



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA  
DIPARTIMENTO DI CHIMICA GENERALE  
Viale T. Taramelli 12  
27100 Pavia Italia

# Analisi per Attivazione Neutronica Strumentale dei Pigmenti prelevati dall'Affresco di Sant'Agata al Monte.

Sandro MELONI  
Massimo ODDONE

Pavia novembre 1994

---

tel. 0382 507 325 (Segreteria)  
tel. 0382 507 337,-334

Fax 0382 528544

## **Introduzione**

I colori minerali possono essere naturali o artificiali.

Fra i primi sono da annoverarsi alcune sostanze bianche, e le terre colorate formate da materie terrose o argillose in cui la presenza di certi composti di metalli di transizione (specialmente di ferro) e talora carbonio libero impartisce determinate colorazioni.

Fra i colori artificiali sono soprattutto importanti e numerosi quelli formati da composti metallici definiti (ossidi, idrati, sali) o da miscugli di 2 o più composti, o da carbonio solo od associato ad altre sostanze. Sono inoltre da ricordare i colori metallici le lacche, formate da materie coloranti organiche fissate sopra sostanze diverse.

### **Colori Bianchi**

Le sostanze minerali che principalmente si usano come colori bianchi sono:

- il carbonato basico di Piombo o Biacca  $2\text{PbCO}_3 \text{ Pb(OH)}_2$
- il solfato di Piombo naturale Anglesite o artificiale  $\text{PbSO}_4$
- l'ossido di zinco o bianco di Zinco  $\text{ZnO}$
- il solfuro di Zinco,  $\text{ZnS}$  misto a solfato di Bario  $\text{BaSO}_4$  (Litopone)
- l'ossido di Titanio o bianco di Titanio  $\text{TiO}_2$
- il solfato di Bario artificiale Bianco fisso  $\text{BaSO}_4$  o naturale Baritina
- il carbonato di Calcio o Creta  $\text{CaCO}_3$  naturale o artificiale
- il solfato di Calcio o gesso  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  naturale o artificiale.

### **Colori Rossi e Gialli**

Come colori rossi o gialli si adoperano principalmente

- i cromati di Pb,  $\text{PbCrO}_4$  o crocoite (Giallo, Aranciato e Rosso di cromo)
- i cromati di Zinco,  $\text{ZnCrO}_4$  (Giallo di zinco)
- diversi prodotti a base di ossidi di Ferro, idrati (Gialli) o anidri (Rossi)
- sia naturali (Ocre gialle e rosse)

che artificiali

- Giallo di Marte, Minio di ferro, Rosso inglese
- Solfuro di mercurio  $\text{HgS}$  (Cinabro, Vermiglione)
- l'ossido rosso di piombo (Minio)
- l'ossisolfuro di antimonio (Cinabro di antimonio)
- il solfuro di Cadmio  $\text{CdS}$  (Giallo cadmio)
- l'antimoniato basico di piombo Giallo di Napoli

### **Colori azzurri e verdi**

Le sostanze minerali che servono come colori azzurri o verdi sono principalmente:

- L'Oltremare, composto principalmente da un silicato di Alluminio e Sodio e di solfuro di Sodio
- il Ferrocianuro ferrico, Azzurro o Blu di Prussia
- il Ferro cianuro ferroso, Azzurro o Blu di Turnbull
- i carbonati basici di Rame, Verde e Azzurro di montagna
- l'idrato di Rame (Verde e Azzurro di Brema)
- l'arsenito di Rame, associato ad acetato di Rame, Verde Schweinfurt oppure solo, Verde di Scheele

gli idrati di Cromo, Verde di Cromo o Verde Guigned  
i fosfati basici di Cromo, Verde Arnaudon e altri  
l'alluminato di Cobalto, Azzurro di Cobalto  
l'ossido di Zinco combinato con l'ossido di Cobalto, o zincato di Cobalto,  
Verde cobalto o di zinco  
la Terra Verde, il cui colore è dovuto alla presenza di silicato ferroso.

Si usano poi dei Verdi misti, formati dalla miscela di azzurro e giallo; fra questi i principali, Verdi di Cromo misti constano di azzurro di Prussia misto a Giallo cromo o Cinabro Verde o ad altri cromati.

Meno comunemente si usano come colori altri composti di Rame come lo stannato, Verde di Gentele; l'ossicloruro, Verde di Brunswich; il solfato basico, Verde di Casselmann; l'acetato basico, Verde-Rame, il metaborato, Verde di Bolley; il silicato di Cobalto e Potassio, Smaltino, lo stannato di Cobalto, Ceruleo; il fosfato e l'arseniato di Cobalto, Violetti di Cobalto; il manganato di Bario, Verde di Manganese e il fosfato di Manganese, Violetto di Manganese.

### **Colori Neri a base di carbone**

I neri a base di carbonio sono principalmente:

il Nero Fumo, che a seconda delle materie prime da cui si è ottenuto e del modo di preparazione si distingue in Nero di resina, di catrame, Nero di lampada, Nero di acetilene, Nero di gas, Nero schisto, ottenuto dai schisti bituminosi; il Nero lignite e di torba; i Neri vegetali, che prendono nomi diversi secondo le materie prime da cui provengono, come Nero di carbone, di vite, di pesca o di noccioli, di sughero, di fusaggine; i Neri di animale, fra cui il principale è il nero d'ossa, ed altri, sono il Nero d'avorio, di corno, ecc.

### **Lacche**

Sono colori formati da una materia colorante organica fissata sopra una sostanza (base o substrato) generalmente minerale, talora anche organica (tannino, caseina ed altre..

La materia colorante può essere un colore organico artificiale, ovvero un colorante vegetale (estratti da legni o di altre parti di piante tintorie) od animale (cocciniglia); si fanno anche lacche con miscele di più materie coloranti.

La base inorganica è nei casi più comuni un'ossido idrato metallico (di Alluminio, di Stagno, di Cromo, di Stagno meno comunemente di Ferro, di Rame, di Zinco, di Piombo, di Antimonio, e talvolta di acido tungstico o complessi di tungsto-fosfomolibdici), al quale il colorante può essere unito per una vera combinazione chimica. In altre lacche la base è una sostanza inerte ( solfato di Bario, Allumina e silice precipitata, creta, gesso, caolino, ecc.) alla quale la materia colorante è fissata per semplice assorbimento meccanico.

### **Campionamento**

I campioni di pigmento sono stati prelevati con un bisturi su le varie parti dell'affresco, ad eccezione della tempra che è stata prelevata sul legno. I pigmenti prelevati sono riportati in tabella 1 con il relativo peso di campione:

**Tabella 1 - Pigmenti prelevati sull’Affresco**

<b>Pigmento</b>	<b>peso (g)</b>
Tempra	0,0165
Rosso	0,0178
Strato preparatore	0.0061
Verde	0,0049
Blu	0,0414
Bianco	0,0137
Giallo	0.0056
Nero	0.0320

### **Analisi per attivazione neutronica**

I campioni per l'analisi sono stati preparati macinando finemente tutto il campione a disposizione e inserendolo in fiale di quarzo, dopo averlo pesato.

Come materiale di riferimento si usò una soluzione nitrica di tutti gli elementi determinati nel presente rapporto, preparandola usando dei sali puri, aliquote di questa soluzione sono state prelevate e sono state fatte adsorbire su polvere di silice purissima.

Aliquote note del materiale di riferimento sono state chiuse in fiale di quarzo e sottoposte ad irraggiamento con i campioni.

### ***Irraggiamento e decadimento***

Gli irraggiamenti sono stati effettuati nel reattore TRIGA MARK II del L.E.N.A. dell'Università di Pavia. L'irraggiamento durò 24 ore ad un flusso neutronico termico di  $1 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Al termine dell'irraggiamento i campioni ed il materiale di riferimento sono stati lasciati decadere per 12 ore e prima di essere sottoposti a spettrometria gamma diretta.

### ***Misura della radioattività indotta***

L'attività  $\gamma$  è stata misurata con un cristallo Ge iperpuro ad elevata risoluzione, collegato ad un multicanale ADCAM 100 (Ortec EG&G) e ad un personal computer.

I conteggi sono stati ripetuti dopo 1,6, 12, 24 e 48 giorni dalla fine dell'irraggiamento, per la durata di 7200 secondi

I tempi di decadimento, di conteggio e l'energia gamma utilizzata sono stati scelti in modo tale da ridurre al minimo le interferenze.

I dati ottenuti degli elementi determinati nei campioni sono riportati nelle Tabelle 2 e 3.

**Tabella 2 - Contenuto di elementi ( $\mu\text{g/g}$ ) determinati nei pigmenti**

Pigmento	Tempra	Rosso	Strat. Prep.	Verde
La	8.07 $\pm$ 0.08	3.03 $\pm$ 0.76	5.5 $\pm$ 0.9	7.3 $\pm$ 0.1
Ce	n.r.	1.46 $\pm$ 2.06	12.07 $\pm$ 0.06	17.3 $\pm$ 0.4
Nd	n.r.	17.92 $\pm$ 0.02	28.6 $\pm$ 0.9	n.r.
Sm	n.r.	0.605 $\pm$ 0.079	1.2 $\pm$ 0.1	3.5 $\pm$ 0.3
Eu	n.r.	0.198 $\pm$ 0.003	0.47 $\pm$ 0.02	2.24 $\pm$ 0.12
Gd	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Tb	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Ho	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Tm	n.r.	1.11 $\pm$ 0.01	2.5 $\pm$ 0.7	4.7 $\pm$ 0.1
Yb	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Lu	n.r.	0.16 $\pm$ 0.04	0.18 $\pm$ 0.04	0.44 $\pm$ 0.01
Na%	0.136 $\pm$ 0.04	0.161 $\pm$ 0.031	0.306 $\pm$ 0.011	0.253 $\pm$ 0.045
K	1162 $\pm$ 35	3065 $\pm$ 66	6123 $\pm$ 523	5169 $\pm$ 46
Sc	3.6 $\pm$ 2.0	0.8 $\pm$ 0.1	1.8 $\pm$ 0.2	1.9 $\pm$ 0.2
Ca%	38.8 $\pm$ 0.15	14.3 $\pm$ 1.9	15.7 $\pm$ 2.5	18.7 $\pm$ 0.6
Cr	n.r.	11.1 $\pm$ 0.1	10.9 $\pm$ 0.1	n.r.
Fe%	1.89 $\pm$ 0.01	0.78 $\pm$ 0.01	1.21 $\pm$ 0.03	1.10 $\pm$ 0.01
Co	n.r.	1.4 $\pm$ 0.1	3.4 $\pm$ 0.4	23.6 $\pm$ 0.6
Ni	243 $\pm$ 29	n.r.	n.r.	n.r.
Zn	654 $\pm$ 25	n.r.	n.r.	192 $\pm$ 6
As	337 $\pm$ 8	7.4 $\pm$ 0.1	6.7 $\pm$ 0.4	106 $\pm$ 8
Se (ng/g)	n.r.	n.r.	54.0 $\pm$ 1.1	n.r.
Rb	n.r.	9.2 $\pm$ 0.1	n.r.	623 $\pm$ 10
Zr	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Mo	n.r.	133 $\pm$ 12	389 $\pm$ 17	n.r.
Sb	(21.2 $\pm$ 0.7) %	18.1 $\pm$ 0.1	13.01 $\pm$ 0.01	(1.3 $\pm$ 0.2) %
Cs	n.r.	n.r.	1.31 $\pm$ 0.05	3.31 $\pm$ 0.02
Ba	n.r.	345 $\pm$ 23	48 $\pm$ 7	n.r.
Hf	n.r.	n.r.	n.r.	1.2 $\pm$ 0.4
Ta	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Th	n.r.	2.1 $\pm$ 0.6	0.88 $\pm$ 0.01	n.r.

n.r. = non rivelato.

### Commento sulla composizione chimica dei pigmenti

Dalla composizione chimica si può dire che si tratta di strato preparatore e di coloranti di natura minerale, come messo in evidenza dalle abbondanze di Ca, Fe, K e Na. In alcuni casi i composti del Ca potrebbero svolgere anche funzioni leganti.

**Tabella 3 - Contenuto di elementi ( $\mu\text{g/g}$ ) determinati nei pigmenti**

Pigmento	Blu	Bianco	Giallo	Nero
La	7.4 $\pm$ 0.5	2.03 $\pm$ 0.03	5.17 $\pm$ 0.51	5.03 $\pm$ 0.46
Ce	17.4 $\pm$ 1.7	3.72 $\pm$ 0.06	10.2 $\pm$ 0.2	9.5 $\pm$ 1.3
Nd	8.9 $\pm$ 0.1	16.3 $\pm$ 0.3	n.r.	4.10 $\pm$ 0.06
Sm	2.11 $\pm$ 0.01	0.38 $\pm$ 0.07	1.06 $\pm$ 0.1	1.10 $\pm$ 0.01
Eu	0.57 $\pm$ 0.02	0.18 $\pm$ 0.03	0.40 $\pm$ 0.05	0.29 $\pm$ 0.04
Gd	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Tb	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Ho	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Tm	0.56 $\pm$ 0.01	1.15 $\pm$ 0.14	2.77 $\pm$ 0.72	0.58 $\pm$ 0.01
Yb	2.06 $\pm$ 0.02	n.r.	n.r.	0.54 $\pm$ 0.05
Lu	0.26 $\pm$ 0.02	0.067 $\pm$ 0.011	0.150 $\pm$ 0.006	0.107 $\pm$ 0.012
Na%	0.328 $\pm$ 5.7	0.199 $\pm$ 0.016	0.321 $\pm$ 0.042	0.451 $\pm$ 0.083
K	5569 $\pm$ 2	1516 $\pm$ 50	2625 $\pm$ 52	5783 $\pm$ 50
Sc	3.39 $\pm$ 0.05	0.40 $\pm$ 0.06	1.04 $\pm$ 0.25	2.19 $\pm$ 0.11
Ca%	11.0 $\pm$ 0.6	18.1 $\pm$ 0.1	20.3 $\pm$ 1.2	19.01 $\pm$ 0.06
Cr	71.7 $\pm$ 1.9	6.6 $\pm$ 0.4	17.2 $\pm$ 0.6	11.6 $\pm$ 0.4
Fe%	0.653 $\pm$ 0.014	0.226 $\pm$ 0.008	3.758 $\pm$ 0.218	0.716 $\pm$ 0.051
Co	7.5 $\pm$ 1.7	9.9 $\pm$ 0.1	n.r.	6.3 $\pm$ 0.3
Ni	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Zn	157 $\pm$ 4	n.r.	638 $\pm$ 15	53.9 $\pm$ 0.8
As	7.3 $\pm$ 0.2	9.8 $\pm$ 1.1	226 $\pm$ 12	32.1 $\pm$ 1.0
Se( $\text{ng/g}$ )	1.5 $\pm$ 0.1	n.r.	n.r.	n.r.
Rb	25.0 $\pm$ 0.3	14.5 $\pm$ 0.4	n.r.	24.1 $\pm$ 0.5
Zr	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Mo	n.r.	499 $\pm$ 11	19.2 $\pm$ 0.6	0.26 $\pm$ 0.06
Sb	3.3 $\pm$ 0.1	18.3 $\pm$ 0.4	22.7 $\pm$ 0.1	17.6 $\pm$ 0.3
Cs	0.95 $\pm$ 0.05	0.60 $\pm$ 0.05	1.41 $\pm$ 0.07	0.79 $\pm$ 0.01
Ba	108 $\pm$ 2	79 $\pm$ 4	138 $\pm$ 3	202 $\pm$ 9
Hf	1.70 $\pm$ 0.09	0.91 $\pm$ 0.06	n.r.	0.35 $\pm$ 0.07
Ta	0.17 $\pm$ 0.01	n.r.	n.r.	n.r.
Th	3.02 $\pm$ 0.92	0.47 $\pm$ 0.01	n.r.	1.5 $\pm$ 0.4

n.r. = non rivelato.

Nella tempra le abbondanze relativamente alte di Sb, Ni, Zn, As e Sb potrebbero essere indicatrici dell'utilizzo dei relativi solfuri.

Il rosso è caratterizzato da una accentuata presenza di Mo e Ba.

Nello strato preparatore emerge la presenza di Mo e, caso particolare tra i materiali analizzati, di Se.

Il verde si distingue per il valore più elevato del tenore di Co e per alti valori delle concentrazioni di Sb, Zn, As e Rb, quest'ultimo presente nella sua massima concentrazione. Anche in questo caso è ipotizzabile l'impiego di solfuri.

Il blu è caratterizzato dal valore più elevato dell'abbondanza del Cr e dalla presenza dello Zn. Possibile anche in questo caso l'impiego di solfuri.

Nel bianco emerge la presenza di Mo.

Nel giallo si può ancora ipotizzare l'impiego di solfuri a causa di una elevata abbondanza di Zn e As e di una accentuata presenza di Fe.

Nel nero non emerge alcun elemento in particolare. E' quindi possibile l'impiego di varie forme di carbone.

Le ipotesi avanzate nel concludere la presente indagine necessitano una verifica mediante analisi mineralogica.

### **Il contenuto di Bario nello strato preparatore come indice della manifattura dell'affresco**

Confrontando il contenuto di elementi in traccia determinati nello strato preparatore con quelli riportati in letteratura, determinati su biacche prelevate da quadri dipinti da pittori appartenenti a epoche diverse ed in alcune biacche moderne, (F.J. Miller, E.V. Sayre and B. Keisch Isotopic Methods of Examination and Authentication in Art and Archaeology Isotopes Information Center, Oak Ridge National Laboratory, 1970; R.J. Gettens and G.L. Stout Painting Materials, New York, Dover Publ., 1966; H. Kühn in Reallexikon zur Deutschen Kunstgeschichte Bd. 1. München, Keyserische Verlagsbuch-handl, 1981; St.J. Fleming Authenticity in Art: The Scientific Detection of Forgery. London - Bristol: Institute of Physics, 1976) è possibile dire se è un falso.

I dati trovati in letteratura sono riportati nelle tabelle 4 e 5. Si può notare che se si considera l'intervallo della concentrazione di Ba nei dipinti tra 1500 ed l'inizio del 1900 si vede che l'intervallo è di <10 ppm a 400 ppm, mentre nelle biacche moderne varia 2400 a 2700 ppm.

Se si considera solo il valore della concentrazione del Ba nello strato preparatore e lo si confronta con quello di letteratura si può dire che l'Affresco di Sant'Agata al Monte è sicuramente attribuibile ad un periodo antecedente all'epoca moderna (Ba 48 ppm).

**Tabella 4 - Elementi in tracce ( $\mu\text{g/g}$ ) determinati su dipinti di epoche diverse**

<b>Autore</b>	<b>Anno</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ag</b>	<b>Sb</b>
M. Pacher	1462	60	110	<50	90	5.6	6.6
	1430	11	437	23	23	<3	2.2
M. van Raymerswaele	1500	nd	nd	nd	25	18	63
J.S. van Hemessen	1500	8.5	21	<20	<2	74	204
V. Tiziano	1515/1520	10	304	<20	<2	6.5	6.3
		nd	nd	nd	<20	<10	4.7
		61	54	<30	60	<3	15
		10	102	<50	<20	<10	8
		nd	8	<20	<20	<10	5.6
Tintoretto	1570	nd	94	<25	<2	1.2	9.7
		82	58	<20	2.3	2.8	7.0
		60	302	18	<1	3.1	41
		15	40	<10	<1	4.2	66
		11	324	<10	<1	3.5	42
	1580	95	90	<20	<1	3.5	23
		15	165	<20	8.1	2.3	17
		16	404	<10	<1	3.0	41
		15	200	<20	<1	5.5	41
A. Janssen	1600	16	105	<50	71	35	68
		4.3	136	<30	<5	51	195
		41	81	<30	<2	76	228
P.P. Rubens	1600	<1	5	<20	<5	42	32
		nd	45	33	9.2	13	103
		nd	72	25	10	88	149
		12	95	20	2.1	45	55
		8.3	59	32	<1	91	148
		4.1	21	23	78	28	183
		9	86	<10	<1	103	149
		nd	96	<30	<3	49	105
		2.2	13	<10	<1	8.1	90
N. Poussin	1628/1631	nd	43	176	<10	<20	6.5
J. Vermeer	1650	nd	nd	nd	<5	8	132
		nd	nd	nd	<1	13	88
		nd	nd	nd	<1	27	111
J Antolinas	1698	nd	132	<10	<5	37	5.2
C. Caelo	1700	nd	206	<50	<20	<10	2.5
Tiepolo	1735	nd	72	<20	<10	4.3	8.0
	1753	nd	15	<10	<2	<2	191
Ignoto	1820	1	20	19	<1	3.4	695



**Tabella 5 - Elementi in tracce ( $\mu\text{g/g}$ ) determinati nelle biacche moderne**

	Anno	Mn	Cu	Ba	Cr	Ag	Sb
Biacca di prova	1950	1.5	91	2700	0.71	0.21	87
		1.0	72	2900	0.81	0.24	89
		1.7	86	2600	0.76	0.26	87
Biacca di prova	1960	1.3	0.71	2500	0.86	0.24	91
		1.2	0.73	2400	0.87	0.25	89
		1.6	0.76	2410	0.82	0.27	91
		1.7	0.72	2510	0.84	0.21	94
		1.4	0.74	2500	0.71	0.26	95
		1.7	0.75	2500	0.79	0.27	95
		1.9	0.73	2505	0.71	0.26	97
		1.1	0.71	2601	0.74	0.26	95