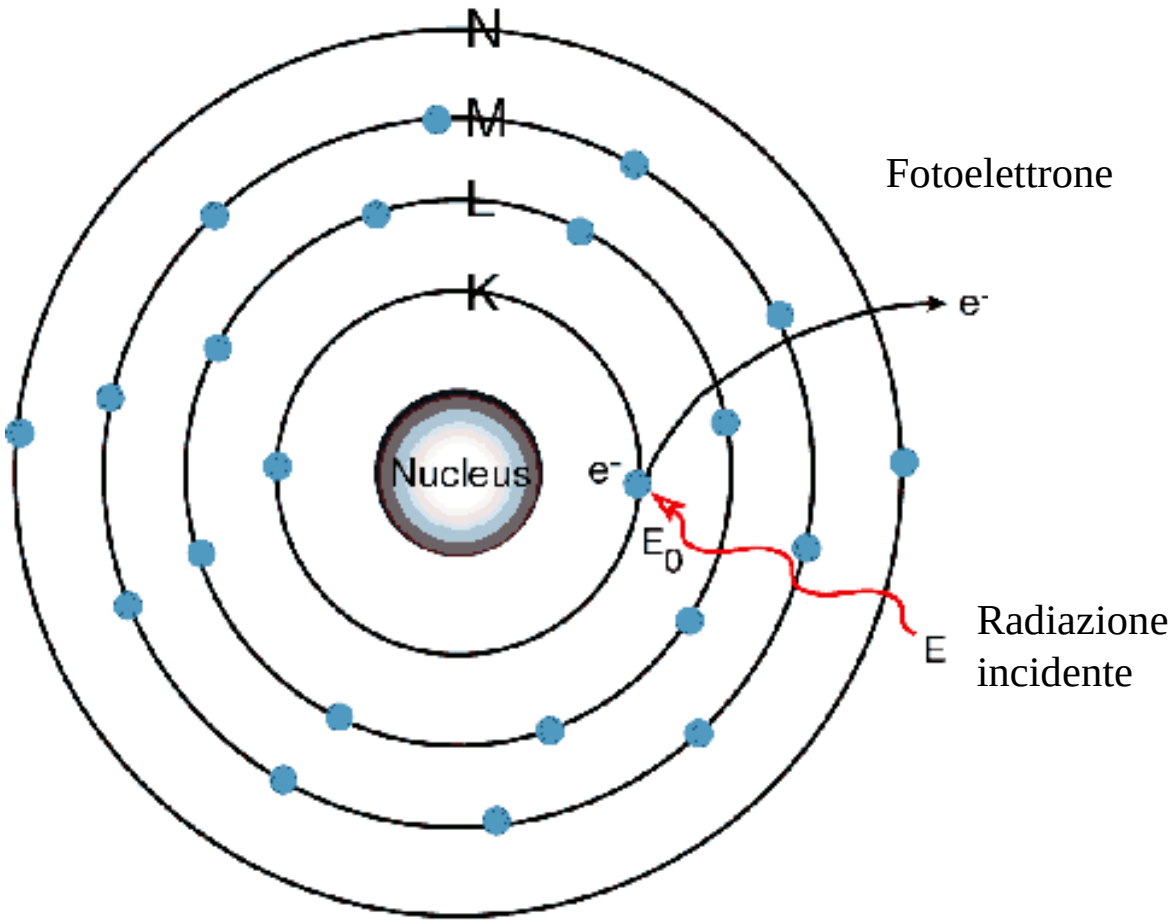


Atomo di tungsteno (Z=74)

Label	Orbital	eV
K	1s	69525
L_I	2s	12100
L_{II}	$2p_{1/2}$	11544
L_{III}	$2p_{3/2}$	10207
M_I	3s	2820
M_{II}	$3p_{1/2}$	2575
M_{III}	$3p_{3/2}$	2281
M_{IV}	$3d_{3/2}$	1949
M_V	$3d_{5/2}$	1809
N_I	4s	594.1
N_{II}	$4p_{1/2}$	490.4
N_{III}	$4p_{3/2}$	423.6
N_{IV}	$4d_{3/2}$	255.9
N_V	$4d_{5/2}$	243.5
N_{VI}	$4f_{5/2}$	33.6
N_{VII}	$4f_{7/2}$	31.4
O_I	5s	75.6
O_{II}	$5p_{1/2}$	45.3
O_{III}	$5p_{3/2}$	36.8

Fluorescenza a raggi X

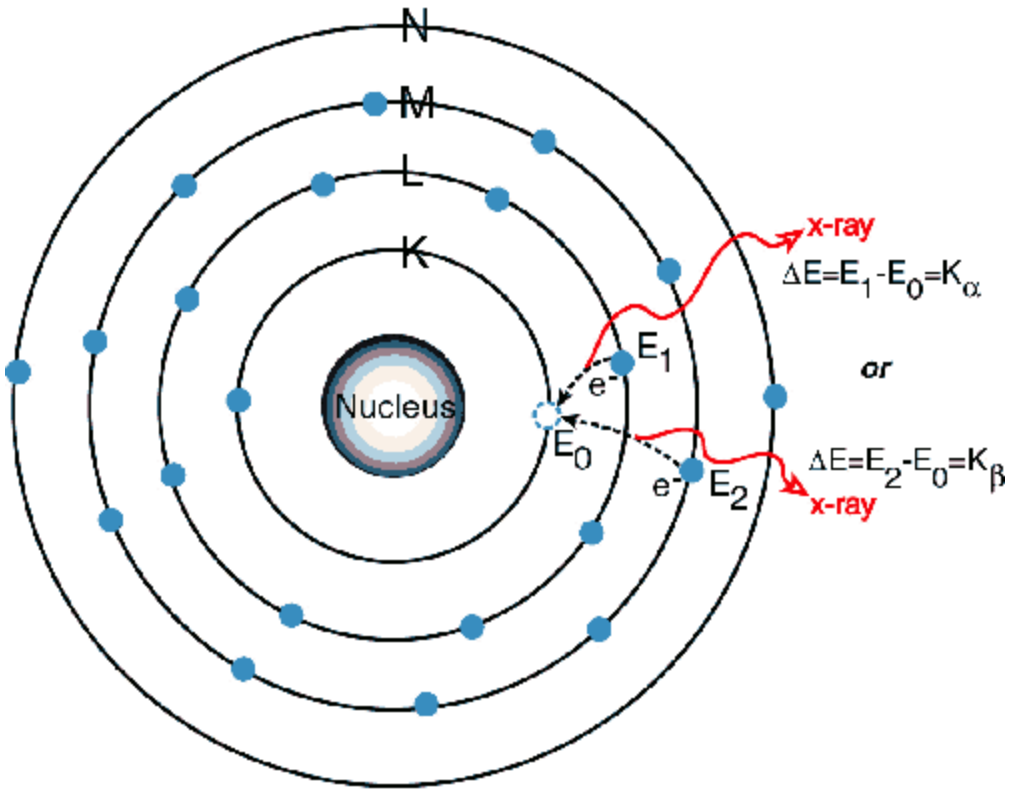
I raggi X, se di sufficiente energia, possono interagire con la materia rimuovendo elettroni interni (shell K, L o M)



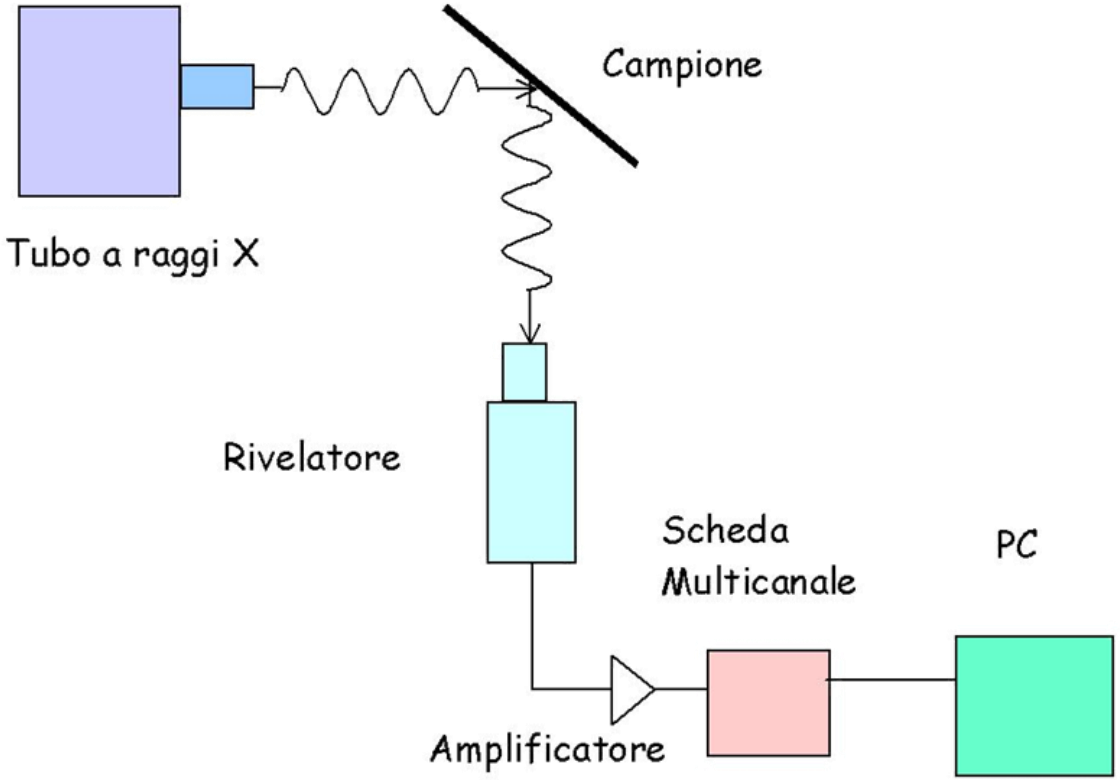
Fluorescenza a raggi X

L'elettrone rimosso è poi sostituito da uno più esterno.

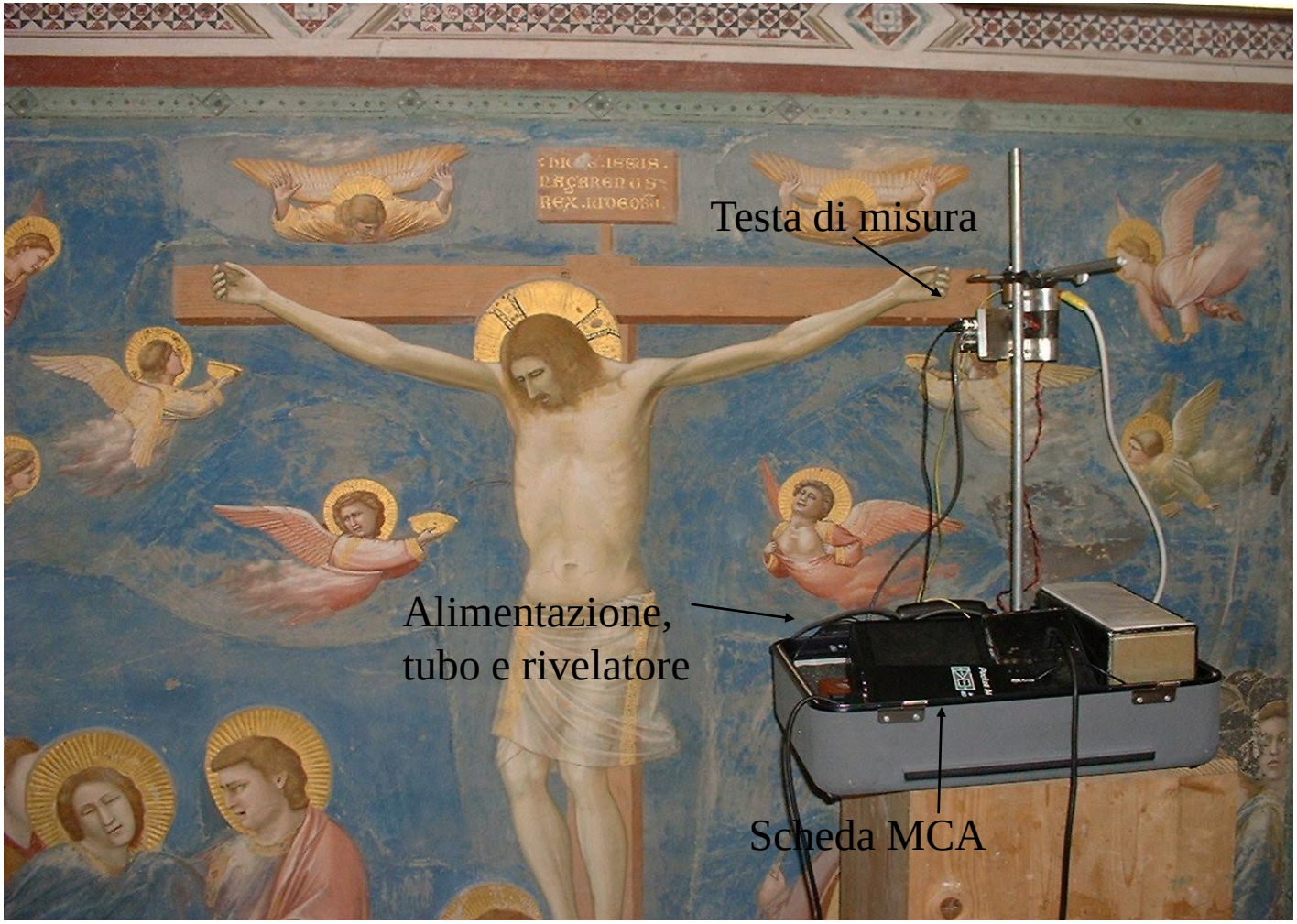
Tale processo è accompagnato dall'emissione di un fotone caratteristico dell'atomo bersaglio



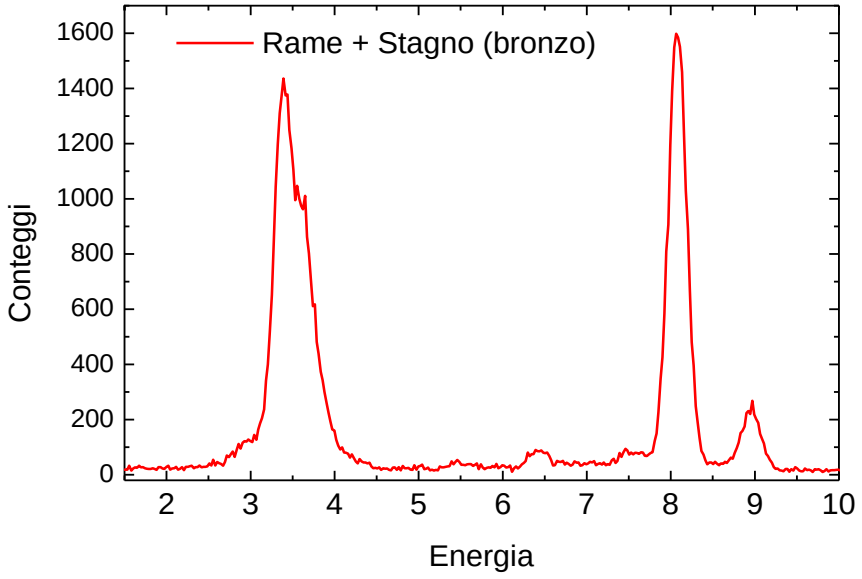
SCHEMA A BLOCCHI DELL'APPARATO SPERIMENTALE



Strumentazione utilizzata



“Osservando” un campione di incognita composizione chimica, ogni elemento chimico produrrà un segnale (picco) la cui posizione lungo l’asse orizzontale (energia) identifica l’elemento stesso. Il picco sarà poi tanto più alto quanto maggiore è la presenza di quel dato elemento nel campione analizzato. Nella Tabella che segue sono riportate le “posizioni” (energia in keV) per alcuni elementi chimici.



Elemento	Simbolo	Energia (keV)
Zolfo	S	2.3
Calcio	Ca	3.7 - 4.0
Ferro	Fe	6.4 – 7.0
Zinco	Zn	8.6 - 9.6
Rame	Cu	8.0 – 8.9
Stagno	Sn	3.4 – 3.7
Argento	Ag	2.9
Oro	Au	9.7 – 11.4
Cromo	Cr	5.4 – 5.9
Nichel	Ni	7.5 - 8.3

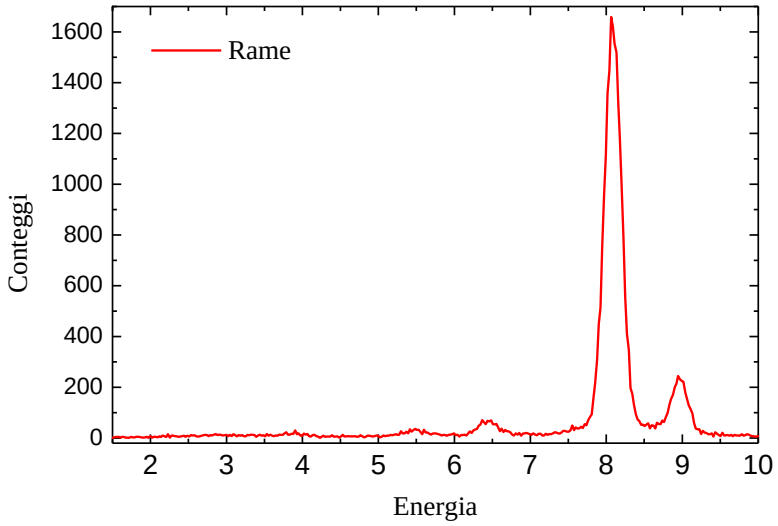


Grafico ottenuto “osservando”
un frammento di rame

+

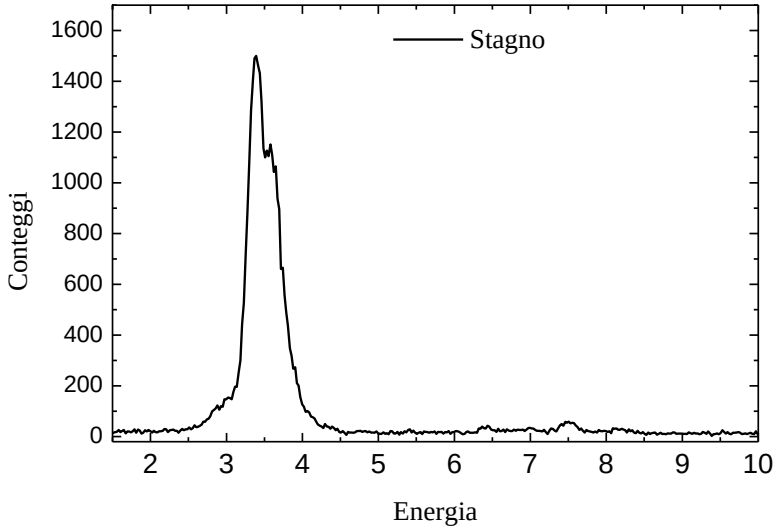
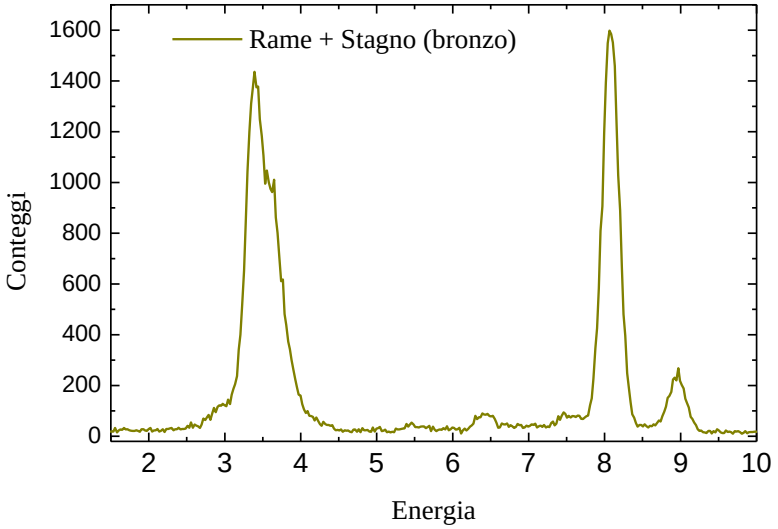


Grafico ottenuto “osservando”
un frammento di stagno

Grafico ottenuto “osservando”
un frammento di bronzo



“Campioni analitici”

Basilica Santa Croce-Lecce

“Perseo” di Benvenuto Cellini - Firenze

L’altare d’oro di Sant’Ambrogio -Milano

Affreschi di Piero della Francesca - Arezzo

Affreschi della scuola Mitrea - Basilica Inferiore di San Clemente - Roma

Cappella degli Scrovegni, Giotto - Padova

Apparato argenteo Basilica San Nicola - Bari

David di Michelangelo - Firenze

Affreschi di Raffaello - Musei Vaticani

Statua bronzea S. Castromediano – Lecce

Chiesa di Santo Stefano – Soleto (LE)

Opera in cartapesta “Madonna con Bambino” Iacopo Sansovino, Museo di Budapest

“Bronzi di Riace” Reggio Calabria

La Cappella degli Scrovegni

La cappella degli Scrovegni è una costruzione in mattoni di cui si ignora l'architetto. Fu commissionata da Enrico Scrovegni in suffragio dell'anima del padre Reginaldo, reso famoso da Dante che, nel canto XVII dell'Inferno, lo accusa di usura, e contemporaneamente per allontanare da se il rischio di andare incontro alla stessa sorte in quanto anche egli era in odore di usura. Infatti, nella scena del *Giudizio Universale*, Enrico, in penitenza, con il sacro dono restituisce simbolicamente quanto aveva lucrato con l'usura.

Iniziata nel 1303, la chiesa fu consacrata nel 1305, dedicata alla *Vergine Annunziata*, e inizialmente utilizzata come cappella funeraria.

La chiesa è caratterizzata da un'unica navata con volta a botte e dalla presenza di due altari laterali. Per affrescare l'interno della chiesetta Enrico Scrovegni chiamò Giotto, che in questo ciclo pittorico raggiunse la piena maturità della propria espressione artistica.

Scopi delle misure

- Determinare il tenore di zolfo sulla superficie degli affreschi;

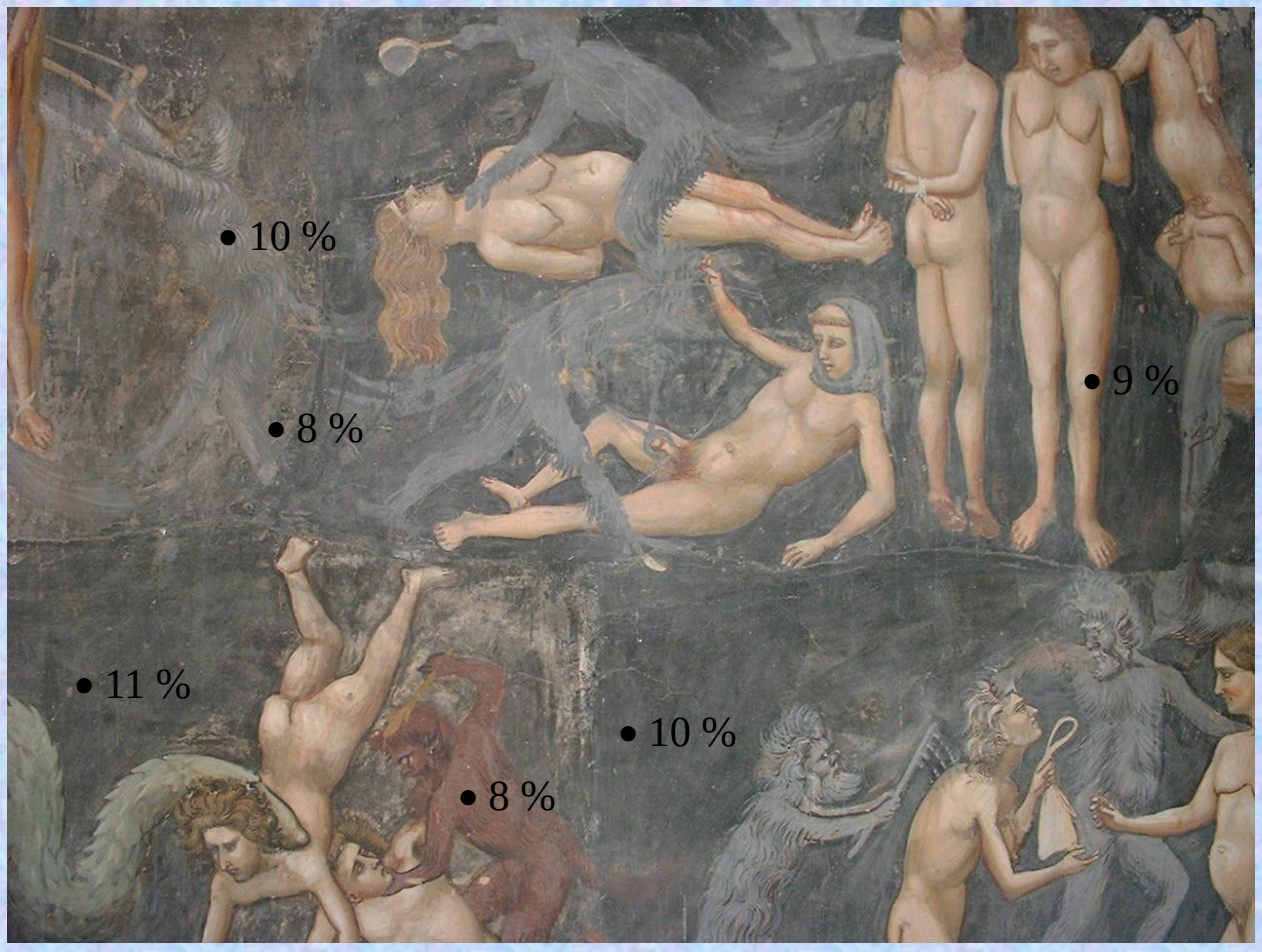
- Valutare se con opportuni trattamenti questo si riduceva o addirittura scompariva;

- Caratterizzare i pigmenti utilizzati da Giotto ed evidenziare quindi eventuali interventi di restauro.

La presenza dei composti di zolfo è correlata al degrado dell'opera d'arte e quindi la sua determinazione è alla base di ogni intervento di restauro

Esempi di punti di misura

L'affresco del *Giudizio Universale* occupa l'intera controfacciata soprastante la porta principale. Alla destra della croce centrale si apre la voragine dell'inferno. Gran parte della parete è caratterizzata da un tenore di zolfo intorno al 10%. Nella figura sono indicati alcuni punti di misura.



Esempi di punti di misura

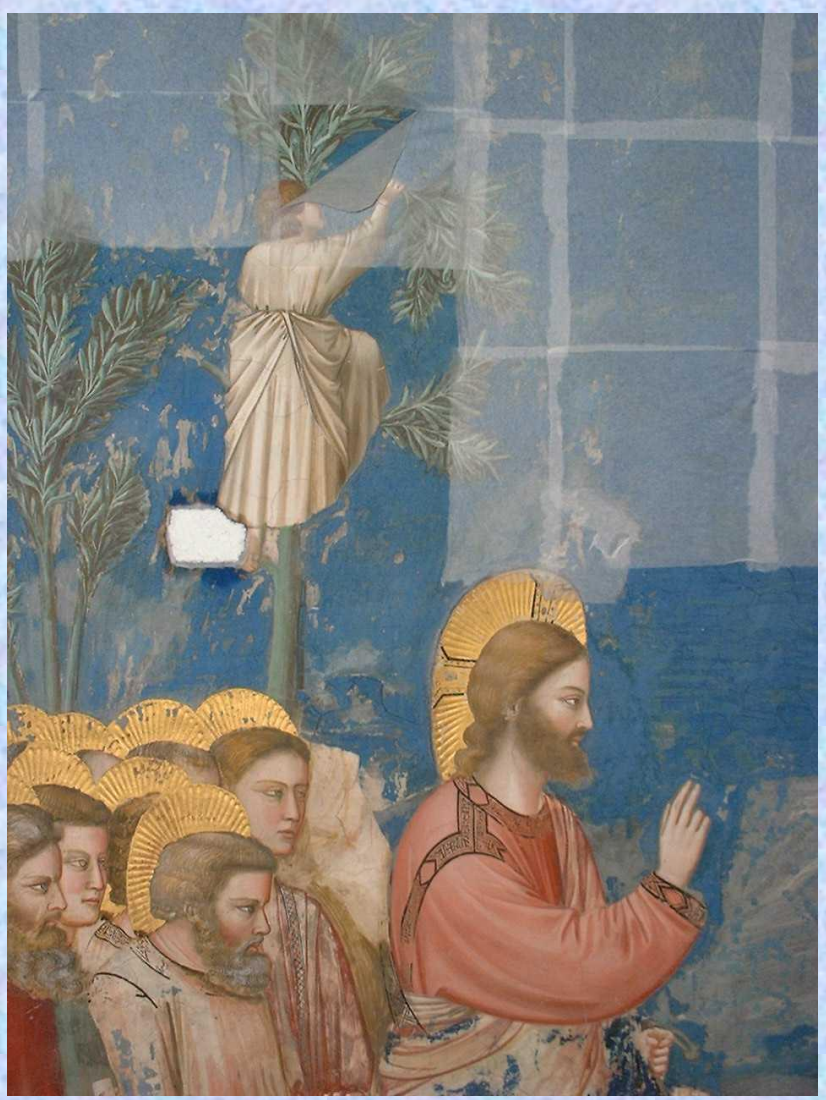
Al contrario della controfacciata, la parete sinistra ed in particolare l'affresco *Cacciata dei mercanti dal tempio* è caratterizzata da valori molto bassi di zolfo (valori prossimi al limite di rivelabilità del metodo). Si comprende quindi la necessità di una campagna di misura prima di procedere ad eventuali trattamenti.

Possibili trattamenti

In Figura (Entrata di Gesù a Gerusalemme) sono evidenti alcuni possibili trattamenti per l'eliminazione dei composti dello zolfo.

•In alto si possono vedere gli impacchi di carta giapponese.

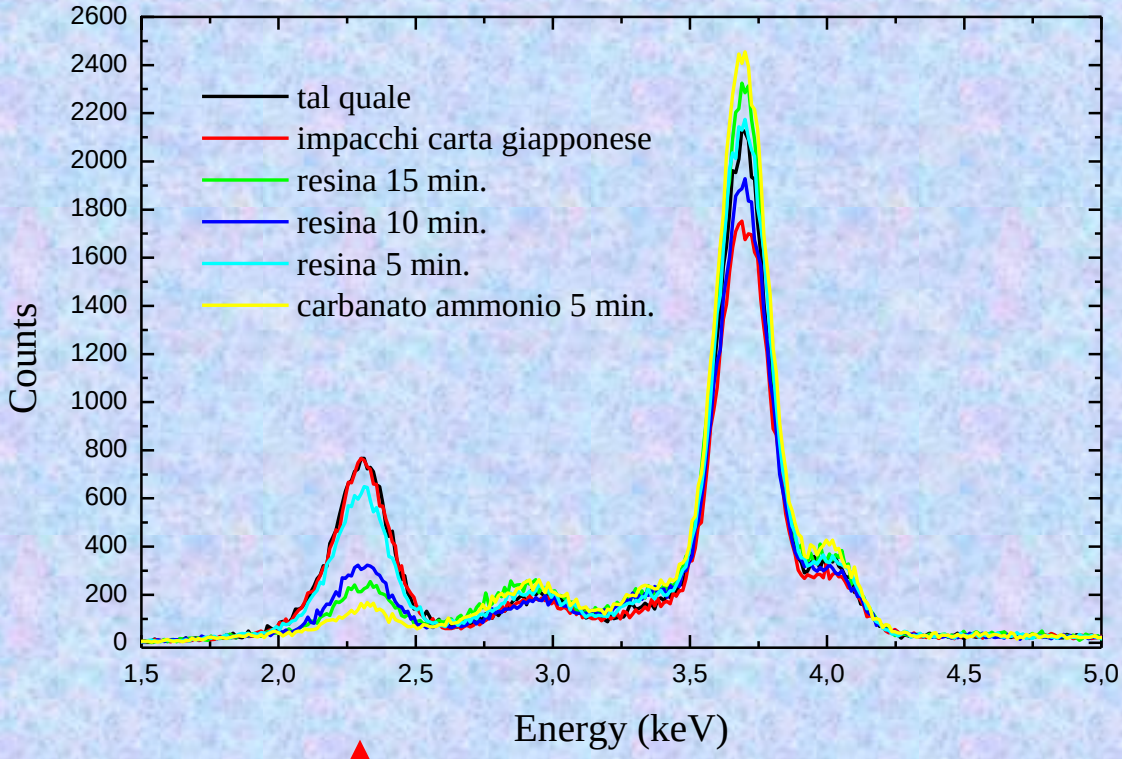
•La zona bianca (centro della foto in corrispondenza del piede dell'uomo sull'albero) corrisponde ad un trattamento con carbonato d'ammonio.



Spettri relativi ai diversi processi di trattamento

Su una regione ad alto tenore di zolfo (circa il 13%) sono stati eseguiti 3 differenti processi di eliminazione dei solfati:

- mediante impacchi di polpa di carta con acqua calda deionizzata per 10 minuti (processo rilevatosi non adeguato);
- con resina a scambio anionico per 5, 10 e 15 minuti (lo zolfo è stato ridotto rispettivamente al 10%, 4% e 2%);
- con carbonato d'ammonio (riduzione all' 1/1.5%).



zolfo

Con misure eseguite *in situ* è stato possibile:

•Valutare i diversi processi di pulitura;

•Indicarne i più idonei;

•Testare la pulitura;

•“Dare risposte” ad una serie direi infinita di domande.

Il David di Michelangelo

Notizie sul David

•La statua, realizzata in marmo bianco e alta oltre 4 metri, fu eseguita da Michelangelo fra il 1501 e il 1504 e collocata in piazza della Signoria a Firenze. Il marmo non fu scelto da Michelangelo e la qualità è risultata scadente fino dalle sue origini.

•Nel 1512 un fulmine colpisce il basamento del David compromettendo la staticità dell'opera.

•Nel 1527 il braccio sinistro va in pezzi in occasione di sollevamenti popolari antimedicei: nel 1543 viene eseguita l'imperniatura dei pezzi frammentati.

•Nel 1813 Stefano Ricci eseguì il primo restauro documentato ripulendo e proteggendo la superficie marmorea con della cera stesa a caldo (encausto).

•Nel 1843 Aristodemo Costoli pulì il David con una soluzione di acido cloridrico al 50%.

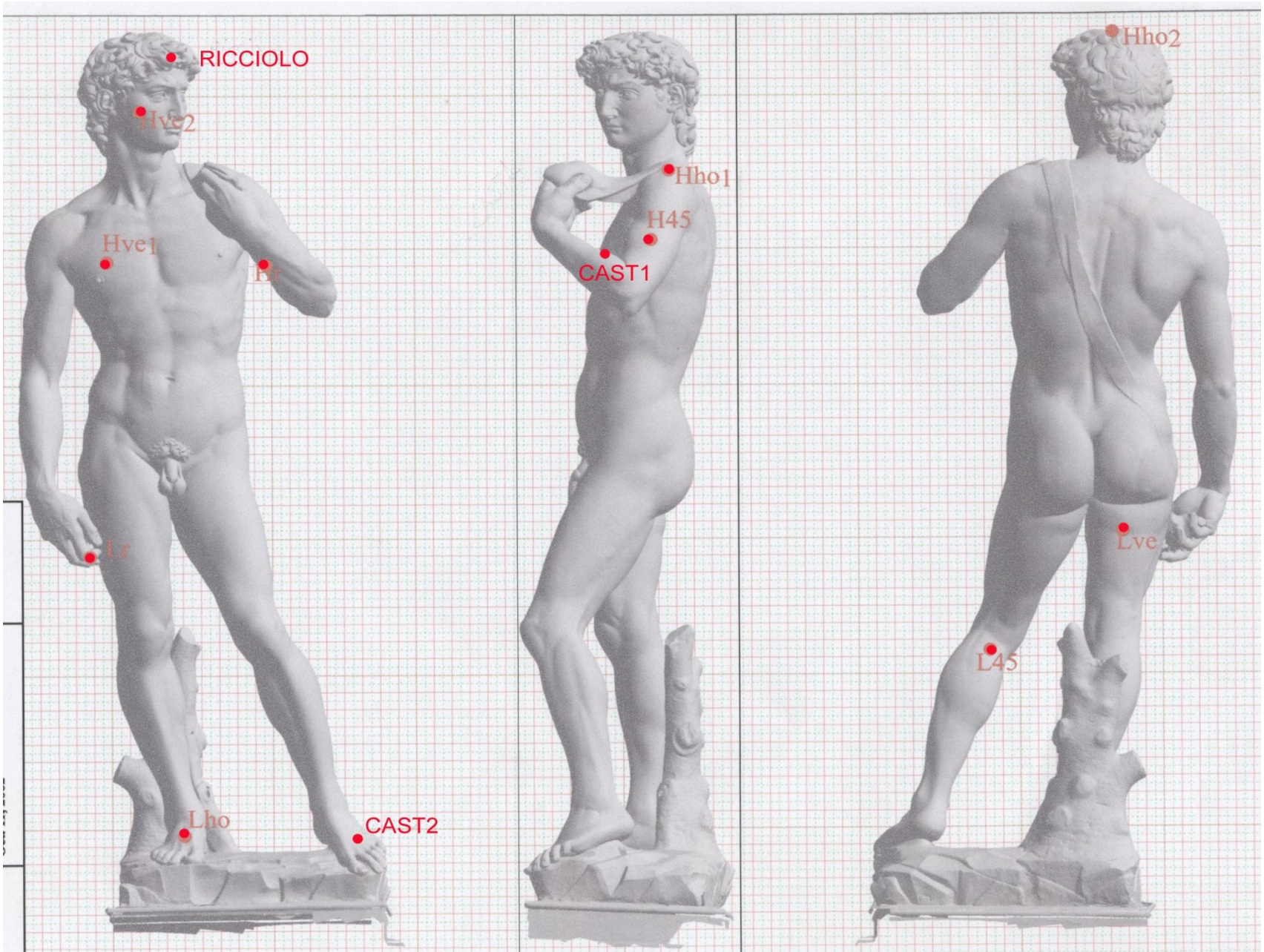
•Nel 1847 Clemente Papi realizzò il calco del David: tale operazione può aver lasciato tracce di gesso ed altre sostanze. Inoltre, l'enorme peso dei tasselli ebbe conseguenze sulla già precaria situazione statica (perdita di coesione del basamento).

•Nel 1852 fu istituita la prima commissione incaricata di studiare le condizioni del David: fu osservato un profondo dilavamento che, nelle zone maggiormente battute dall'acqua, superava i 2 mm.

•Nel novembre del 1873 il David fu trasportato in Accademia: le condizioni del David risultavano visibilmente peggiori di quelle di altre statue coeve ed erano inoltre evidenti macchie di muffe.

•Nel 1991 il secondo dito del piede sinistro è danneggiato da un atto vandalico: per la ricostruzione è stata utilizzata resina e polvere di marmo.

Punti di misura

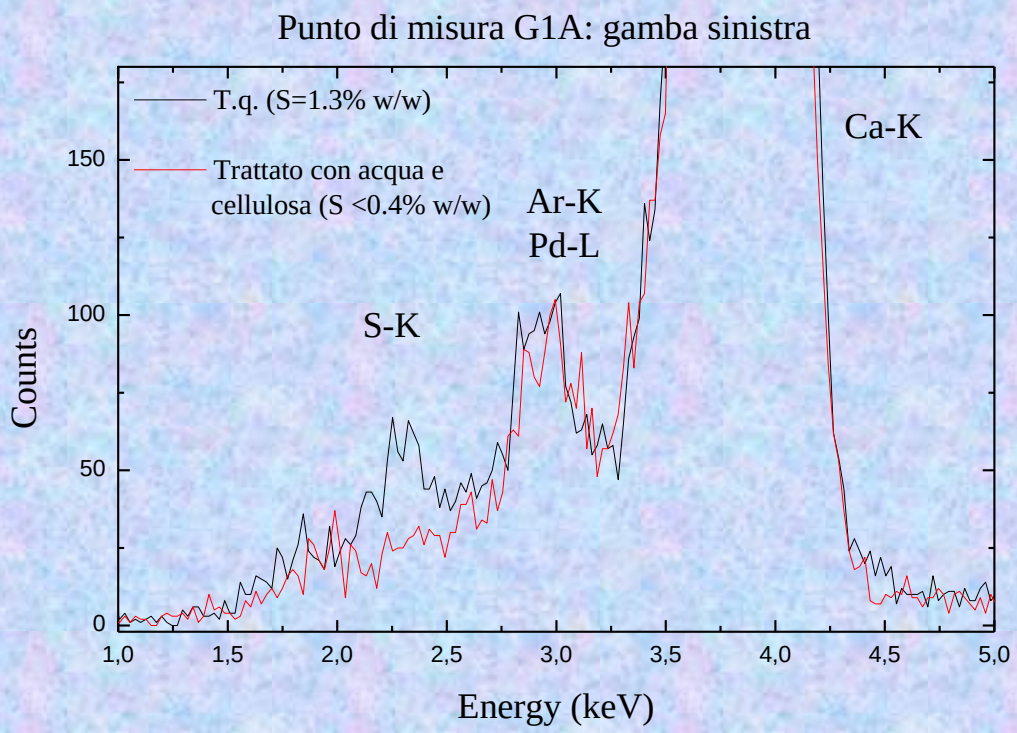


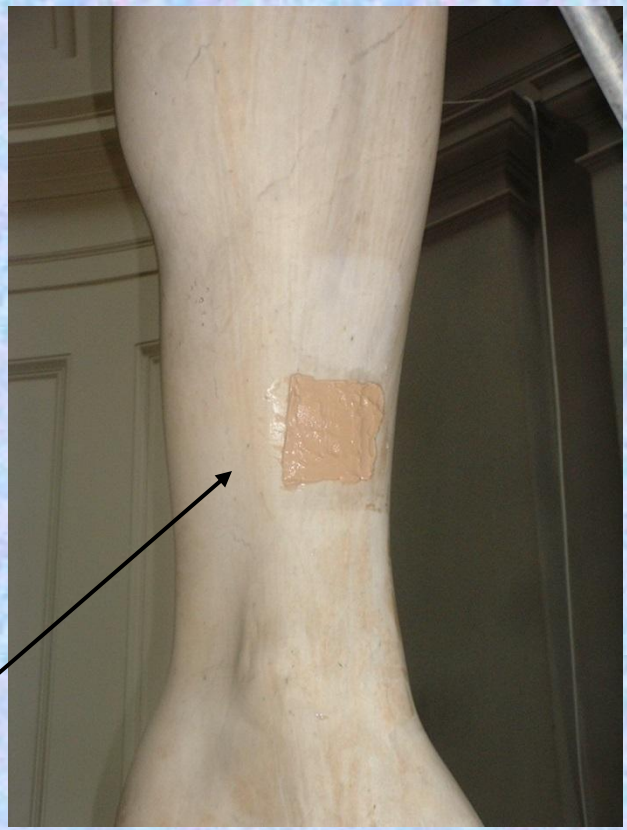
Processi di desolforazione

Individuate zone ad elevato tenore di zolfo, sono state eseguite prove di pulitura al fine di testare i diversi processi di desolforazione:

- Impacchi di carta giapponese con acqua distillata;
- Resina a scambio anionico (scambiano SO_4^{2-} con OH^-);
- Essenza di petrolio;
- Essenza di petrolio e acqua;
- Solvigel;
- Solvigel ed acqua.

Processi di desolforazione





Carta giapponese
+ acqua

Risultati ottenuti

Le misure eseguite in situ hanno permesso di valutare “in corso d’opera” i diversi processi di pulitura indicandone quindi i più opportuni.

LA FLUORESCENZA A RAGGI X IN DISPERSIONE DI ENERGIA (EDXRF) PER LO STUDIO DELLA TELA "*SAN FELICE IN TRONO*" DI LORENZO LOTTO

Francesco ADDUCI[a], Alessandro BUCCOLIERI[b], Giovanni BUCCOLIERI[b], Alfredo CASTELLANO[b], Roberto CESAREO[c], Fabrizio VONA[d]

[a] *Università di Bari, Dipartimento di Fisica, via Orabona 4, 70125, Bari*

[b] *Università del Salento, Dipartimento di Scienza dei Materiali, via Monteroni, 73100, Lecce*

[c] *Università di Sassari, Dipartimento di Matematica e Fisica, via Vienna 2, 7100, Sassari*

[d] *Soprintendenza P.S.A.E. per le Province di Bari e Foggia, via Pier l'Eremita 25-B, 70122, Bari*

“San Felice in Trono”

Lorenzo Lotto (1542)

Tela su tavola (cm. 139 x 57)

Chiesa di San Domenico a Giovinazzo (BA)

•Il dipinto fu ritrovato da Bernard Berenson, che lo rese noto nella sua monografia dedicata a Lorenzo Lotto, edita a Londra nel 1905. Lo studioso ebbe modo di usufruire di alcuni documenti scoperti e pubblicati alcuni anni prima da P. Giannuzzi (1894), il quale aveva scoperto l'esistenza di un contratto intercorso tra il pittore veneto e un mercante barlettano di nome Alouise Catelan. Il mercante commissiona, infatti, al pittore un trittico destinato ad ornare la Cattedrale di Giovinazzo, da consegnarsi entro la fine dell'anno 1542.

•L'artista ricorda la commissione nel suo ***Libro dei Conti***, vero e proprio giornale di bordo del pittore, ricchissimo di notizie sulla sua attività e sui suoi rapporti con la committenza. Lotto parlando del dipinto lo menziona, appunto, come destinato a "*li homeni di Iuvenazo*". Il *San Felice* risulta essere l'unico scomparto di un polittico, scampato ad un terribile incendio che interessò la cattedrale giovinazzese, sede vescovile nel secolo XVI. Dal luogo originario l'opera finì, seguendo una storia a noi ignota, nell'attuale chiesa settecentesca dedicata a San Domenico, a Giovinazzo, dove fu rinvenuta tra mille insignificanze, da Berenson, sul finire del diciannovesimo secolo.

•Nell'edizione italiana, della sua monografia (1955), lo storico dell'arte inglese, così racconta l'emozione della scoperta: "*Trovandomi in Puglia nell'Aprile 1897, mi fermai a Giovinazzo per vedere cosa era accaduto di quel trittico e, dopo varie peripezie, trovai il solo pannello col San Felice fra gli oggetti di sbratto ammucchiati dietro l'altare maggiore (Tela cm. 139 x 57). Era allora in condizioni pietose: oggi ripulito mostra la caratteristica tipologia lottesca*".

•Il trittico iniziale affiancava al San Felice, un Sant'Antonio da Padova e un San Nicola da Tolentino, ed era sormontato da una cimasa raffigurante il tradizionale "cristo pietoso".

•Il dipinto si inserisce dunque in quel traffico (per la verità ad unico senso) di opere d'arte che a partire dalla fine del Trecento e che fino a tutto il Cinquecento, interessa il Veneto e le sponde della Puglia. Traffico che comprendeva, come ormai i vari e fitti studi sul settore hanno dimostrato, oltre al ben noto e nutrito numero di dipinti, anche sculture e opere di arte suntuaria.

•Nell'opera, Lorenzo Lotto allinea la figura del santo vegliardo seduto su di un alto trono, incassando la figura in uno spazio assai modesto, facendola quindi giganteggiare all'interno della composizione; quasi che l'artista avesse inteso sovrapporre e identificare – non senza una punta d'ironia – spazio illusorio del quadro e spazio materiale della tela. La cromia del dipinto è nutrita di quel particolarissimo impasto di tonalità ricche ma sommesse, caratteristiche proprio dell'ultima fase dell'artista.

•Il santo vescovo brandisce con la destra un pastorale di cristallo terminante in ricciolo d'oro, che corrisponde ad una tipologia consueta durante il Rinascimento. La figura regge con la mano sinistra la Bibbia, segnandone con l'anulare una pagina, utilizzando cioè il dito a mo' di segnalibro.

•Sul ricco piviale sono riconoscibili tra le figure ricamate lungo il bordo, due santi: **San Sebastiano** e **San Rocco**, rispettivamente sulla sinistra e sulla destra dello spettatore, che concludono in basso le decorazioni del piviale. Si tratta di due santi molto ricorrenti e legati, la cui iconografia è legata, per tradizione devozionale alle pestilenze e alle epidemie.
La loro presenza potrebbe far ipotizzare perciò anche un significato votivo del dipinto, legandolo, pertanto ad una particolare grazia ricevuta dal committente, oppure ad un più esteso e funesto evento in terra di Giovinazzo.

•La tela è stata restaurata, per la prima volta in data antecedente il 1919 come indicato da Adolfo Venturi, ma si ignorano i trattamenti eseguiti.

•L'unico restauro documentato risale al 1951 ad opera dell' *Istituto Centrale del Restauro*, Roma.

"*Alcuni sollevamenti di colore e numerosi ritocchi …. Alterazioni delle vernici rimesse. La lacca del suppedaneo risultava, prima della fissatura, solubile in acqua*"
Ministero della Pubblica Istruzione, Bollettino ICR, 1951

La tela è stata analizzata mediante Fluorescenza a Raggi X in Dispersione di Energia (EDXRF) al fine di:

•identificare i principali pigmenti utilizzati dal Lotto (rosso, verde, blu, bianco e giallo);

•determinare zone di precedenti restauri.

Strumentazione utilizzata

•Tubo a raggi X prodotto dalla OXFORD Instrument, con anodo di tungsteno operante a 30 kV e 5 μA

•Rivelatore Si-PIN (mod. XR100T) prodotto dalla AMPTEK, raffreddato termoelettricamente, avente una finestra di Be da 25 μm, con risoluzione di 190 eV at 5.9 keV

•Scheda multicanale prodotta dalla AMPTEK

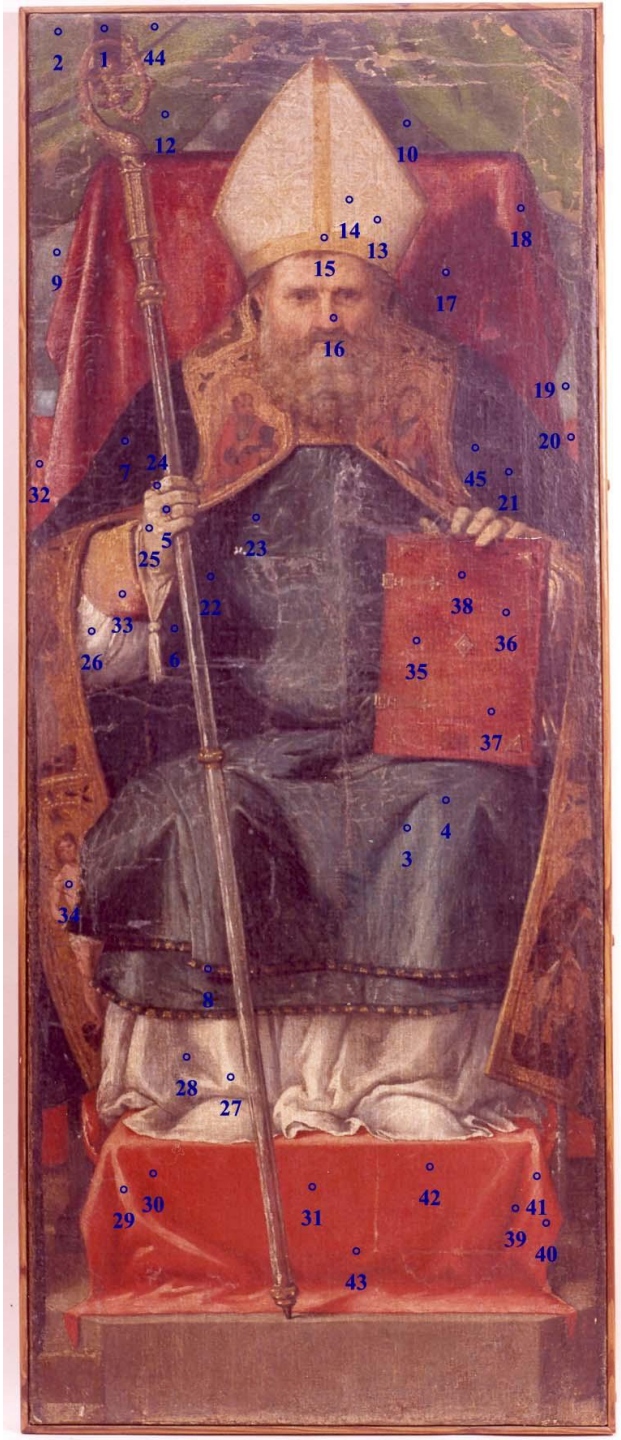
PUNTI DI MISURA

Pigmenti analizzati

- rossi
- verdi
- blu
- bianchi
- gialli

La presenza di piombo in tutti i pigmenti ha permesso di poter supporre una imprimitura dell'intera tela in bianco di biacca

$$2PbCO_3\ Pb(OH)_2$$



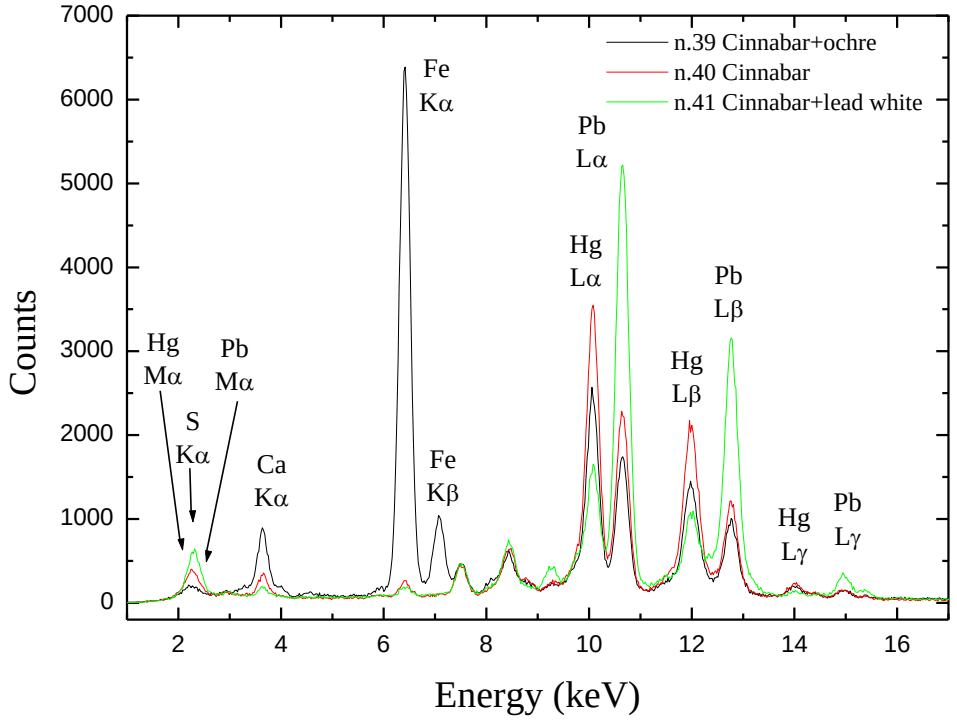
Pigmenti ROSSI

Sono stati individuati tre differenti rossi:

•Rosso costituito da Hg e S (cinabro): punti del suppedaneo (30, 31, 40, 42 e 43) e punti 32 e 20

•Rosso di Pb (minio): regioni 17 e 18

•Rosso contenente Fe, Hg e S (miscela di cinabro ed ocra rossa): zone 35 e 38



È interessante il confronto tra il rosso scuro della zona 39, il rosso della zona 40 ed il rosso chiaro della zona 41.

•Zona 39

Presenza Fe, Hg ed S: miscela ocra rossa e cinabro

•Zona 40

Presenza di Hg e Pb: Cinabro

•Zona 41

Presenza di Pb, Hg: rosso chiaro ottenuto mescolando cinabro e biacca

Pigmenti VERDI

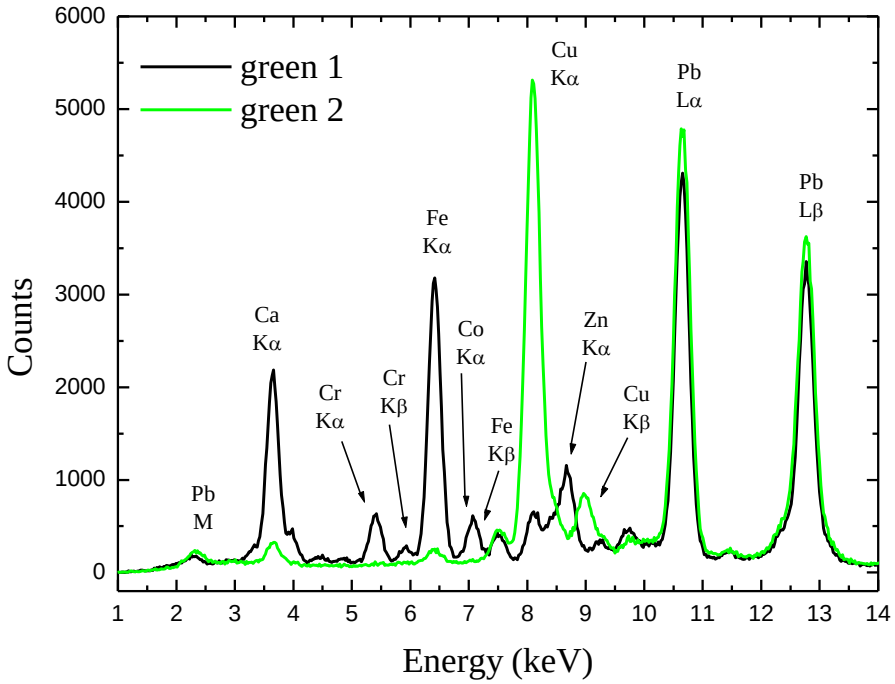
Le zone di colore verde (2, 12, 19 e 44) sono caratterizzati principalmente dalla presenza di Cu: si tratta quindi probabilmente di malachite

La zona 1 manifesta un verde più scuro rispetto ai restanti: si tratta di una regione non trattata nel restauro dell'ICR del 1951 e perciò può conservare informazioni circa precedenti interventi.

Verde 1

Presenza di Fe (terra verde)

Tracce di Cr, Zn e Co: probabile presenza di ossido di cromo (Cr_2O_3) e verde di cobalto (CoO nZnO). Questi pigmenti, usati dal XIX secolo, confermano un intervento di restauro precedente al 1919.

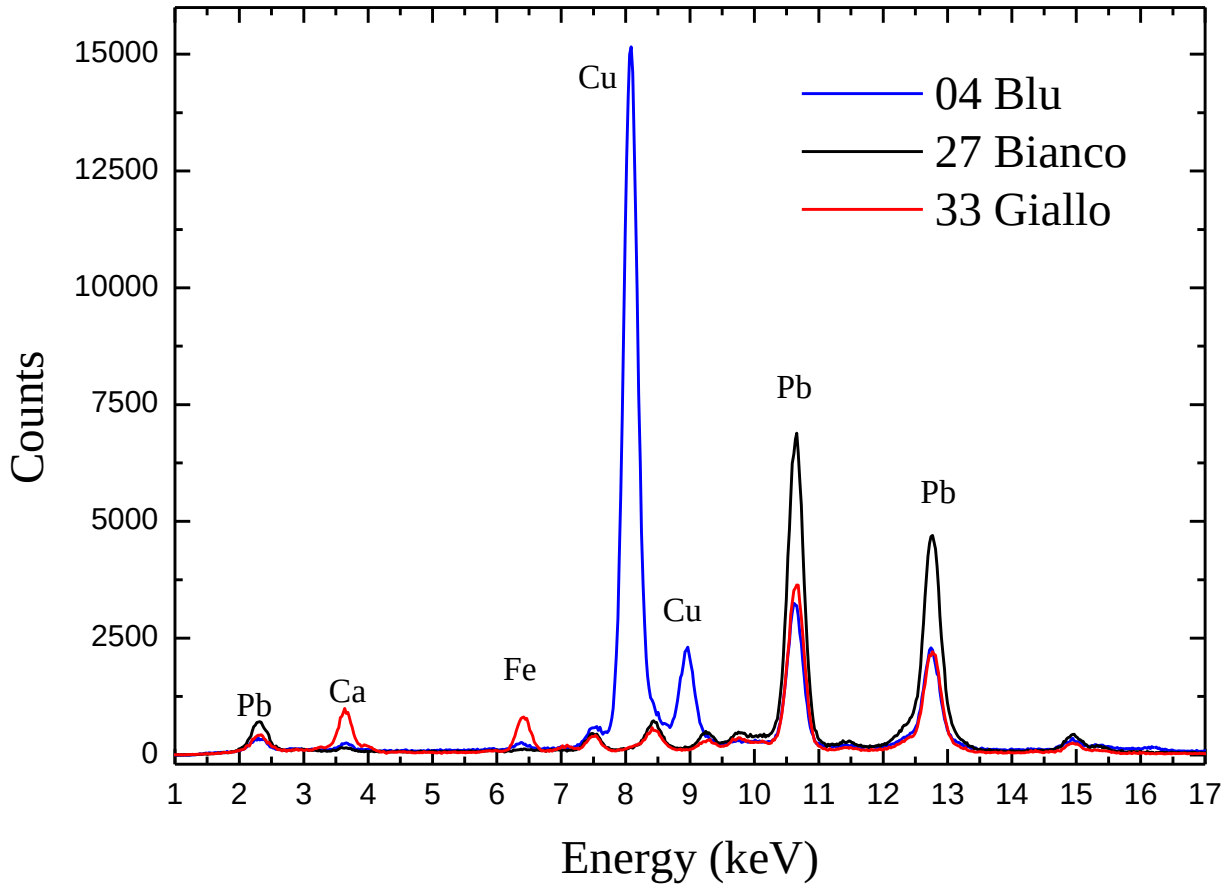


ALTRI PIGMENTI

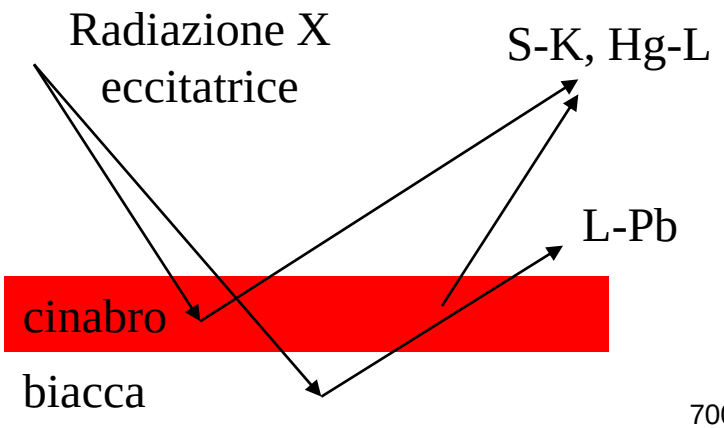
Pigmenti Blu: sono costituiti principalmente da Cu (azzurrite)

Pigmenti Bianchi: presenza di Pb (biacca)

Pigmenti Gialli: manifestano la presenza di Fe (ocra gialla)

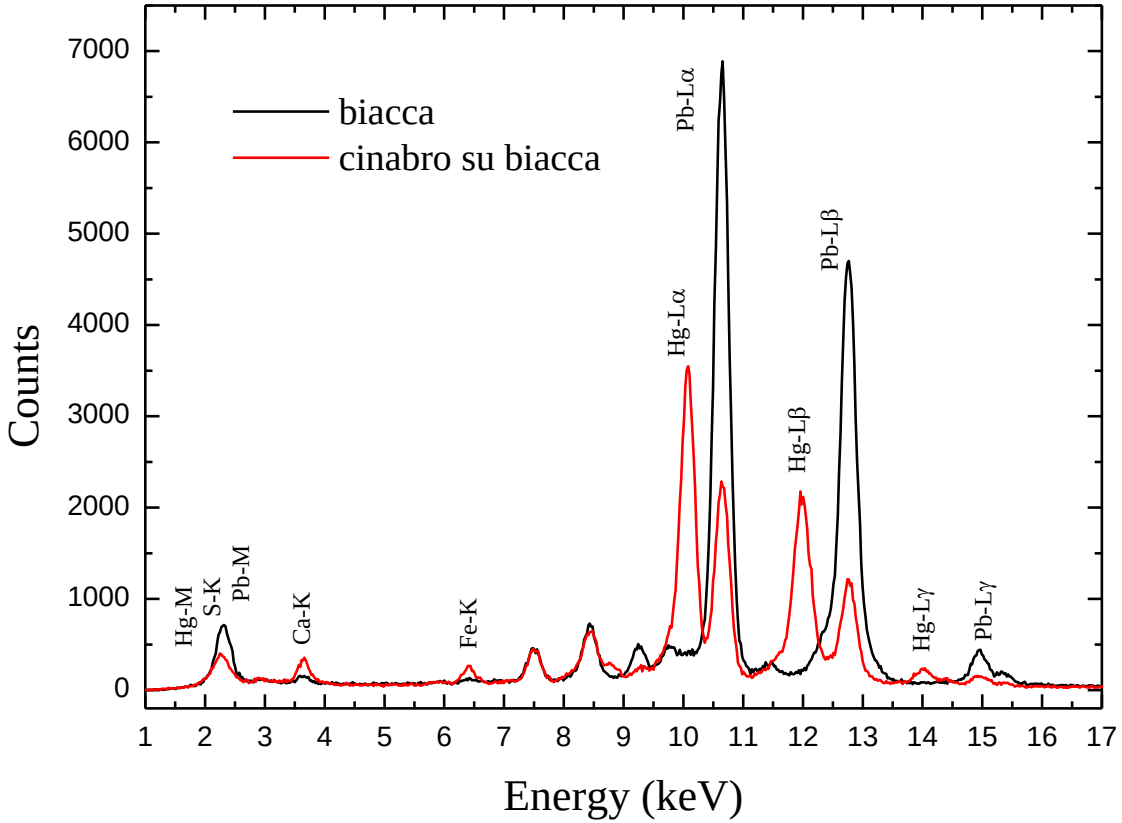


STRATIGRAFIA DEI PIGMENTI

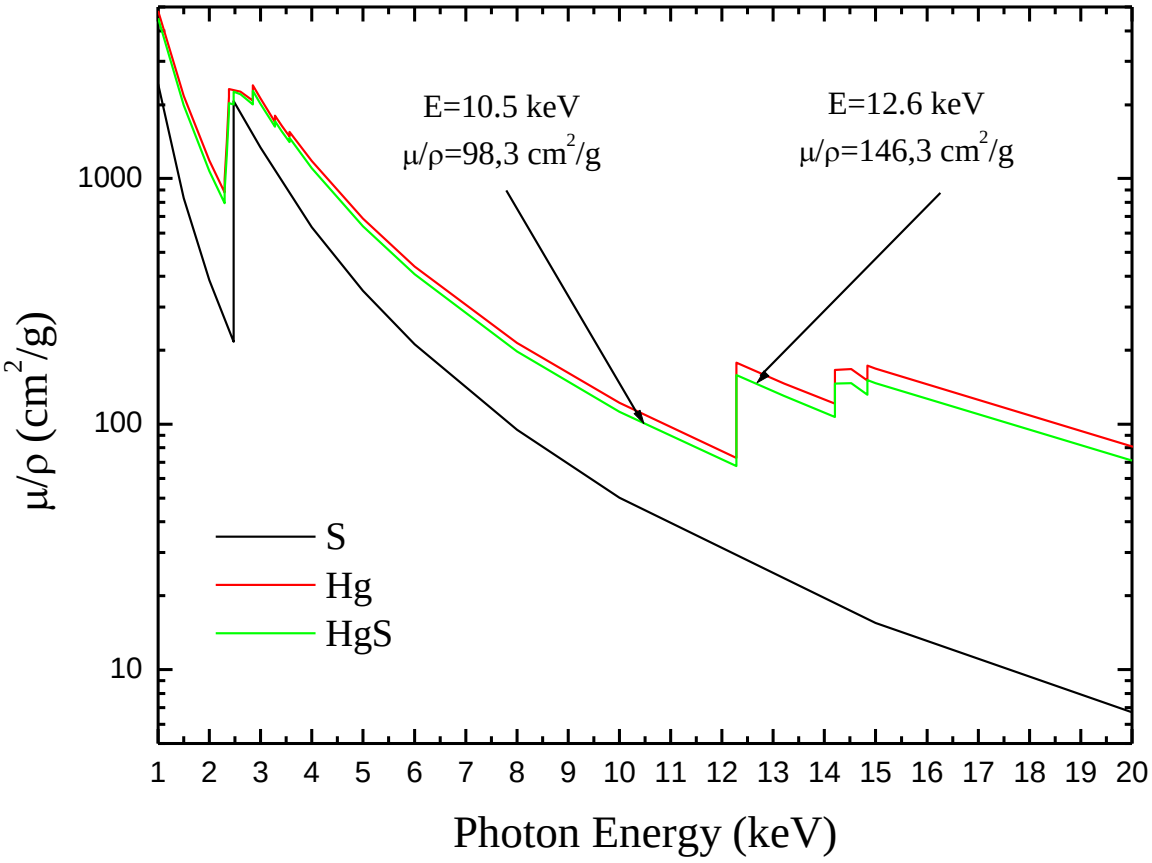


In presenza di cinabro su biacca (imprimitura) è possibile studiare la stratigrafia dei pigmenti.

Le radiazioni Pb-L sono assorbite, in maniera differente, dallo strato di cinabro sovrastante



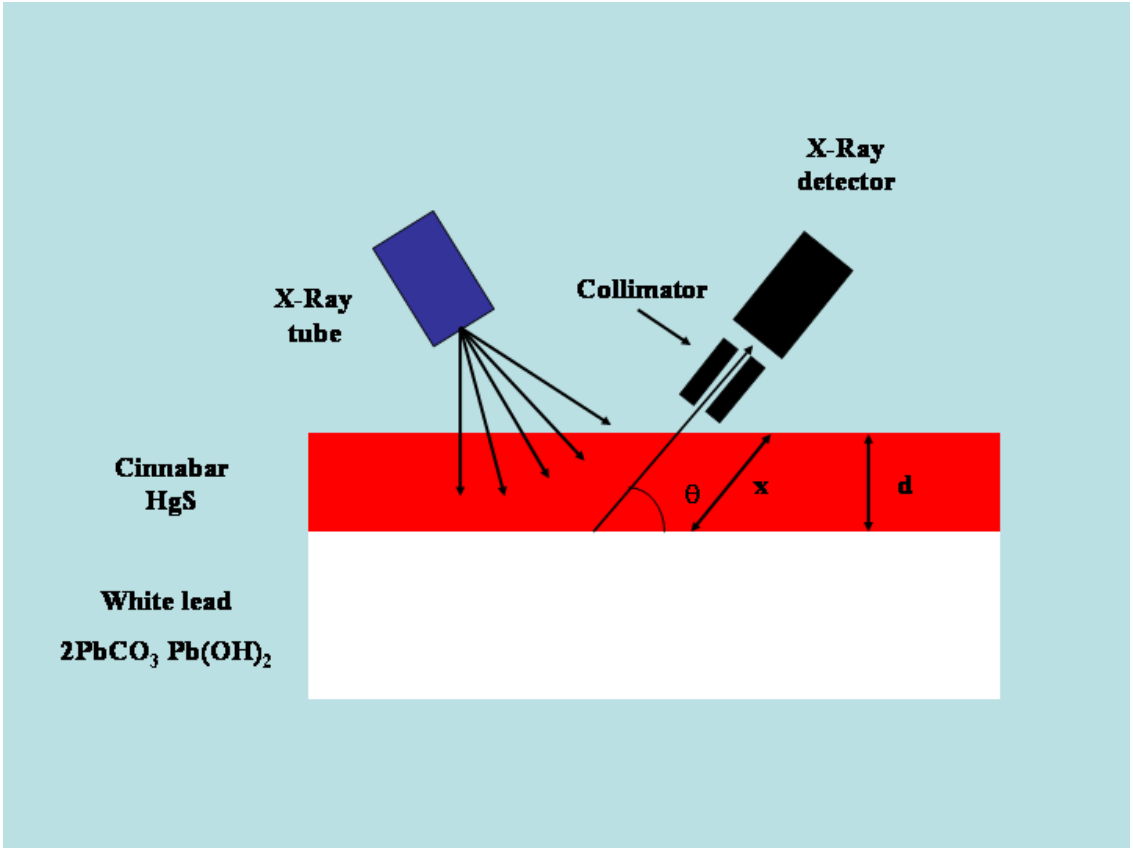
Lo spessore del cinabro può essere valutato determinando il rapporto tra le linee Pb-L_α e Pb-L_β, che sono differentemente assorbite dal cinabro.
La radiazione Pb-L_β (12.6 keV) è molto più assorbita della radiazione Pb-L_α (10.5 keV) poiché i rispettivi coefficienti di assorbimento di massa sono μ_β=146.3 cm^2/g and μ_α=98.3 cm^2/g.



$$\mathbf{I_{Ei} = (I_{Ei})_0 e^{-\frac{\mu_{Ei}}{\rho}\rho x}}$$

x: percorso in g/cm^2 della radiazione Pb-L_α (E_1=10.5 keV) and Pb-L_β (E_2=12.6 keV) nel cinabro
$\mathbf{I_0}$ e **I**: intensità della radiazione rispettivamente prima e dopo lo strato di cinabro.
d: spessore "equivalente" di cinabro

Il rapporto $\mathbf{(I_{E1})_0/(I_{E2})_0}$ è stata valutata analizzando un campione di biacca puro.



$$\mathbf{I_{E1} = (I_{E1})_0 e^{-\mu_{E1} x},\ I_{E2} = (I_{E2})_0 e^{-\mu_{E2} x}}$$

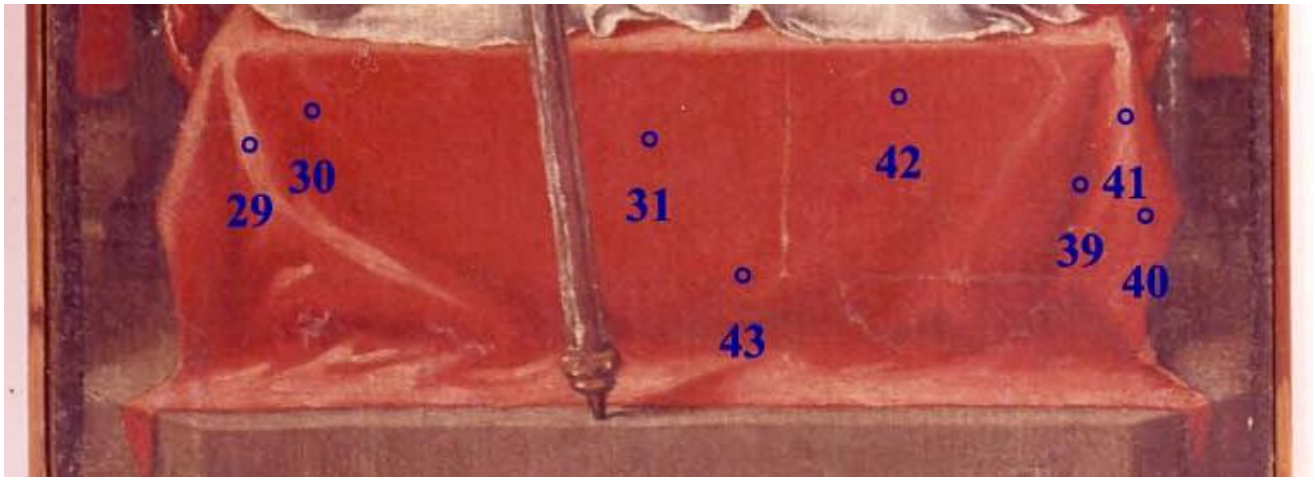
$$\mathbf{\frac{I_{E1}}{I_{E2}} = \frac{(I_{E1})_0}{(I_{E2})_0} e^{-(\mu_{E1}-\mu_{E2})x}}$$

$$\mathbf{x = \frac{1}{\mu_{E1}-\mu_{E2}} \ln \frac{\frac{(I_{E1})_0}{(I_{E2})_0}}{\frac{I_{E1}}{I_{E2}}}}$$

$$\mathbf{d = x \,\mathrm{sen}\,\theta}$$

“Spessori equivalenti” di cinabro

Zona	Spessore (μm)
20	3.8 ± 0.5
30	6.8 ± 1.1
31	8.3 ± 0.5
32	6.0 ± 1.0
39	5.0 ± 0.8
40	5.7 ± 0.4
42	7.6 ± 1.0
43	7.9 ± 1.7



CONCLUSIONI

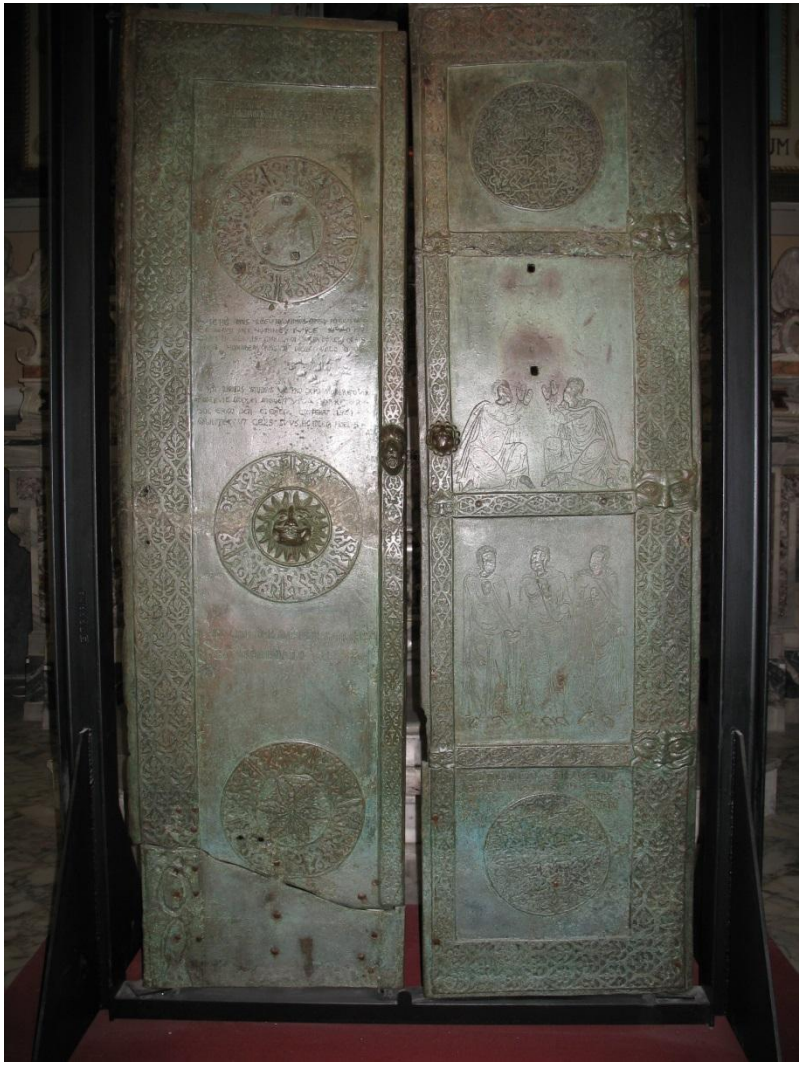
Le misure, in maniera assolutamente non distruttiva e eseguite *in situ*, hanno permesso:

- sia di identificare i principali pigmenti pittorici usati dall'artista che svelare alcuni dettagli della tecnica pittorica (imprimitura, mescolanza dei pigmenti, ecc.);

- di accertare interventi di restauro non documentati;

- di valutare la stratigrafia dei pigmenti.

Le cinque porte bronzee medievali di Puglia



Monte Sant'Angelo - 1076

Canosa (Figura) - 1111

Trani - 1186

Troia (principale) - 1119

Troia (secondaria) - 1127

Battistero di San Giovanni - Firenze

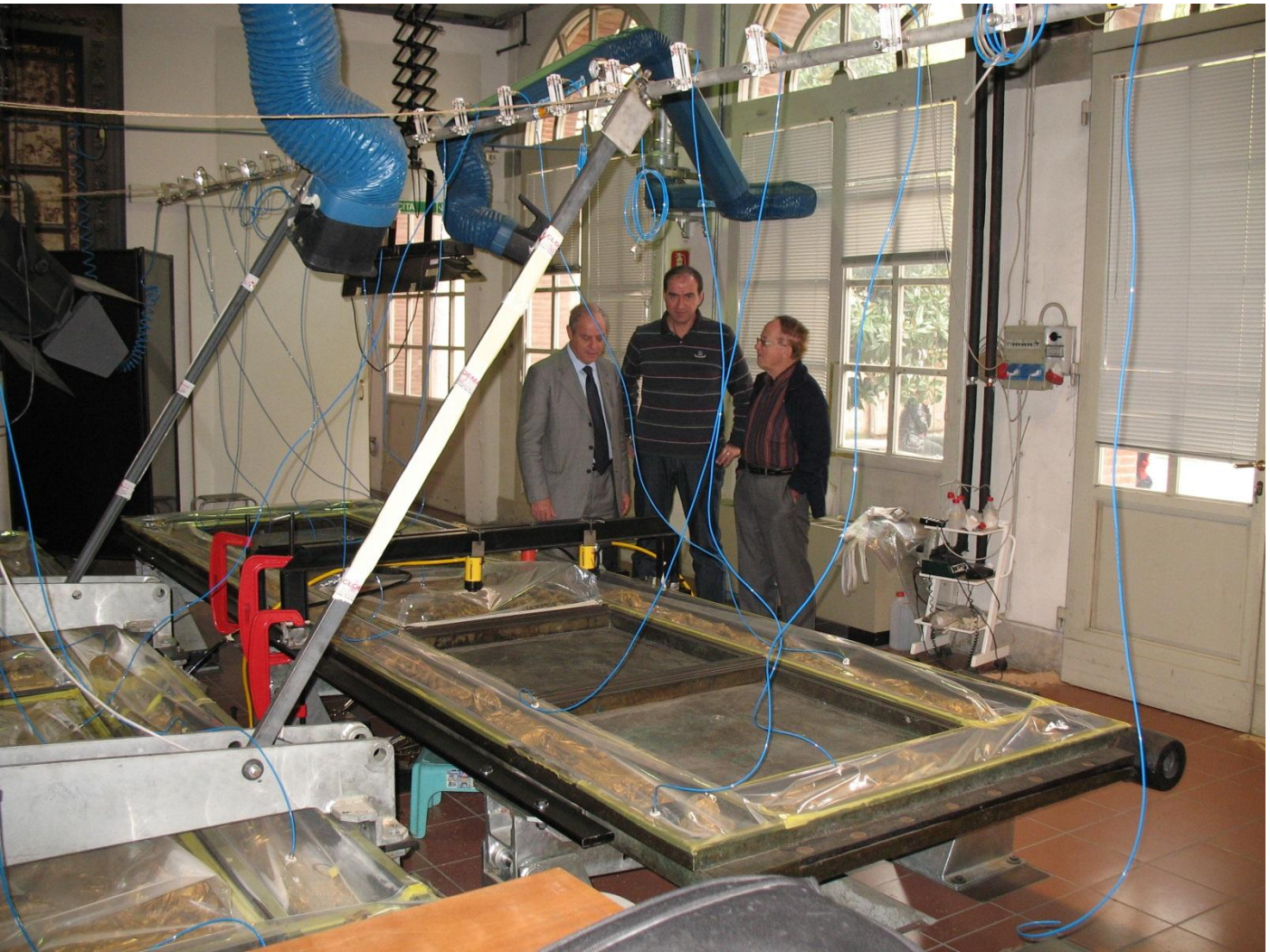
Porta del Paradiso – Firenze, Battistero di San Giovanni, porta est

Lorenzo Ghiberti, realizzata tra il 1426 e il 1452. Composta da 10 pannelli in bronzo ricoperti da amalgama d’oro. I riquadri riproducono scene dell’Antico Testamento. La porta originale attualmente è presso il “Museo dell’Opera del Duomo”

Scopo delle misure:

•Analisi della lega;

•Determinazione dello spessore del ricoprimento in oro.



Riquadro analizzato

“Abramo”

Regione	Spessore (µm)
1	1.8
2	1.6
3	1.4
4	2.6
5	--
6	--
7	--
8	--
9	4.5
10	3.5
11	4.4
12	1.1
13	2.9
14	2.0
15	--

Le foglie d’oro nel ‘400 Fiorentino

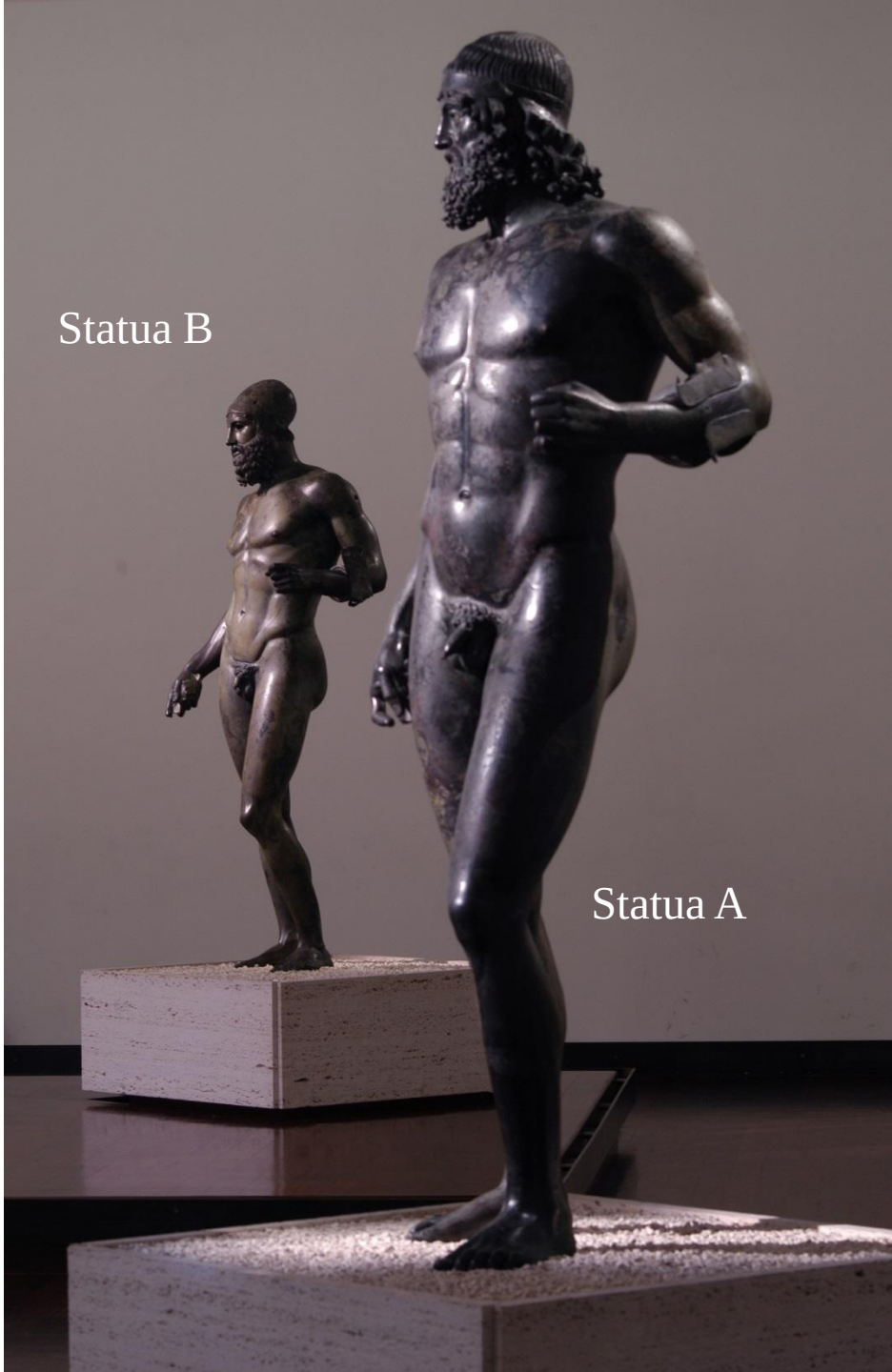
Region	Total thickness (μm)	N. layers	Thickness (μm)
1	3.5	4	0.9
4	3.1	3	1.0
5	2.3	2	1.2
6	1.6	2	0.8
7	2.0	2	1.0
8	1.1	1	1.1
9	0.9	1	0.9
10	2.8	3	0.9
11	1.1	1	1.1

I BRONZI DI RIACE

Il 16 agosto del 1972, nelle acque dello Jonio, a trecento metri da riva e otto metri di profondità, a ridosso della marina del comune di Riace, furono notate nella sabbia le sporgenze di due bronzi in seguito denominati “Bronzi di Riace”. Gli studiosi li associarono all’arte della cultura greca del V secolo a.C..

Furono in restauro presso la Soprintendenza di Reggio Calabria fino al 1975 e poi trasferiti presso il laboratori di restauro dell’*Opificio delle Pietre Dure* di Firenze dove furono analizzati e restaurati. I restauri proseguirono fino alla fine del 1980. Furono esposti per sei mesi a Firenze e riportati poi a Reggio Calabria.

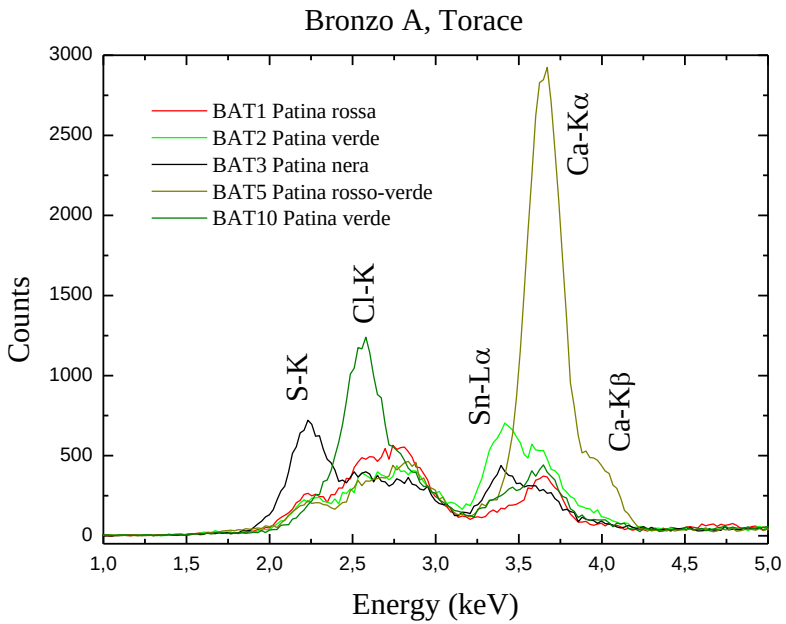
Nel 1990 sono comparsi fenomeni di degrado: le statue sono quindi state svuotate dai resti delle terre di fusione.

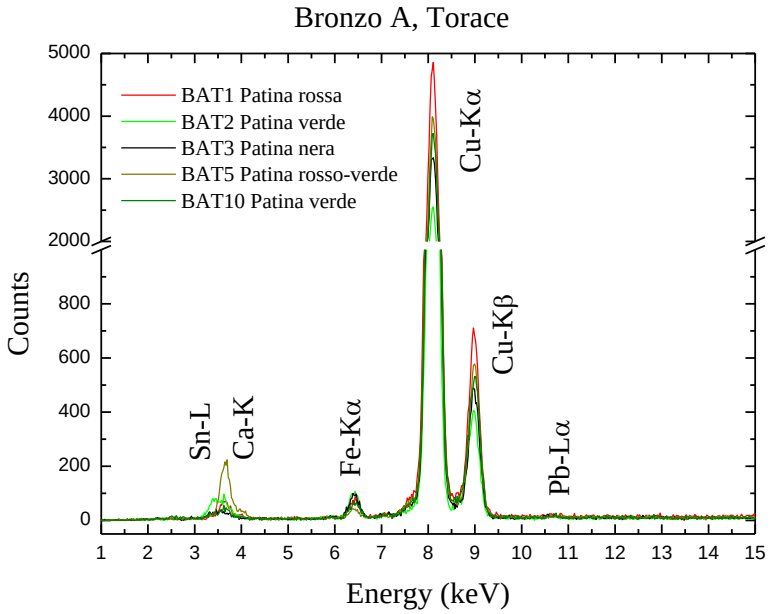


Attualmente i Bronzi sono sottoposti ad una campagna di diagnostica al fine di valutare lo stato di conservazione ad opera dell'***Istituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro*** di Roma.

Il Prof. Maurizio MARABELLI dirige i lavori e il laboratorio di Archeometria dell'Università del Salento cura lo studio delle patine.

..... patine nere, patine verdi, patine rosse, patine color bronzo, ...


Bronzo A, Torace
BAT1 Patina rossa
BAT2 Patina verde
BAT3 Patina nera
BAT5 Patina rosso-verde
BAT10 Patina verde
S-K
Cl-K
Sn-Lα
Ca-Kα
Ca-Kβ
Counts
Energy (keV)


Bronzo A, Torace
BAT1 Patina rossa
BAT2 Patina verde
BAT3 Patina nera
BAT5 Patina rosso-verde
BAT10 Patina verde
Sn-L
Ca-K
Fe-Kα
Cu-Kα
Cu-Kβ
Pb-Lα
Counts
Energy (keV)

BAT4
BAT2
BAT3
BAT1
BAT5

	SALDATURE - Ordinati per punto di acquisizioni								
File	**descrizione**	**S**	**Cl**	**Sn**	**Mn**	**Fe**	**Cu**	**Zn**	**Pb**
SBBD1	Bronzo B, braccio dx, tassello	3,9	2,2	9,0	<0,2	2,1	73,0	3,0	6,5
SBBD2	Bronzo B, braccio dx, saldatura sopra tassello	0,9	2,5	18,9	0,4	3,6	63,1	<1,0	6,4
SBBD3	Bronzo B, braccio dx, saldatura	2,4	2,5	29,3	0,5	4,4	48,1	2,4	9,5
SBBD4	Bronzo B, braccio dx, saldatura	<0,5	<1,5	27,2	0,8	7,3	44,7	2,0	6,7
SBBD5	Bronzo B, braccio dx aggiunto color bronzo	5,8	2,6	14,8	<0,2	1,7	51,9	5,0	18,0
SBBD6	Bronzo B, braccio dx, spalla color bronzo	<0,5	3,2	22,4	<0,2	1,4	65,2	3,7	3,9
SBBD7	Bronzo B, braccio dx, saldatura	<0,5	<1,5	22,5	0,6	4,4	59,2	3,5	9,6
SABS1	Bronzo A, braccio sx, saldatura	4,4	2,9	38,8	0,3	2,1	50,3	<1,0	<2,0
SABS2	Bronzo A, braccio sx, saldatura	3,2	3,2	33,7	<0,2	1,3	54,4	<1,0	<2,0
SABS3	Bronzo A, braccio sx, sopra saldatura	1,0	2,5	43,7	0,4	3,4	36,9	<1,0	<2,0
SABS4	Bronzo A, braccio sx, sotto saldatura	3,7	2,0	44,3	0,3	3,2	39,3	<1,0	<2,0

TECNICHE FISICHE NON-DISTRUTTIVE NEL RESTAURO DEL RILIEVO IN CARTAPESTA "*MADONNA COL BAMBINO*" DI *JACOPO SANSOVINO*

Giovanni Buccolieri[1], Francesco Adduci[2], Alessandro Buccolieri[1], Federica Carnevale[1], Raffaele Casciaro[3], Alfredo Castellano[1], Davide Melica[4], Lidiana Miotto[5], Piero Quarta Colosso[6]

1 Università del Salento, Dip. di Scienza dei Materiali, via per Monteroni, 73100, Lecce E-mail: giovanni.buccolieri@unile.it

2 Università di Bari, Dip. di Fisica, via Amendola n. 173, 70125, Bari

3 Università del Salento, Dip. dei Beni delle Arti e della Storia, viale S. Nicola, 73100, Lecce

4 Libero professionista, via Ciardo n. 3, 73100, Lecce

5 Centro Restauro Materiale Cartaceo, via Roberto Caracciolo n. 6, 73100, Lecce

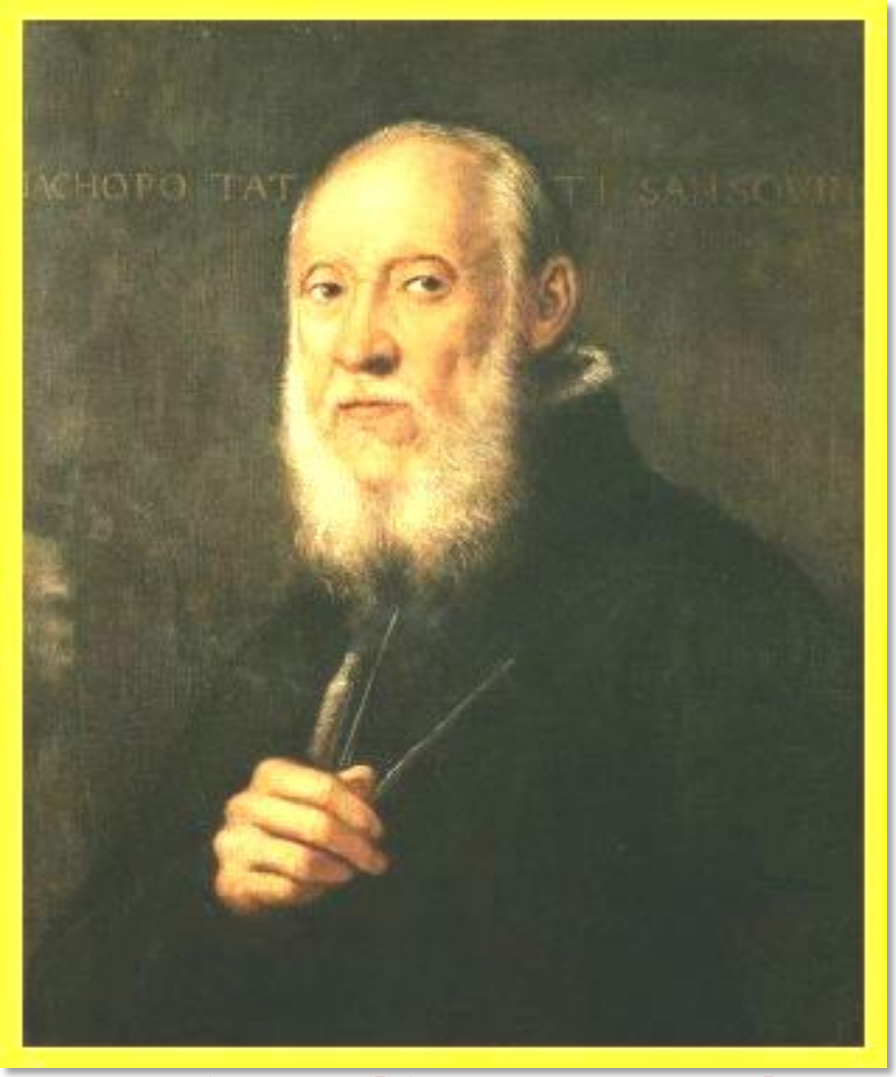
6 Studio Radiologico Quarta Colosso, via Turati n. 15, 73100, Lecce

Un rilievo in cartapesta raffigurante una “Madonna col Bambino” (cartapesta macerata su tela, supporto ligneo 131x98 cm e 8.5 cm spessore) del Museo Nazionale di Belle Arti di Budapest è stato sottoposto a un intervento di restauro nel laboratorio del Museo Provinciale di Lecce a cura della dottoressa Lidiana Miotto dall’Ottobre al Dicembre 2007. Si tratta di un importante testimonianza dell’attività di Jacopo Tatti detto il Sansovino (Firenze 1486 - Venezia 1570), scultore e architetto nato a Firenze, ma attivo anche a Roma e a Venezia nella prima metà del XVI secolo.

In questo lavoro saranno illustrati i risultati sperimentali delle analisi archeometriche e radiografiche eseguite in occasione del restauro, le quali forniscono importanti notizie sia sulle procedure esecutive impiegate dall’artista per la realizzazione che relative a successivi restauri. Inoltre sono state eseguite, prima, durante e dopo il restauro, anche diverse analisi in fluorescenza a raggi X in dispersione di energia e su microcampionamenti sono state eseguite analisi in microscopia ottica, microscopia elettronica, spettroscopia infrarossa micro FT-IR e diffrattometria a raggi X.

Firenze, 1486

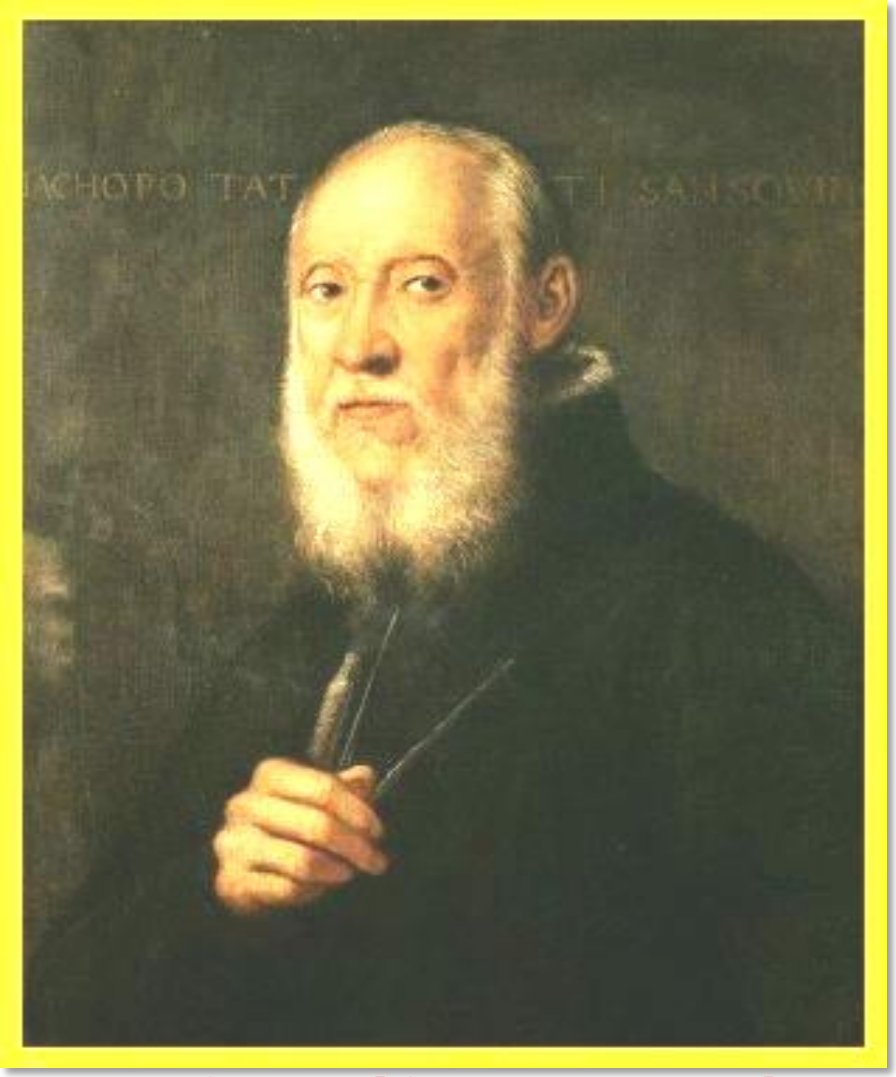
Venezia, 1570



“… ogni suo schizzo, o segno, o bozza ha sempre avuto una movenzia e fierezza che a pochi scoltori suole porgere la natura …”

Vasari

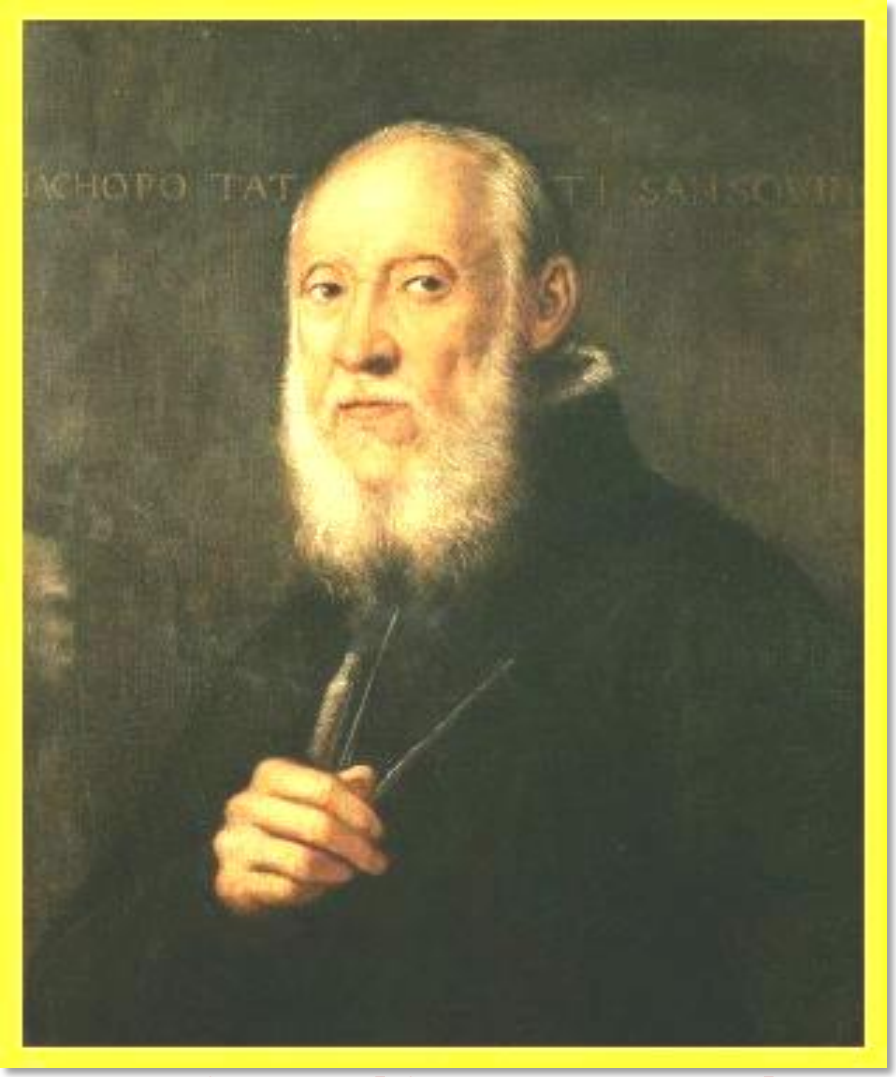
Madonna del parto – Roma, 1518



“… ogni suo schizzo, o segno, o bozza ha sempre avuto una movenzia e fierezza che a pochi scoltori suole porgere la natura …”

Vasari

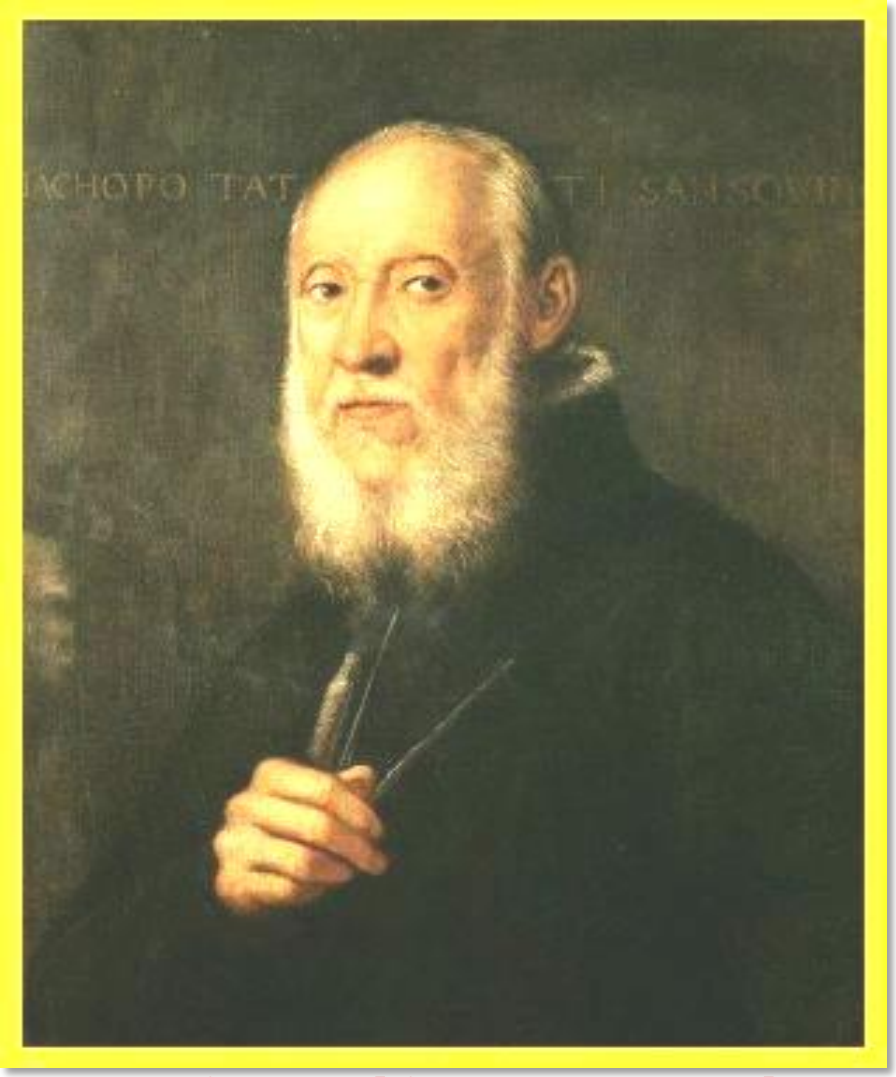
Loggetta p.zza S. Marco
Venezia, 1536-1560



“… ogni suo schizzo, o segno, o bozza ha sempre avuto una movenzia e fierezza che a pochi scoltori suole porgere la natura …”

Vasari

Libreria Marciana
Venezia, 1536-1560



“… ogni suo schizzo, o segno, o bozza ha sempre avuto una movenzia e fierezza che a pochi scoltori suole porgere la natura …”

Vasari

Palazzo Corner
Venezia, 1533-1566

Del Sansovino sono noti due diversi modelli di “Madonna col Bambino” in cartapesta:

• uno dei quali risale al prototipo firmato dal maestro conservato nel Museo del Cenedese di Vittorio Veneto e noto in una quindicina di repliche sparse in diversi musei in Italia e all’estero;

•l’altro modello (tipo Pardelfell), cronologicamente precedente al primo, è invece noto soltanto in due versioni, quella in esame e quella del Bodemuseum di Berlino. Eseguiti entrambi a Venezia, in un torno di tempo compreso tra il 1520 e il 1530, i rilievi sono realizzati in tela ricoperta da uno strato di cartapesta macerata e fissati con chiodi ad un supporto di tavole di legno.

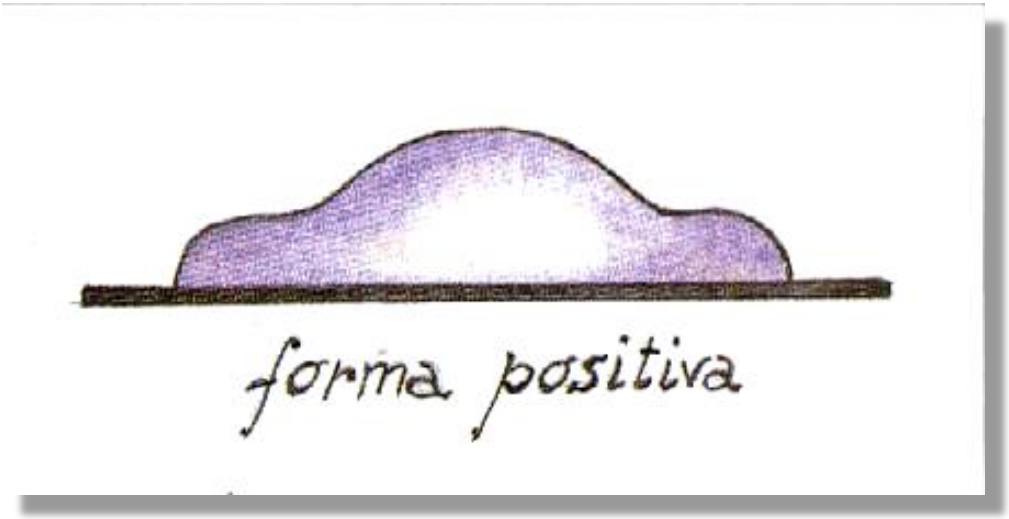
Jacopo Sansovino regalò un’opera in cartapesta a Pietro Aretino, che, a sua volta ne fece dono a Vittoria Farnese, la quale ne fu entusiasta.

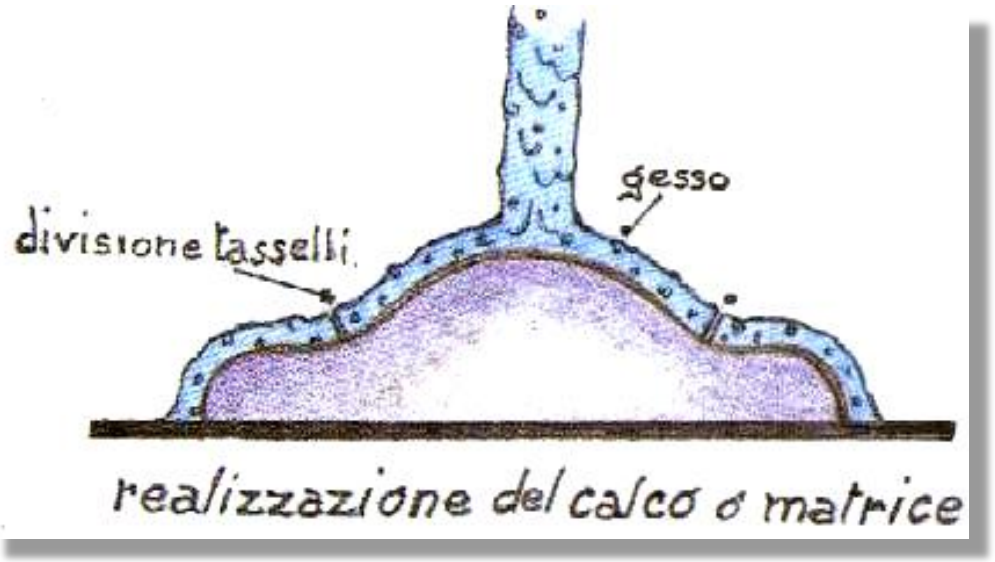
L'Aretino così ne informa l'autore in una lettera:*” Il gran quadro di basso rilievo e di marmorea durezza composto, per volerlo sollevare fino al cielo con la lode, basta dir che da la mano di messer Iacopo ci venga...L'Illustrissima Vittoria Farnese...mi scrive che né in Roma né altrove mai se n'è visto un sì bello”* (P. Aretino, *Lettere*).
La notazione “*di marmorea durezza composto*” è messa in risalto per elogiare la riuscita mimesi della cartapesta nel marmo.

Madonna tipo Pardelfell

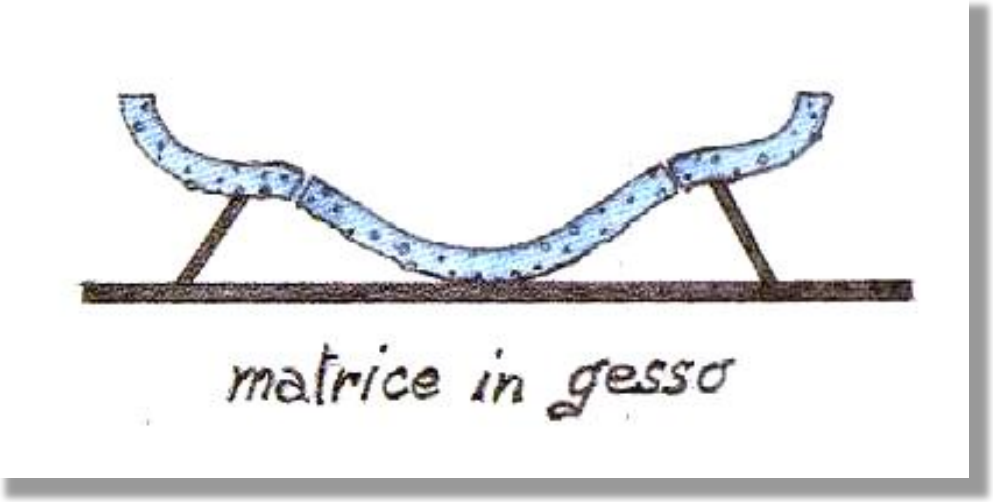
Madonna tipo Vittorio Veneto

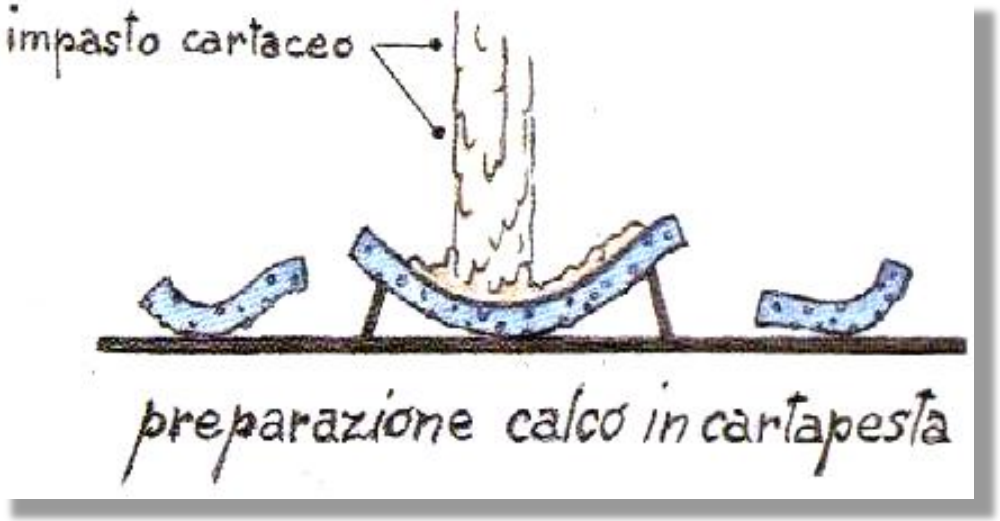
La Cartapesta



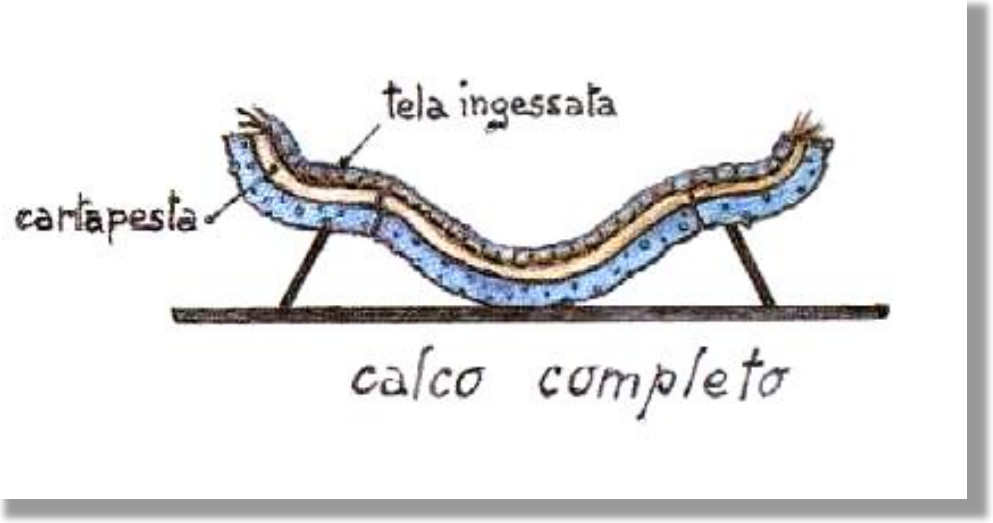


La Cartapesta

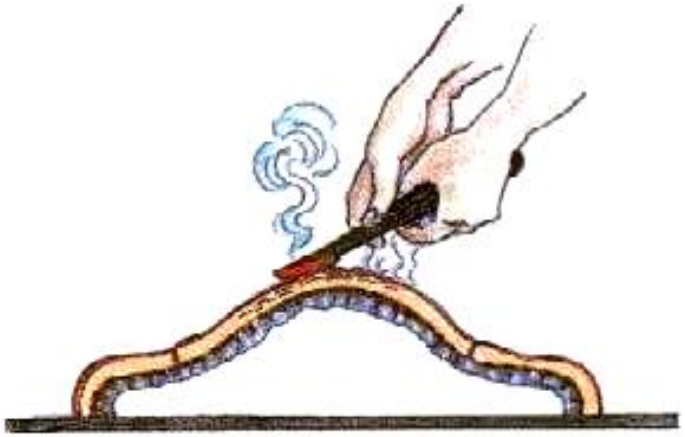




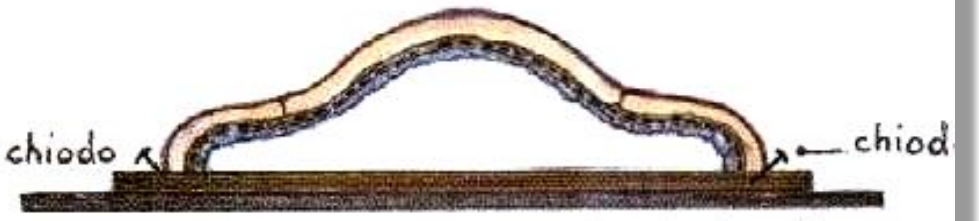
La Cartapesta



La Cartapesta

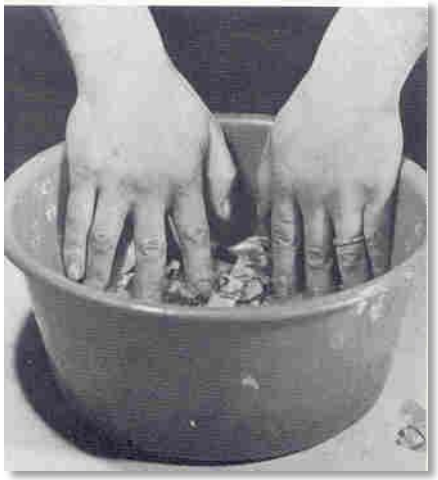


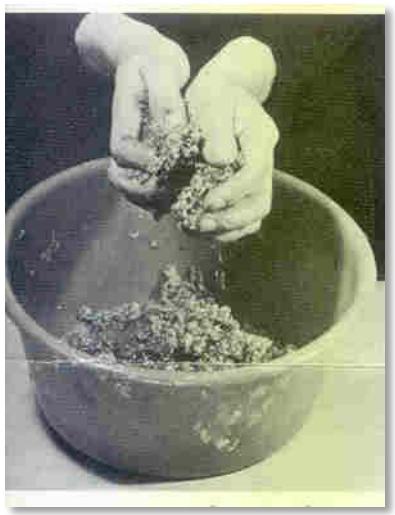
la fascheggiatura



ancoraggio alla tavola di fondo

La Cartapesta

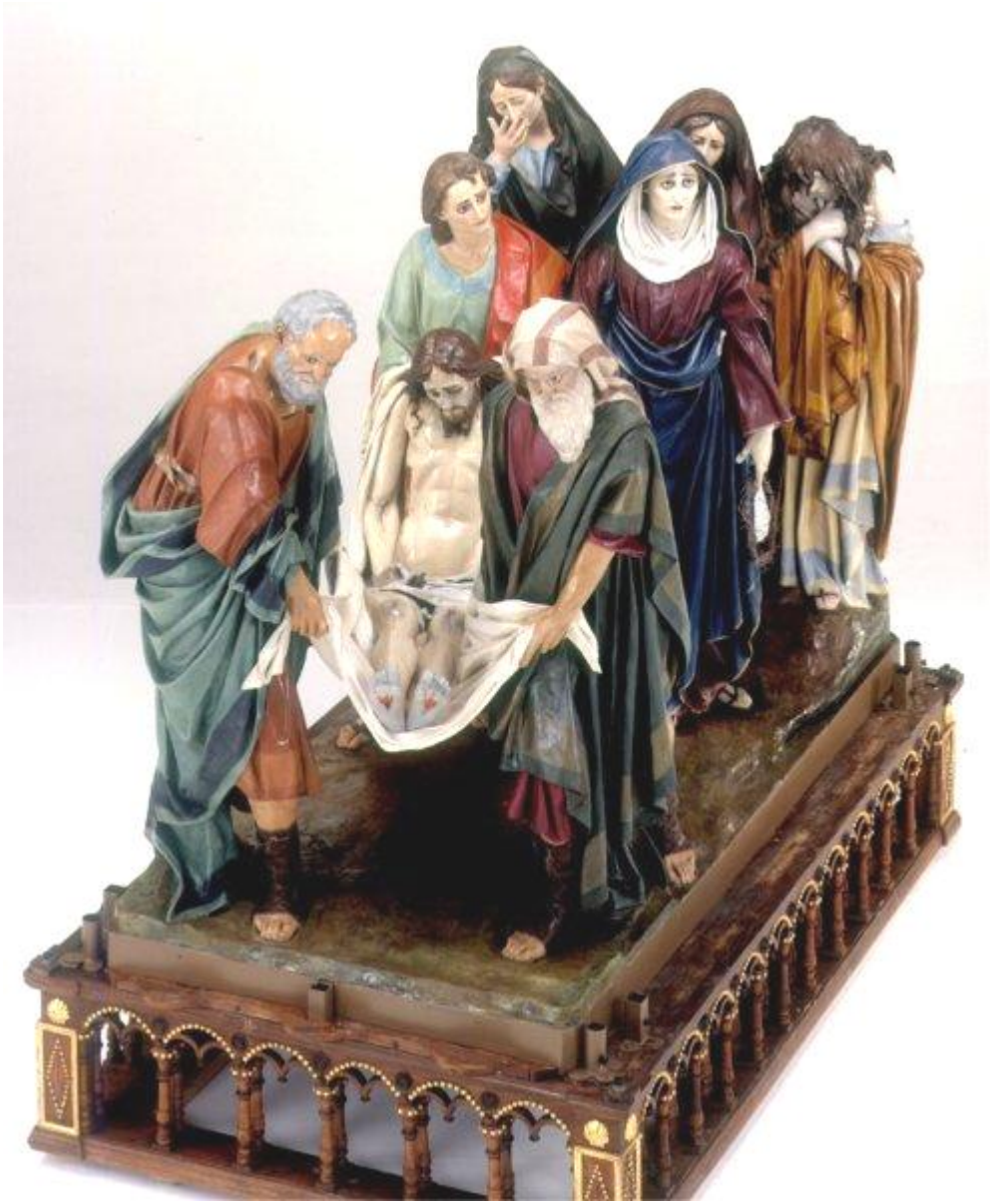


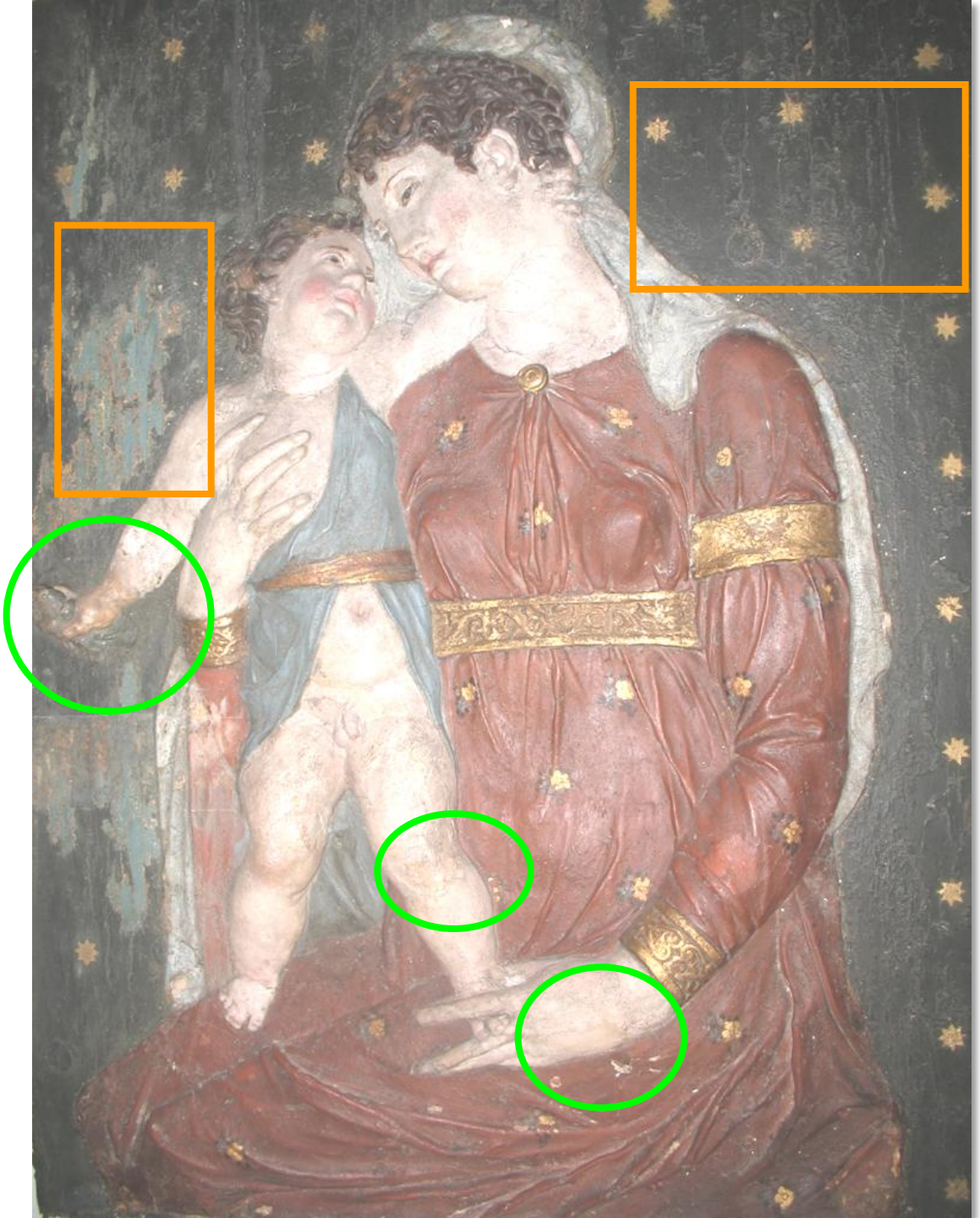


Ogni sorta di rottami di carta, tenuti per più giorni in macero in acqua chiara, poi benissimo pesti in mortaio, tanto che la macera carta sia ridotta quasi come un unguento. Con questa si fanno le maschere che si adoperano a Carnevale, e ogni sorta di figure, d'intero e non intero rilievo

F. Baldinucci, 1681

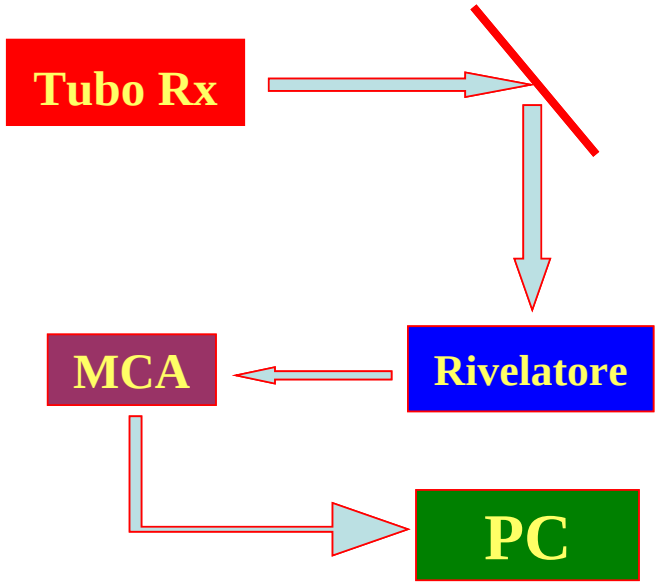
La Cartapesta leccese





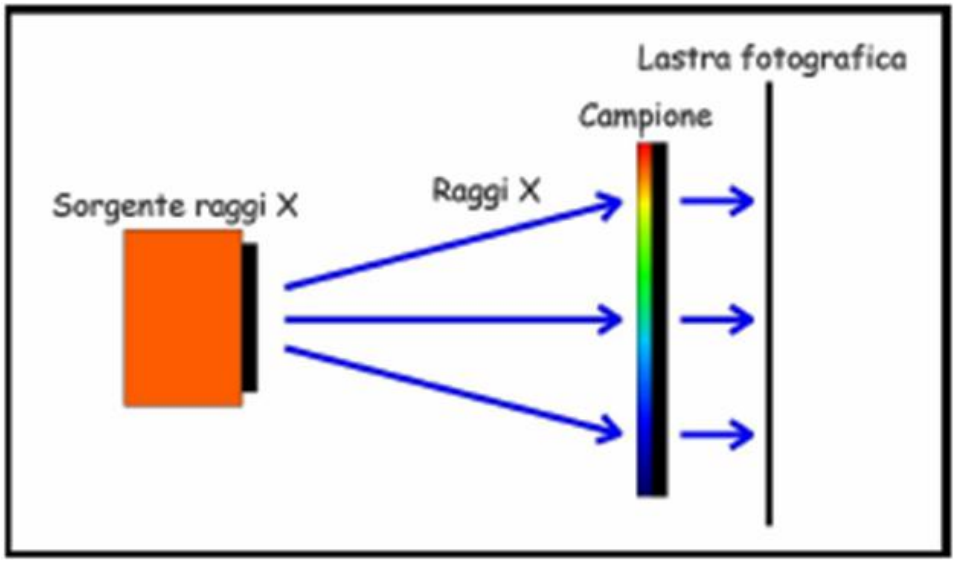
Fluorescenza EDXRF:

- Riconoscimento elementi chimici dei pigmenti usati dall'artista



Radiografia:

- Riconoscimento materiali diversi



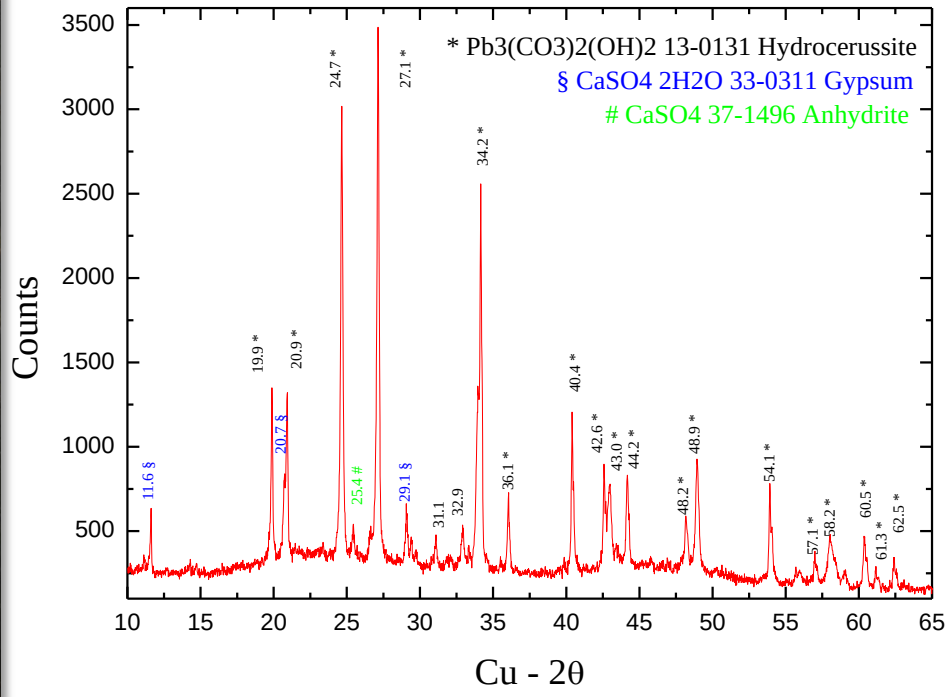
Risultati sperimentali

Sono state analizzate 43 regioni

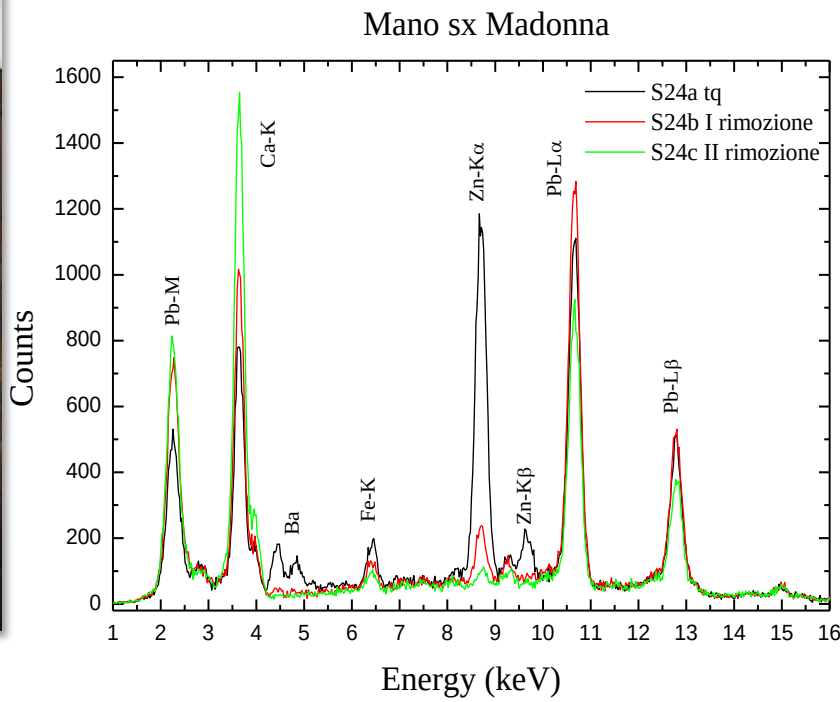
La presenza di Pb su tutte le regioni indagate fa supporre che l'artista abbia impiegato bianco di Biacca come imprimitura.

Le polveri rimosse durante le puliture sono state raccolte ed analizzate in diffrattometria a raggi X al fine di determinare i principali composti costituenti le polveri. Le misure hanno confermato la presenza di biacca, gesso e tracce di anidrite.

Polvere



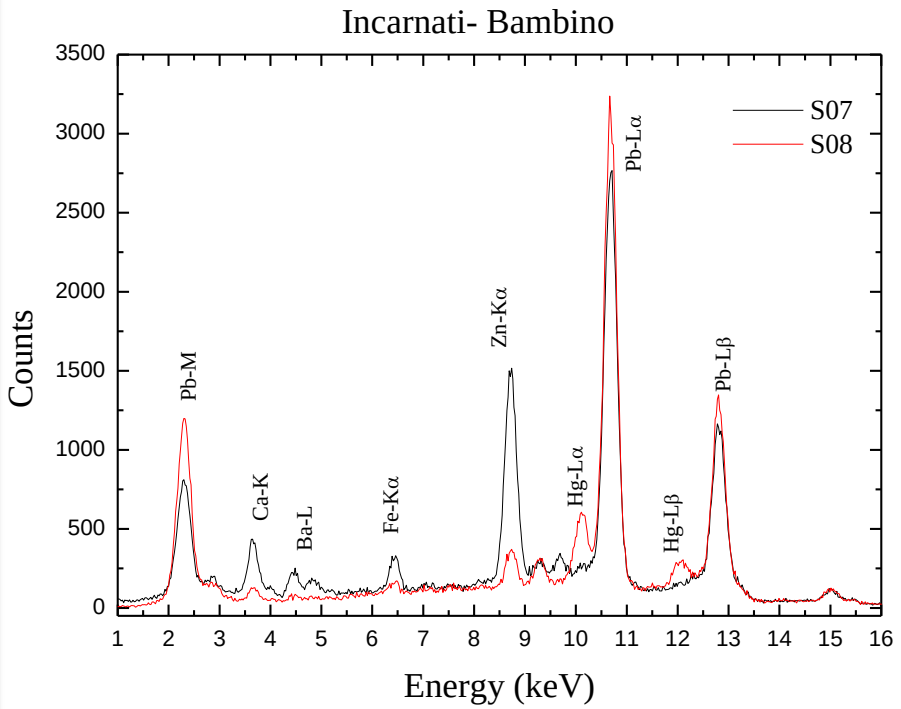
INCARNATI



	Ca	Ba	Fe	Zn	Pb
24a	II	III	Tr	II	I
24b	II	Tr	Tr	III	I
24c	I		Tr	Tr	II

LEGENDA
I: elemento maggioritario
II: elemento secondario
III: elemento minoritario
Tr: elemento in tracce

INCARNATI

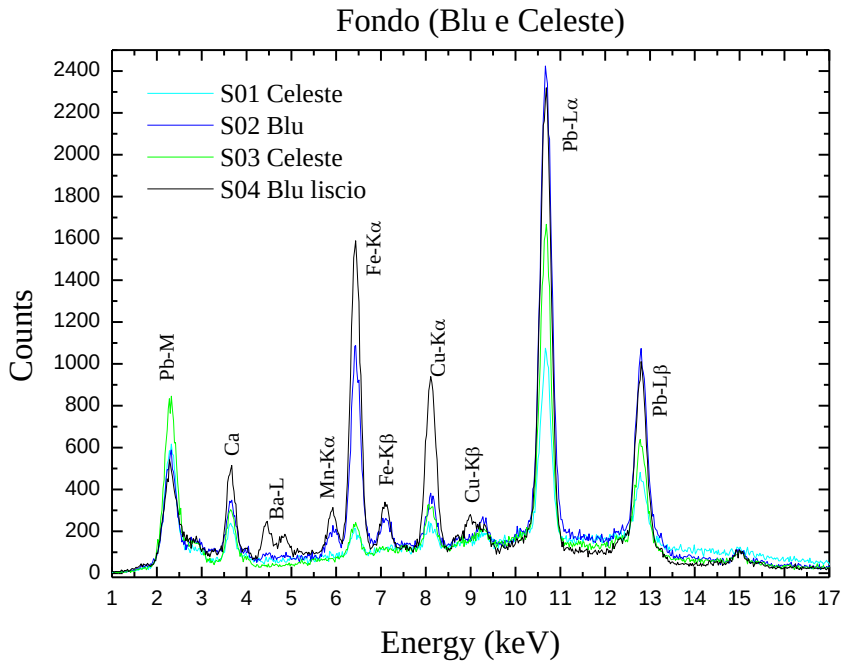


	Ca	Ba	Fe	Zn	Pb	Hg
07	III	Tr	Tr	II	I	
08				Tr	I	III

Sulla base delle evidenze sperimentali si è ipotizzato che l'artista abbia utilizzato, per gli incarnati, bianco di biacca e bianco San Giovanni ($CaCO_3$) mescolati con modeste quantità di terra rossa resa evidente dalla presenza di tracce di Fe o cinabro (HgS).

BLU-CELESTE

Il blu scuro utilizzato come sfondo è caratterizzato dalla presenza di Pb e Fe come elementi principali: il segnale del Pb è probabilmente dovuto all'imprimitura mentre il Fe potrebbe indicare la presenza di blu di prussia ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3\ nH_2O$).

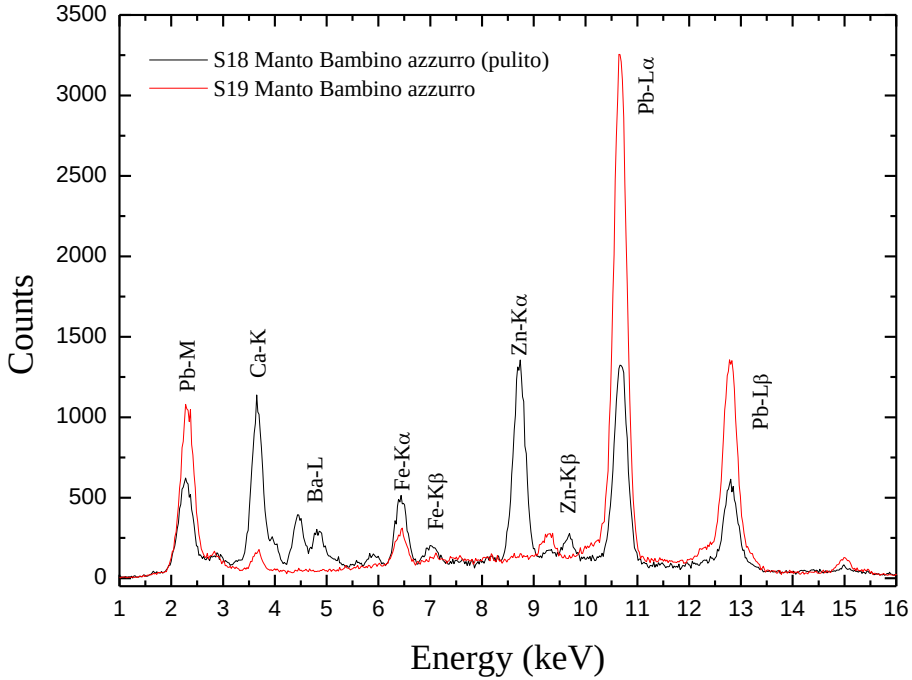


	Ca	Ba	Mn	Fe	Cu	Pb
01	III			Tr	Tr	I
02	III		Tr	II	III	I
03	III			Tr	III	I
04	II	III	III	II	II	I

Nella regione 4 è stato evidenziato Cu, Ba e Mn: la presenza di questi elementi, distribuiti non uniformemente, provano che lo sfondo ha subito, nel corso degli anni, diversi rifacimenti.

BLU-CELESTE

Il celeste del manto del Bambino manifesta la presenza di Pb (imprimitura) e Fe dovuto probabilmente alla presenza di blu di prussia.

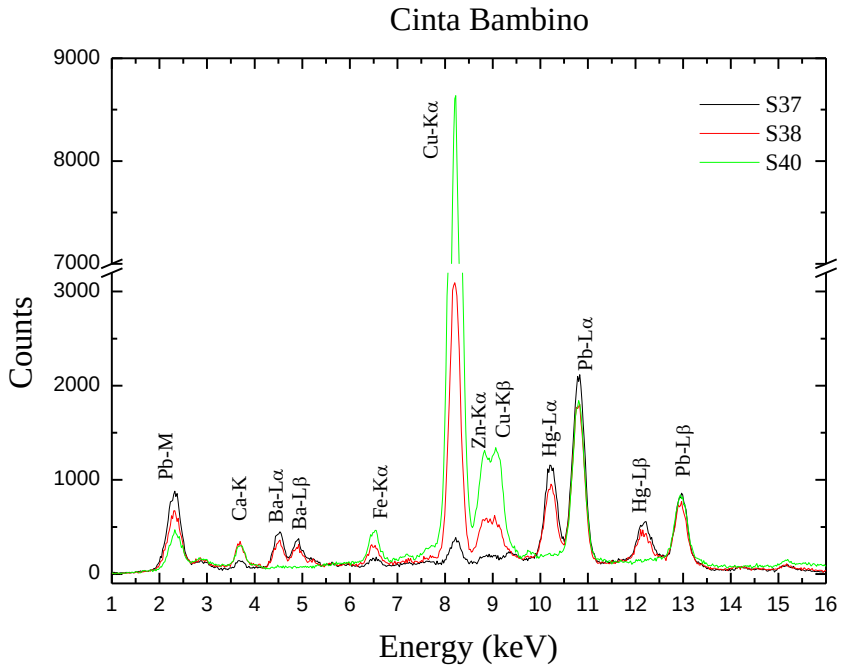


	Ca	Ba	Fe	Zn	Pb
18	II	III	III	I	II
19	Tr		Tr		I

Nella regione 18 sono evidenti i segnali di Zn, Ca e Ba: lo Zn può essere dovuto alla presenza di bianco di zinco (ZnO). Tale pigmento, utilizzato a partire dalla fine del 1700, conferma la presenza di pigmenti aggiunti durante interventi di restauro. Il Ba, presente insieme allo S, è dovuto alla presenza di barite ($BaSO_4$) utilizzata probabilmente come sbiancante.

GIALLI + SOSPETTO ORO

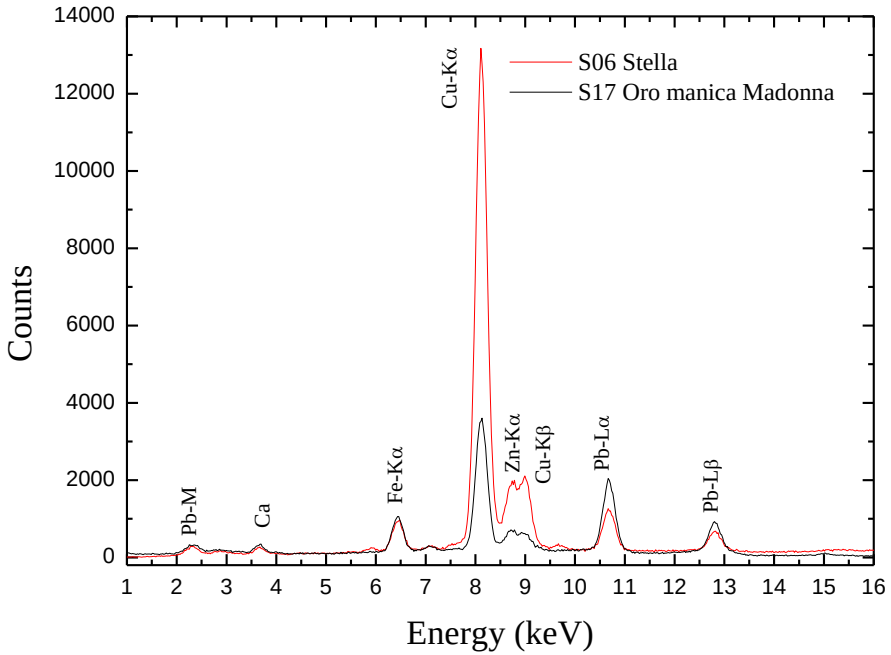
Le analisi hanno identificato come elementi principali Pb (imprimitura) e Fe: quest'ultimo può essere dovuto alla presenza di ocra gialla ($Fe(OH)_3$).



	Ca	Ba	Fe	Cu	Zn	Pb	Hg
37	Tr	III				I	II
38	Tr	III	Tr	I	III	II	II
40	Tr		III	I	II	II	

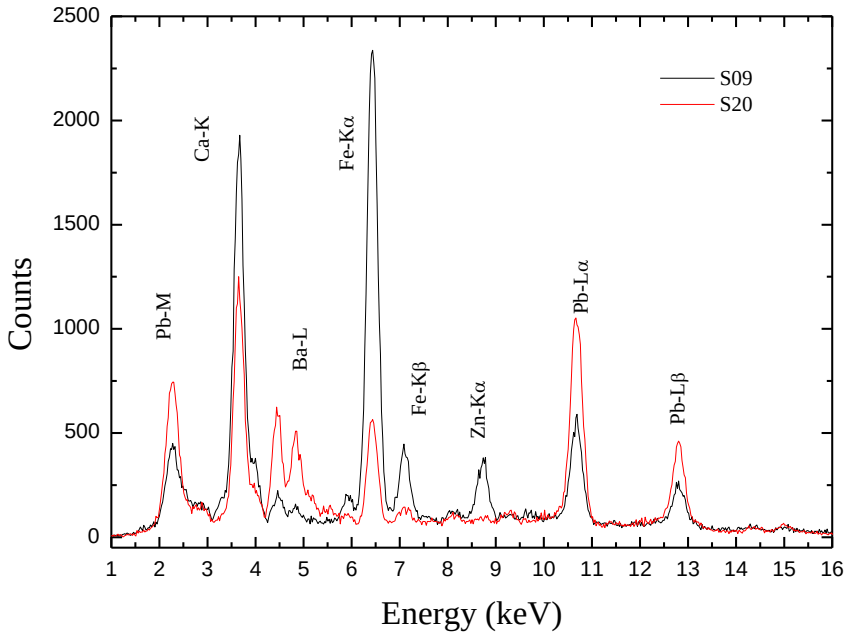
La cinta del Bambino evidenzia delle regioni di colore rosso (regioni 37 e 38) caratterizzati dalla presenza di Hg e S: si tratta probabilmente di cinabro (HgS). La regione 40 manifesta notevoli quantità di rame probabilmente dovuto alla presenza, nei pigmenti, di frammenti di lamine in rame utilizzati per ottenere il falso oro.

SOSPETTO ORO



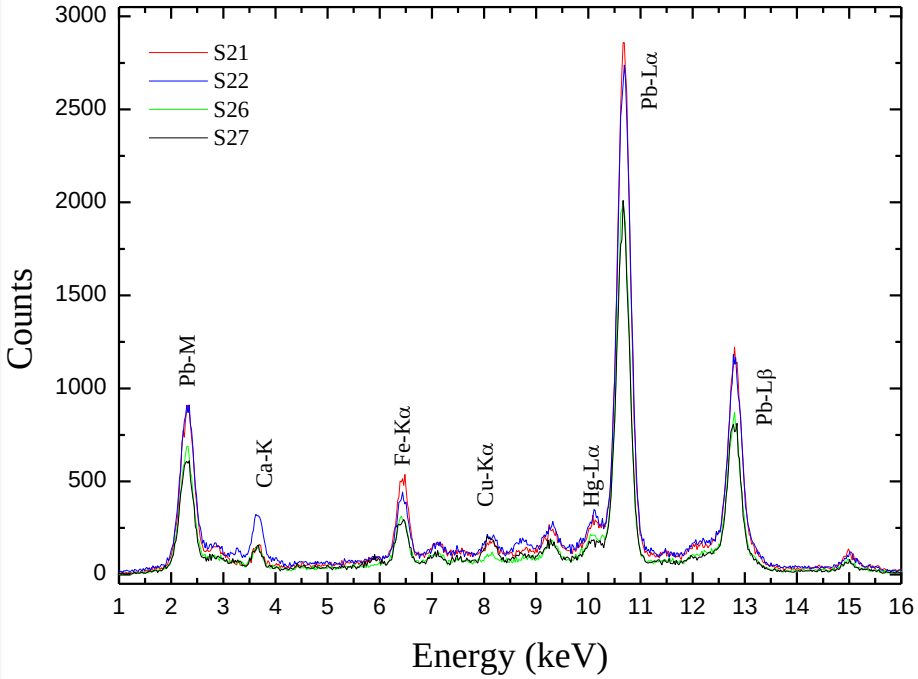
	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
06	Tr	III	I	III	III
17	Tr	III	I	Tr	III

BRUNI



	Ca	Ba	Fe	Pb	Zn
09	I	Tr	I	II	Tr
20	I	III	III	II	

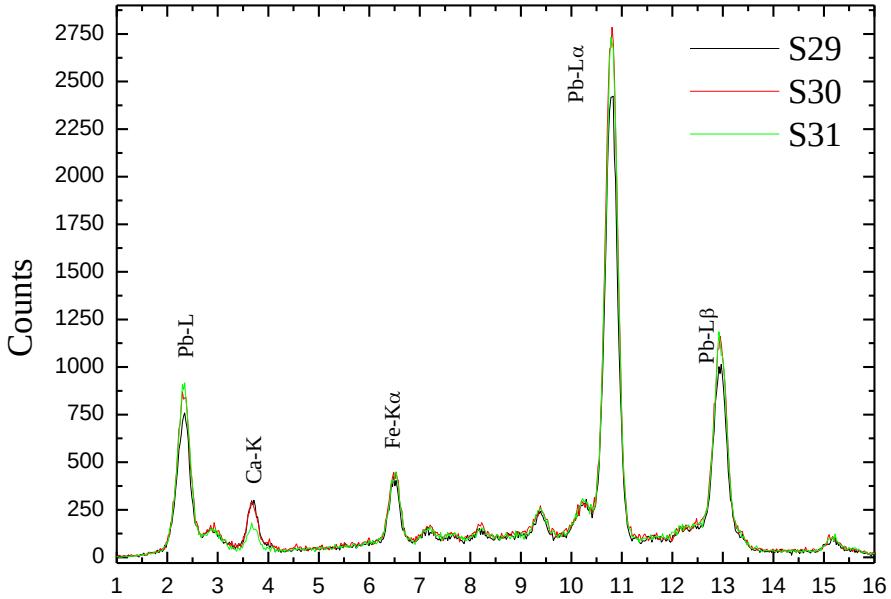
ROSSI



	Ca	Fe	Cu	Pb
21		III	Tr	I
22	III	III	Tr	I
26	Tr	III	Tr	I
27	Tr	III	Tr	I

ROSSI

Manto Madonna



	Ca	Fe	Cu	Pb
29	Tr	III	Tr	I
30	Tr	III	Tr	I
31	Tr	III	Tr	I

La presenza di segnali molto intensi di Pb fa ipotizzare che sia stato utilizzato del minio (Pb_3O_4) e non ocra rossa (Fe_2O_3) in quanro il Fe è presente soltanto in tracce.

La tavolozza del Sansovino

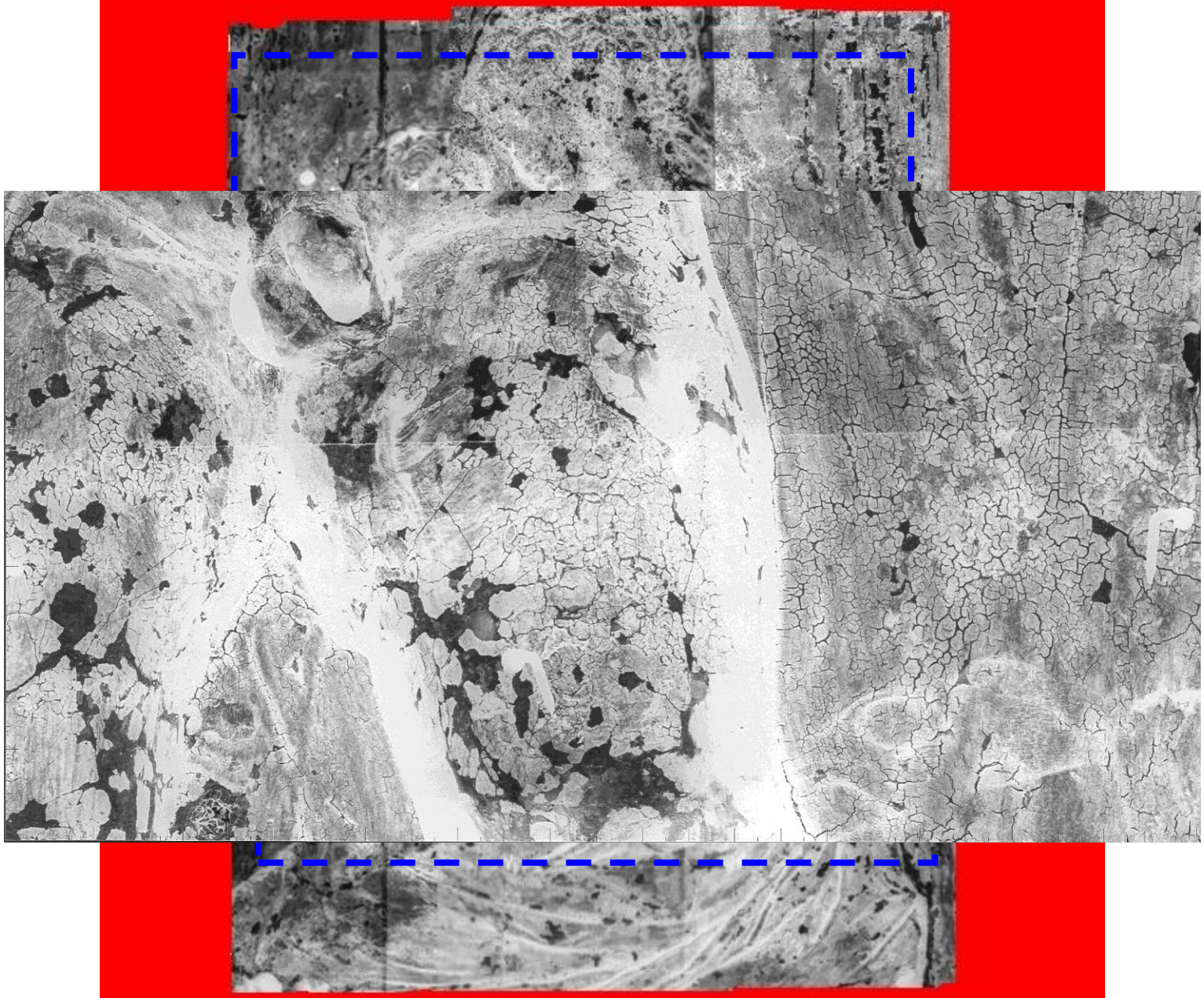
- *bianco di biacca* $2PbCO_3*Pb(OH)_2$
- *ocra rossa* Fe_2O_3
- *bianco di San Giovanni* $CaCO_3$
- *cinabro o vermiglione* HgS
- *azzurrite* $2CuCO_3*Cu(OH)_2$
- *ocra gialla* $Fe_2O_3*H_2O$
- *malachite* $CuCO_3*Cu(OH_2)$
- *minio* Pb_3O_4

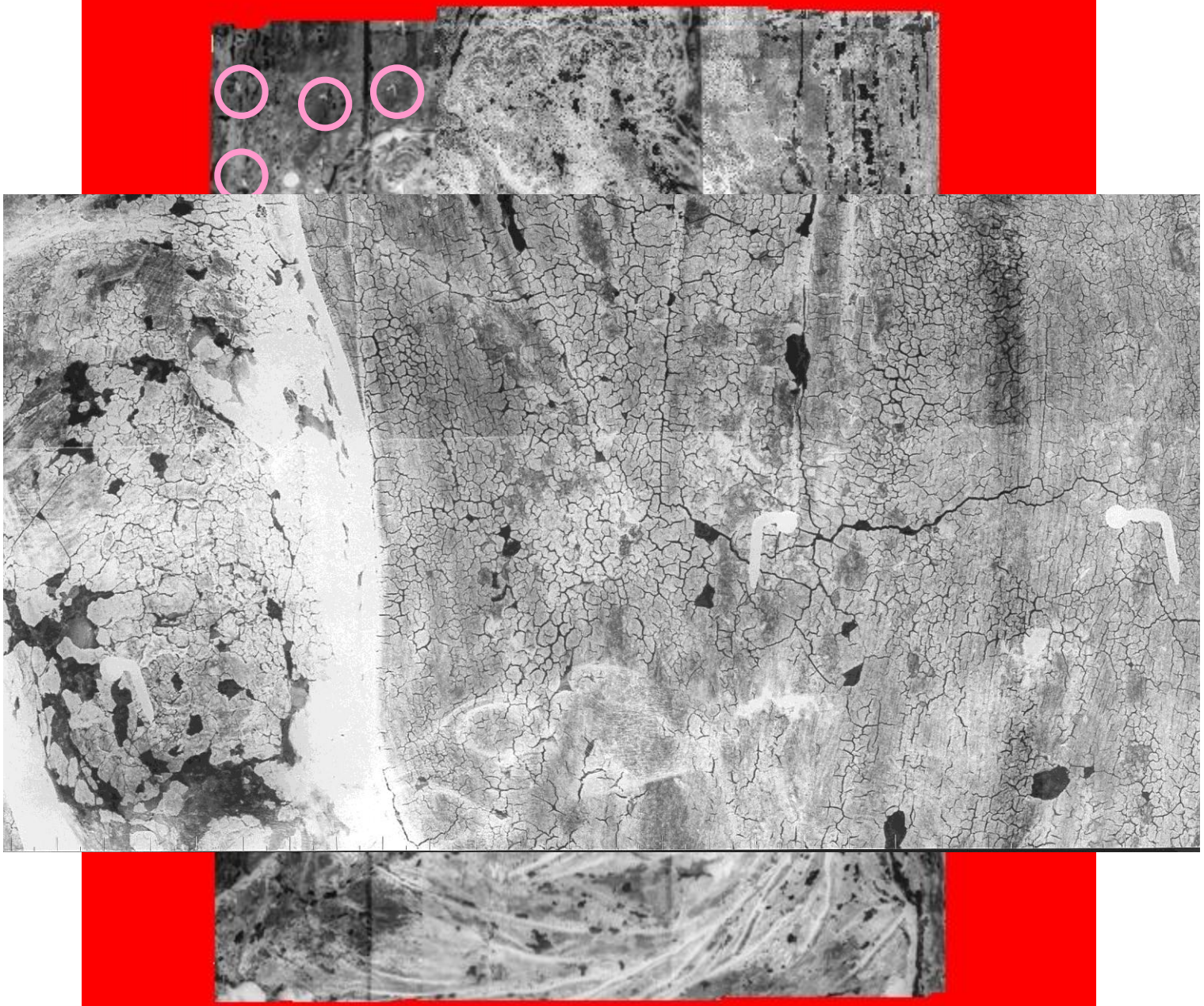
Pigmenti postumi

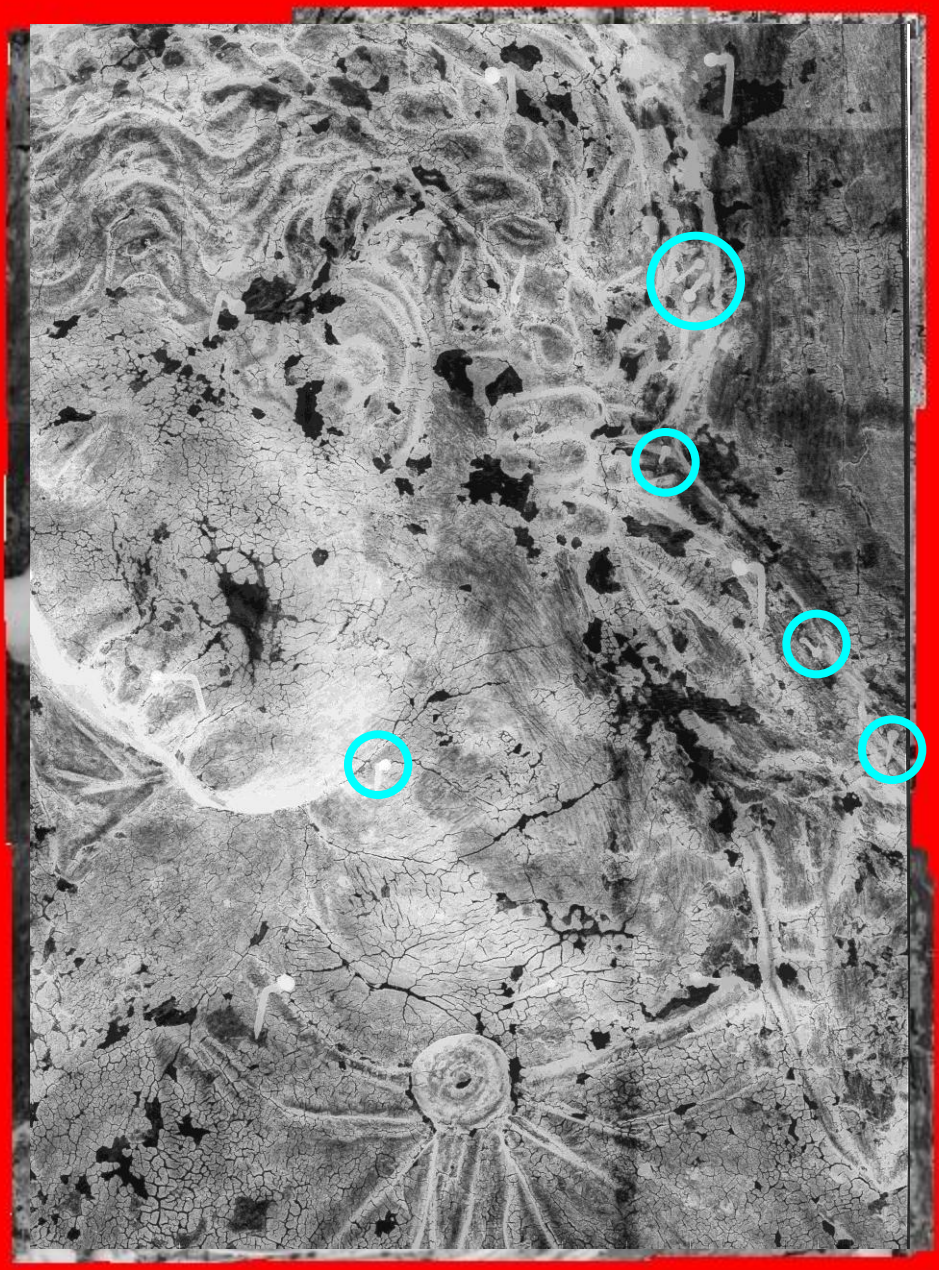
- *bianco di zinco* ZnO
- *bianco di bario* $BaSO_4$
- *blu di manganese* $BaMnO_4 + BaSO_4$
- *blu di Prussia* Fe4[Fe(CN)6]3

Indagini radiografiche

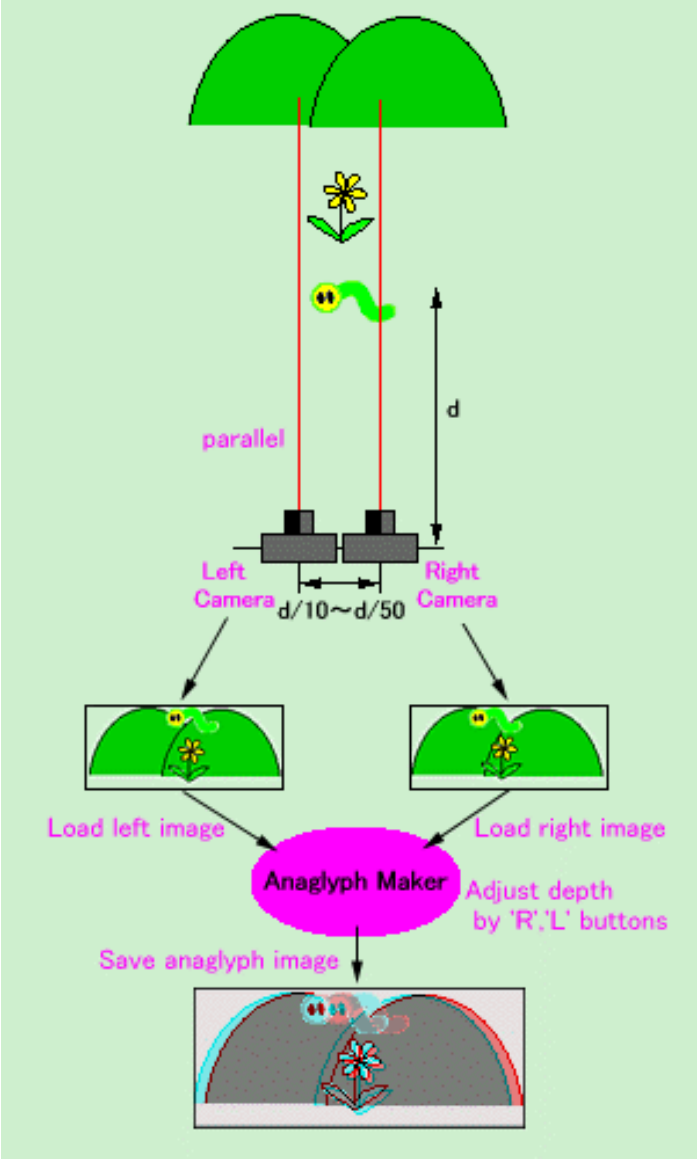
Ltsr 4971

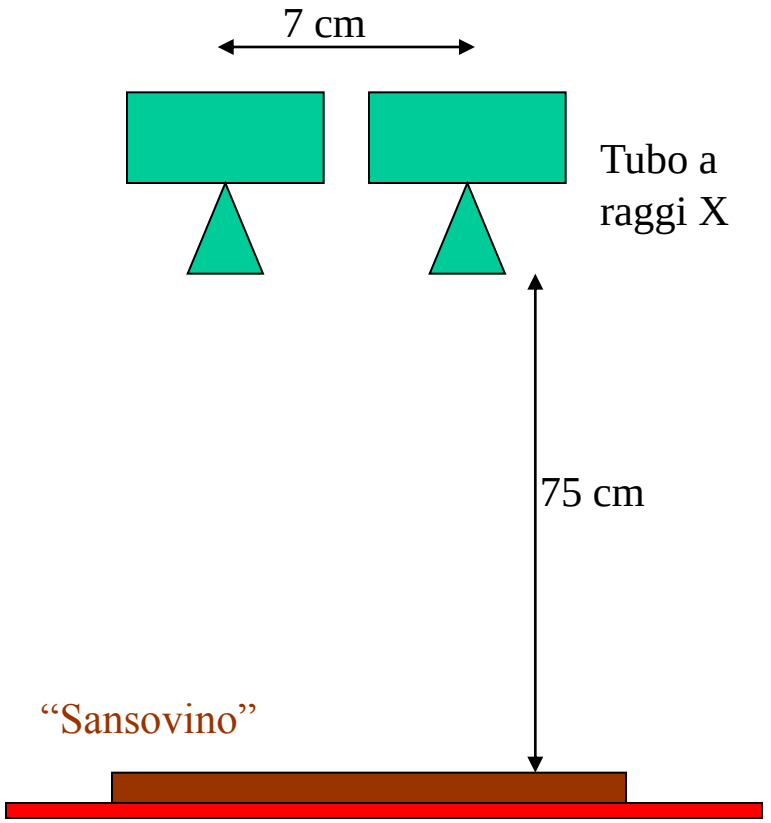




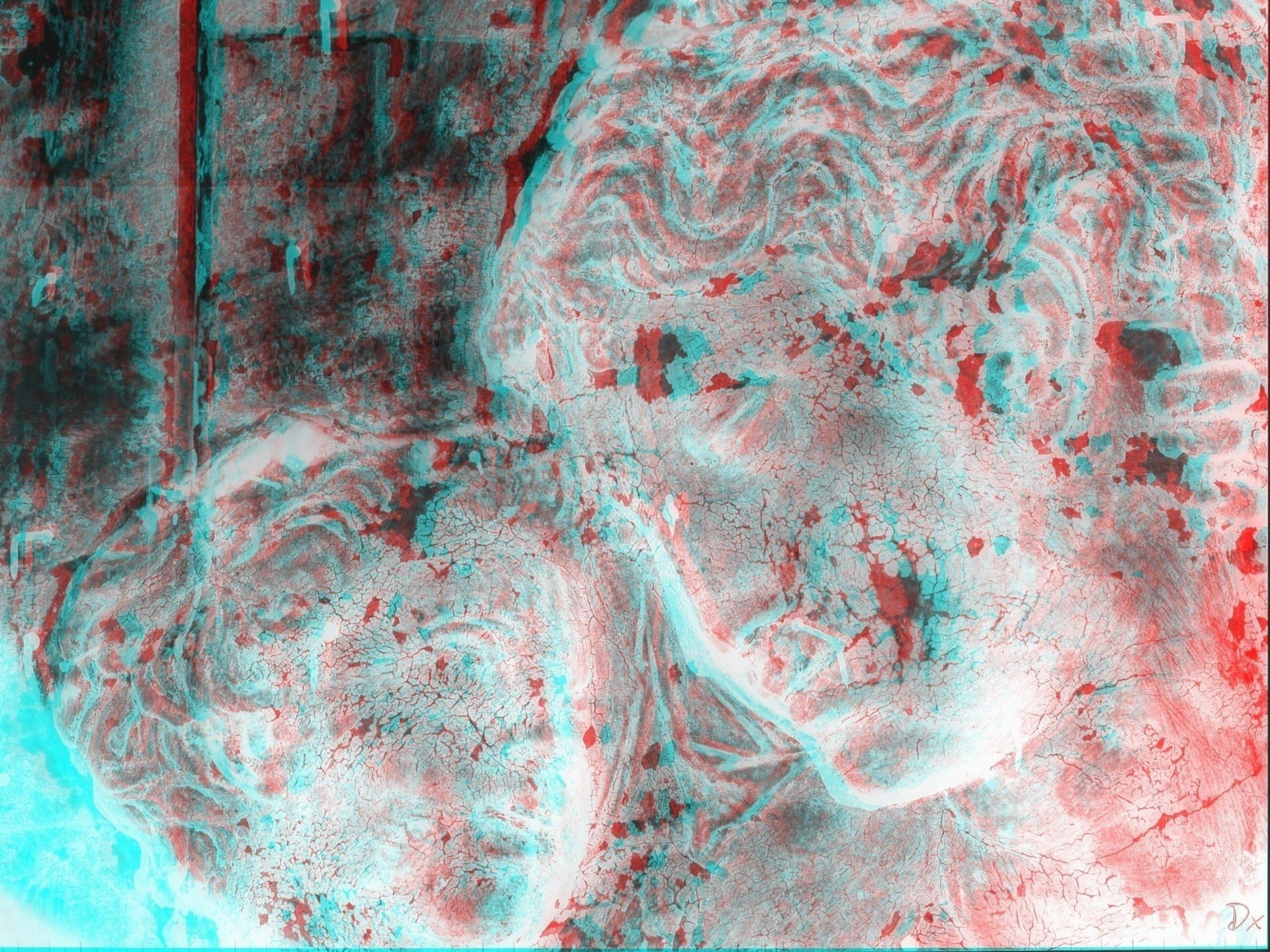


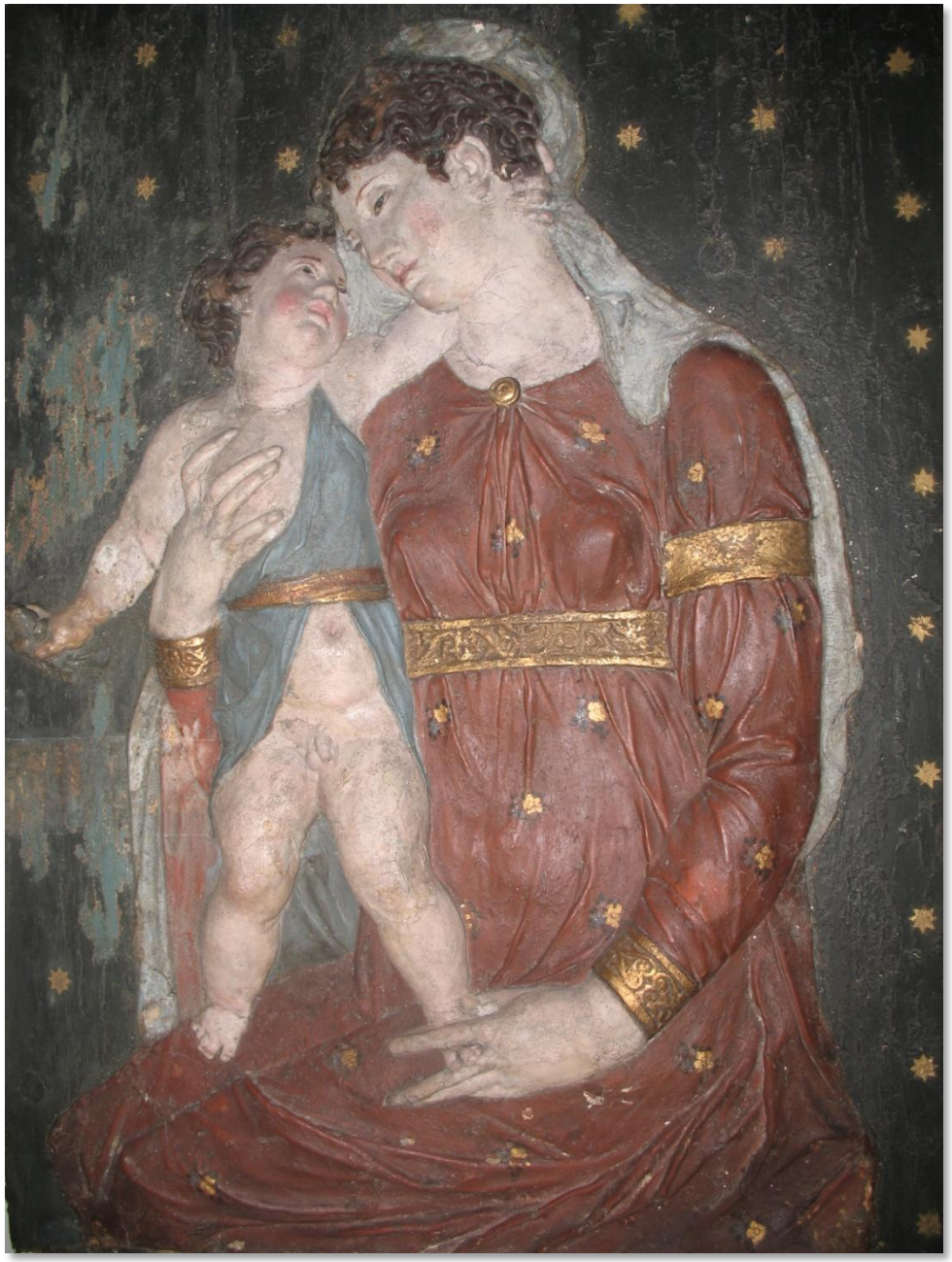
La realizzazione di immagini radiografiche 3d





Lastra radiografica





Studio delle patine del monumento dedicato a “Santo Oronzo”, Lecce, mediante fluorescenza a raggi X

- Il 20 novembre 1528 una delle colonne che segnavano a Brindisi la fine della Via Appia, crollò e i vari pezzi marmorei rimasero a terra per oltre un secolo.

- Nel 1657 la peste riprese a seminare morte nel regno di Napoli, ma fortunatamente non toccò la Terra d'Otranto. A Lecce si credette ci fosse stata un'intercessione di Sant'Oronzo, santo molto venerato nel capoluogo lupiense per la sua origine locale al quale il popolo volle erigere un monumento come simbolo di gratitudine, devozione e che tramandasse ai posteri la memoria del prodigio. A tal fine l'allora sindaco di Brindisi Carlo Stea, in un momento di esaltazione religiosa, avanzò la proposta di offrire i rocchi della colonna caduta. Il 2 novembre 1659, l'autorità di Viceré di Napoli ordinò l'invio a Lecce dei pezzi cascati della colonna.

- Nel 1681, all'architetto leccese ***Giuseppe Zimbalo,*** da inizio ai lavori utilizzando 7 di quei rocchi in marmo cipollino africano della colonna brindisina. Intervenendo pesantemente sia sui rocchi che furono rastremati che sul corrispettivo capitello romano. Si deve quindi all'architetto barocco **la costruzione della colonna** (complessivamente alta 11.75 m e con diametro massimo di 1.31m) **che si innalza su un enorme basamento parallelepipedo in pietra, animato da balaustri e statue, terminante con il ricco capitello corinzio** su cui elevare la statua del santo.

- Nel 1684 giunse a Lecce la statua in rame di S. Oronzo realizzata a Venezia e fu collocata sulla colonna (1686): si trattava di un *manufatto in foglie di rame modellato poste su una armatura di legno, raffigurante il santo in abiti vescovili nell'atto di benedire la città*.

- Il 26 agosto 1737, ultimo giorno delle feste dei Protettori, un razzo, che per strana combinazione andò a conficcarsi sotto il braccio della statua, la incendiò facendola cadere e nell'impatto rimase intatta la sola testa. Per cui il sindaco Pasquale Consiglio provvide ad ordinare e inviare il nuovo modello della statua, realizzato dall'architetto barocco ***Mauro Manieri***, a Venezia.

- Il 30 luglio 1739 fu consegnata ai leccesi la nuova statua. **Questa nuova statua in rame rispetto alla precedente risultò più alta di 3 palmi (complessivamente è alta 5.15 m).**

❖Tra il 1935 e 1938 la colonna, inizialmente posta al centro della piazza, viene spostata e collocata nell'attuale posizione. In questa fase viene aggiunto, in cima alla colonna, un ulteriore capitello in cemento armato.

❖Nel 1940 la statua fu conservata nel Duomo, fu restaurata e furono realizzate le cerchiature dei rocchi delle colonne e fu realizzato un nuovo basamento.

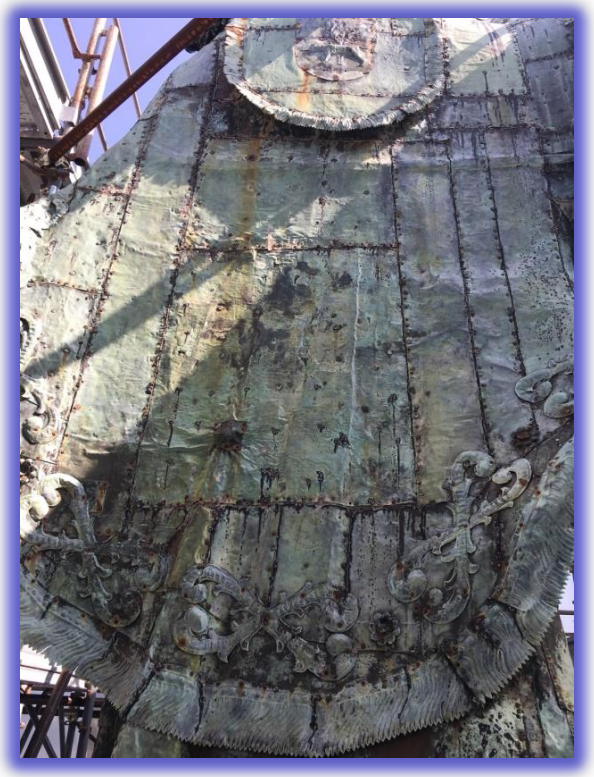
❖Nel 1945 la statua è stata riposizionata ed infine tra il 1983 e il 1987 la statua ha subito un intervento di restauro.

La statua poggiava direttamente sull'antico capitello della colonna progettato da Zimbalo nella collocazione originaria

A differenza del capitello originale, non si tratta di un blocco scolpito, ma di una realizzazione in calcestruzzo armato, cava all'interno, e che quindi scarica il peso sui bordi esterni del capitello sottostante

Sul capitello viene realizzato un vero e proprio "secondo capitello", usualmente ma impropriamente definito "pulvino"

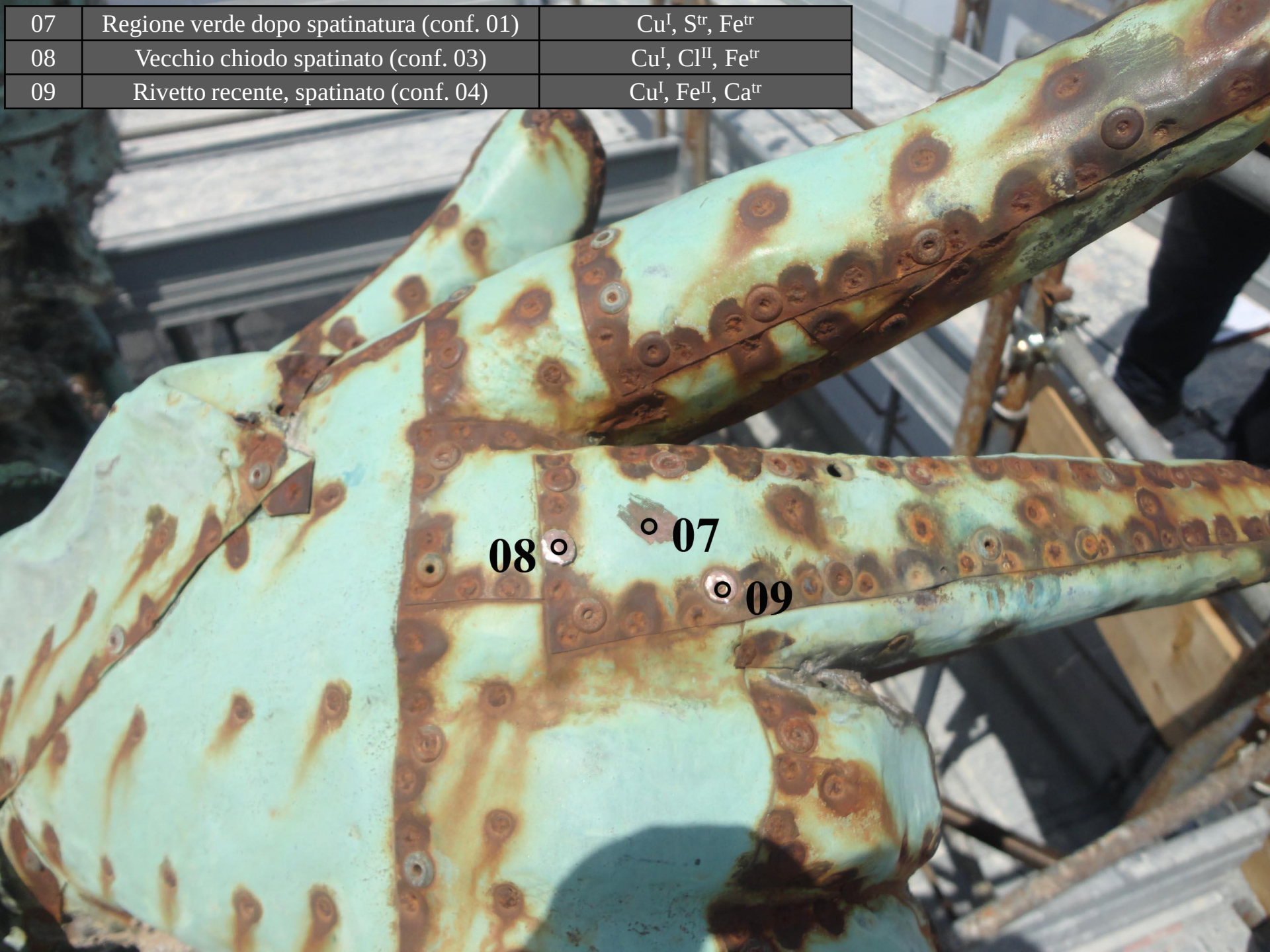
A differenza del sentire comune, la statua del Santo non è realizzata mediante una fusione di bronzo ma ha una struttura portante realizzata in legno ed è rivestita da una moltitudine di sottili lamiere di rame che sono state appositamente sagomate e originariamente fissate tramite chiodi di rame alla struttura lignea



...potrebbe essere vista come una reinterpretazione della prestigiosa tradizione leccese dell'arte della cartapesta

01	Lamina Verde, esposta a dilavamento	Cu^{I}, S^{II}, Fe^{tr}, Pb^{tr}
02	Lamina Rossa, esposta a dilavamento	Fe^{I}, Cu^{I}, S^{III}, Pb^{tr}
03	Chiodo originale, verde, esposto a dilavamento	Cu^{I}, Cl^{I}, Fe^{tr}
04	Rivetto recente, rosso, esposto a dilavamento	Cu^{I}, Fe^{II}, Cl^{III}, Ca^{tr}
05	Ribattino vecchio, rosso, esposto a dilavamento	Fe^{I}, Cu^{II}, Pb^{tr}, Ca^{tr}
06	Colatura rossa, rosso, esposta a dilavamento	Cu^{I}, S^{tr}, Fe^{tr}

07	Regione verde dopo spatinatura (conf. 01)	Cu^{I}, S^{tr}, Fe^{tr}
08	Vecchio chiodo spatinato (conf. 03)	Cu^{I}, Cl^{II}, Fe^{tr}
09	Rivetto recente, spatinato (conf. 04)	Cu^{I}, Fe^{II}, Ca^{tr}

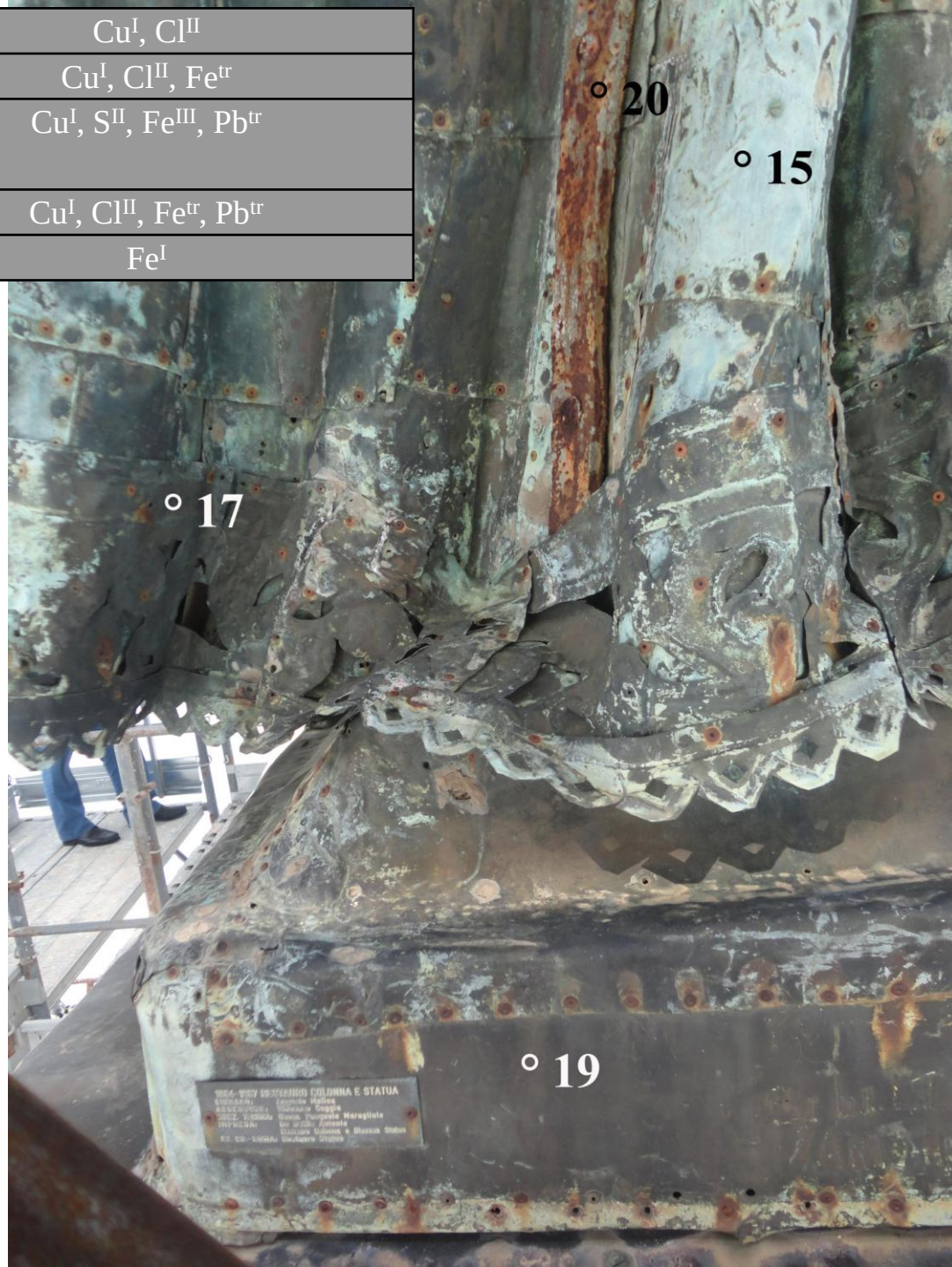


10	Regione rossa esposta a dilavamento	Cu^{I}, Fe^{III}

11	Braccio dx, regione nera, non dilavata	Cu^{I}, Cl^{I}, Fe^{tr}, Pb^{tr}
12	Braccio dx, colatura, non dilavata	Cu^{I}, S^{III}, Cl^{II}, Fe^{III}, Pb^{III}

13	Regione nera sotto mantello, non dilavata	Cu^{I}, Cl^{I}, Fe^{tr}, Pb^{III}

15	Fianco dx, regione verde, piana	Cu^{I}, Cl^{II}
17	Fianco dx, regione nera non dilavata	Cu^{I}, Cl^{II}, Fe^{tr}
18	Fianco dx, regione verde con colatura rossastra	Cu^{I}, S^{II}, Fe^{III}, Pb^{tr}
19	Fianco dx, nero alla base	Cu^{I}, Cl^{II}, Fe^{tr}, Pb^{tr}
20	Fianco dx, Asta in ferro	Fe^{I}



16	Fianco dx, regione nera non dilavata	Cu^{I}, Cl^{II}, Fe^{tr}, Pb^{tr}
17	Fianco dx, regione nera non dilavata	Cu^{I}, Cl^{II}, Fe^{tr}
18	Fianco dx, regione verde con colatura rossastra	Cu^{I}, S^{II}, Fe^{III}, Pb^{tr}

Elemento	Simbolo	Energia (keV)
Zolfo	S	2.3
Cloro	Cl	2.6
Argon	Ar	2.9
Calcio	Ca	3.7 - 4.0
Titanio	Ti	4.5 - 4.9
Cromo	Cr	5.4 - 6.0
Manganese	Mn	5.9 - 6.5
Ferro	Fe	6.4 - 7.0
Cobalto	Co	6.9 - 7.6
Nichel	Ni	7.5 - 8.3
Rame	Cu	8.0 - 8.9
Zinco	Zn	8.6 - 9.6
Arsenico	As	10.5 - 11.7
Mercurio	Hg	10.0 - 11.8
Piombo	Pb	2.4 - 10.5 - 12.6
Argento	Ag	2.9 - 22.2
Stagno	Sn	3.4 - 3.7 - 25.3
Oro	Au	9.7 - 11.4

Righe di emissione di alcuni elementi