



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

FLORE

Repository istituzionale dell'Università degli Studi di Firenze

Il restauro dell'Adorazione dei Magi di Leonardo La riscoperta di un capolavoro

Questa è la Versione finale referata (Post print/Accepted manuscript) della seguente pubblicazione:

Original Citation:

Il restauro dell'Adorazione dei Magi di Leonardo La riscoperta di un capolavoro / lisa castelli, caroline czelusniak, lorenzo giuntini, pier andrea mandò, anna mazzinghi, lara palla, chiara ruberto, francesco taccetti. - STAMPA. - (2017), pp. 1-326.

Availability:

This version is available at: 2158/1121217 since: 2018-03-27T13:52:22Z

Publisher:

edifir

Terms of use:

Open Access

La pubblicazione è resa disponibile sotto le norme e i termini della licenza di deposito, secondo quanto stabilito dalla Policy per l'accesso aperto dell'Università degli Studi di Firenze (<https://www.sba.unifi.it/upload/policy-oa-2016-1.pdf>)

Publisher copyright claim:

(Article begins on next page)



Il restauro dell'*Adorazione dei Magi* di Leonardo
La riscoperta di un capolavoro

a cura di Marco Ciatti e Cecilia Frosinini



Analisi in Fluorescenza X a scansione

Lisa Castelli, Caroline Czelusniak, Lorenzo Giuntini, Pier Andrea Mandò,
Anna Mazzinghi, Lara Palla, Chiara Ruberto, Francesco Taccetti

La fluorescenza a raggi X (XRF, X-Ray Fluorescence) è una metodologia di analisi elementale molto utilizzata nell'ambito dei Beni Culturali. Essa si basa sulla proprietà degli elementi di emettere una radiazione X caratteristica (da qui fluorescenza X) quando opportunamente eccitati. Le tecniche di fluorescenza X sono ampiamente multielementali, ovvero permettono di rivelare contemporaneamente la maggior parte degli elementi presenti sul campione (con limiti diversi a seconda della specifica tecnica e strumentazione impiegata). In particolare, una buona strumentazione XRF può permettere di rivelare tutti gli elementi che abbiano numero atomico $Z \geq 11$ (sodio), sia pure con sensibilità limitata per gli Z più bassi. Oltre ad essere una tecnica totalmente non distruttiva, la XRF non necessita di alcuna preparazione del campione e la strumentazione può essere portatile. Di norma le analisi sono puntuali, cioè lo spettro che viene acquisito si riferisce ad un'area del campione generalmente molto piccola, dell'ordine del mm^2 .

La sezione di Firenze dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) ha messo a punto un spettrometro XRF a scansione¹: il sistema, muovendosi parallelamente alla superficie da analizzare in modo controllato, produce mappe elementali che consentono di ricostruire la distribuzione spaziale degli elementi all'interno dell'area scansionata. Il grande vantaggio delle mappe sta nella semplicità e nell'immediatezza della lettura dei dati: non si ha più uno spettro di radiazione da interpretare bensì immagini molto più facilmente leggibili. Inoltre, una volta ottenute le mappe, è possibile scegliere eventualmente punti di misura più interessanti, evitando punti "anormali", per analisi puntuali tradizionali a più alta statistica e quindi con maggiore sensibilità.

Il modo di rappresentare le mappe di distribuzione può essere di due tipi, associando per ogni elemento i conteggi degli X caratteristici:

1. ad una scala di colori diversi (o in toni di grigio);
 2. ad una scala di intensità diversa di uno stesso colore.
- In questo caso, sovrapponendo le mappe relative a due o tre elementi diversi, si ottiene una mappa "multielementa-

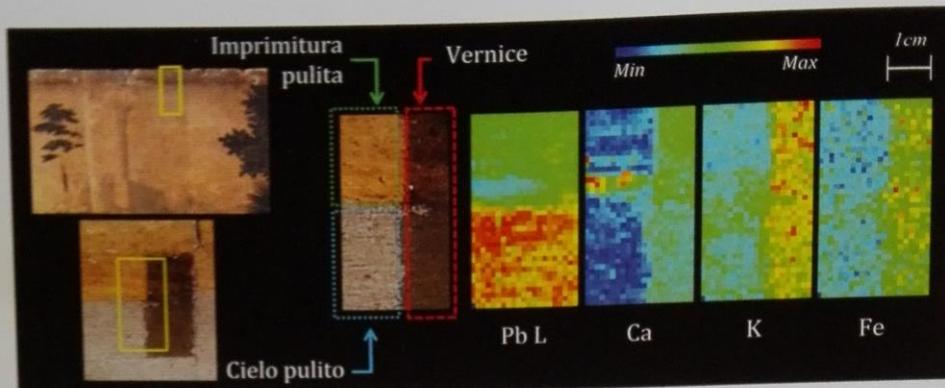
le" con distribuzione di colori "intermedi", che mettono in evidenza con più facile leggibilità la prevalenza dell'uno o dell'altro, o viceversa la loro contemporanea presenza nelle stesse sotto-aeree (ciò risulterà particolarmente chiaro nella discussione dei risultati delle diverse zone analizzate).

Nel caso dell'*Adorazione dei Magi* le mappe multielementali sono risultate di grande utilità per lo studio dei materiali utilizzati da Leonardo. Queste mappe sono state ottenute a partire dalle misure effettuate con lo Scanner XRF dell'INFN elaborando i dati con il software PyMCA².

Al fine della corretta lettura delle mappe di distribuzione elementale, è importante tenere presenti gli effetti di assorbimento. Elementi pesanti e/o strati pittorici più o meno spessi, infatti, assorbono i raggi X meno energetici emessi dagli elementi negli strati pittorici più profondi. Il piombo, ad esempio, ha due serie di linee caratteristiche di energia molto diversa: le linee M (circa 2,3 keV) hanno energia molto minore delle linee L (fra 9,2 e circa 15 keV) e pertanto più fortemente assorbite. Le relative mappe "mono-elementali" quindi, sebbene caratteristiche dello stesso elemento, possono presentare delle distribuzioni completamente diverse proprio a causa degli effetti di assorbimento, permettendo di ipotizzare quindi la presenza dell'elemento in strati pittorici diversi. In questo caso, se si utilizza la procedura descritta precedentemente nel punto 2 (associando i due diversi colori alle differenti energie dello stesso elemento, invece che a due diversi elementi), la combinazione delle due mappe permette di evidenziare proprio questo aspetto in una sola immagine (un esempio è mostrato in fig. 5).

Risultati

In totale sono state analizzate quattordici aree di cui si discuteranno i risultati più significativi. Questi vengono riportati mostrando un'immagine dell'area di misura e le corrispondenti mappe mono- o multi-elementali. Tutte le misure sono state effettuate utilizzando un tubo a raggi X MOXTEK con anodo in eromo, collimatore da 0,8 mm di diametro, a tensione di 25 kV e corrente anodica di 100 μA .



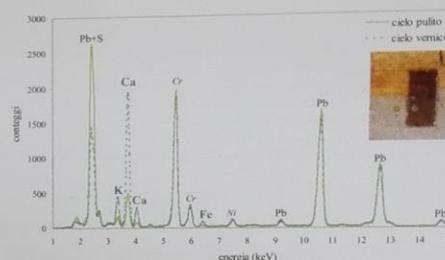
1. Area di misura sul tassello di vernice e mappe corrispondenti

Vernice e strati preparatori

Una delle difficoltà riscontrate nella lettura delle analisi XRF è stata la parziale pulitura subito dal dipinto al momento delle misure. Infatti la spessa vernice che oscurava il dipinto era in fase di rimozione ma ancora non completamente ed omogeneamente rimossa in tutta la superficie. Questo ha reso spesso complicata, ad un primo "approccio", l'interpretazione dei nostri dati poiché risultava difficile capire se gli elementi rivelati provenissero dalla vernice o dagli strati sottostanti.

Per verificare quali elementi fossero effettivamente presenti nello strato di vernice, è stata misurata un'area che comprendesse sia una zona dove la vernice era ancora integra che una dove questa era stata completamente rimossa. Questa zona di pulitura/non pulitura, visibile in figura 1, è stata lasciata in un'area omogenea del bordo superiore del dipinto, a cavallo tra una porzione di cielo e la fascia più esterna dove è presente l'imprimatura giallastra. Pertanto i materiali al di sotto dello strato di vernice sono ragionevolmente gli stessi che si trovano nell'area adiacente pulita. Il confronto fra quanto si osserva nelle due sotto-aree (pulita/non pulita) permette di associare la rivelazione di alcuni elementi alla presenza della vernice. Come evidente dalle mappe, mostrate in figura 1, la vernice risulta contenere principalmente, per quanto riguarda gli elementi rivelabili con la XRF, calcio, potassio e ferro. Questi sono rivelati anche nella zona pulita (perché presenti nei materiali "pittorici" del dipinto e/o come residui della non completa pulitura) ma, come visibile anche dagli spettri X in figura 2, il loro contributo aumenta notevolmente nella zona ancora coperta dalla vernice. La presenza di calcio, potassio e ferro nella vernice è stata confermata anche dagli spettri acquisiti direttamente sui tamponi di pulitura dove è contenuto il materiale della vernice rimossa³.

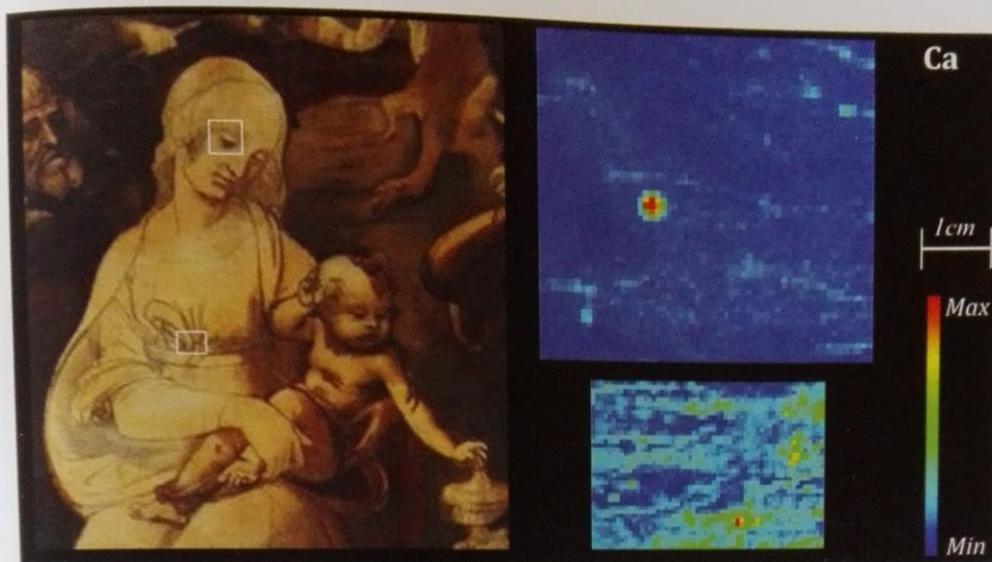
Nella porzione di colore giallastro è ben visibile dalla mappa del calcio il contributo della preparazione probabilmente a gesso (CaSO_4), e da quella del piombo



2. Spettri puntuali riferiti all'area di misura in figura 1. Il cromo ed il nichel rivelati sono dovuti alla sorgente di raggi X mentre l'argon è dovuto all'aria

bo l'apporto del sottile strato di imprimatura a biacca ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$); mentre l'aumento delle righe L^4 del Piombo nella porzione relativa al cielo, fa presumere un ulteriore impiego di biacca come materiale pittorico. Nella mappa del calcio, inoltre, si può notare in corrispondenza della porzione pulita, una disomogeneità con una zona a maggior conteggio. Disomogeneità di questo tipo si osservano in tutte le aree analizzate anche nel resto dell'opera, che si possono attribuire a fratture (preparazione "scoperta") o stuccature. Due ulteriori esempi sono mostrati in figura 3.

Particolare attenzione è stata rivolta all'analisi di possibili tracce di pigmento blu nelle zone del cielo, che all'osservazione presenta una leggera sfumatura di azzurro, interpretata come un "abbozzo" di stesura pittorica non completata. Dato che analisi eseguite con altre tecniche suggerivano la presenza di lapislazzuli come pigmento utilizzato per questa lieve tonalità di azzurro del cielo, sono state ottimizzate le condizioni di misura della nostra strumentazione per poterlo rivelare. Il blu di lapislazzuli, infatti, è caratterizzato da elementi a Z basso quali silicio, alluminio e sodio, per i quali la sensibilità della XRF è scarsa sia intrinsecamente – per la bassa probabilità con cui i loro X caratteristici sono prodotti –, sia perché questi raggi X

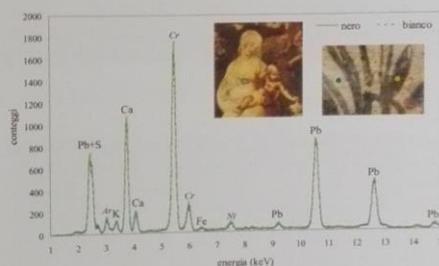


3. Aree di misura e mappe corrispondenti che evidenziano la presenza di fratture e stuccature, attraverso la distribuzione del segnale del calcio proveniente dalla preparazione a gesso

sono fortemente assorbiti nel tratto in aria dal campione al rivelatore, a causa della loro energia molto bassa. Per ovviare almeno al problema dell'assorbimento, è stato fatto fluire dell'elio davanti al rivelatore, rimuovendo l'aria nel tratto dal campione al rivelatore stesso; l'assorbimento dei raggi X in elio è infatti drasticamente inferiore rispetto a quello in aria. Inoltre, viste le ridotte quantità di pigmento che ci si aspettava fossero – eventualmente – presenti, sono stati tenuti dei tempi di acquisizione molto lunghi (in questo caso si è preferito fare delle analisi puntuali piuttosto che delle scansioni). Nonostante le condizioni di misura siano dunque state ottimizzate, non si sono comunque rivelati elementi caratteristici del lapislazzuli, così come di altri pigmenti azzurri rivelabili tramite emissione di raggi X. È possibile pertanto che, se si trattasse di lapislazzuli, tale pigmento sia stato impiegato in quantità che risultano essere sotto i limiti di rivelabilità della nostra strumentazione (un'altra ipotesi possibile è l'utilizzo di un indaco, colorante organico che non produce raggi X rivelabili con tecniche di fluorescenza X).

Materiali scuri da disegno

Lo studio più accurato realizzato con le analisi XRF a scansione è stato quello riguardante i materiali da disegno impiegati per quest'opera. L'analisi è stata particolarmente complessa, non solo per i motivi già descritti della pulitura non omogenea, ma anche perché la maggior parte di tali materiali sono di natura organica e pertanto non rivelabili con la XRF. Nonostante queste difficoltà, sono state tratte delle informazioni riguardanti alcuni materiali da disegno impiegati dall'artista.



4. Confronto tra uno spettro in un punto chiaro e in un tratto scuro di natura probabilmente organica. Il cromo ed il nichel rivelati sono dovuti alla sorgente di raggi X mentre l'argon è dovuto all'aria

Dalle nostre analisi è emerso, infatti, che Leonardo ha impiegato almeno due diverse tipologie di materiali da disegno: uno di natura organica e l'altro a base, principalmente, di ferro.

Della prima tipologia si riporta, a titolo di esempio in figura 4, uno spettro confrontato con quello acquisito su uno strato pittorico non disegnato per mostrare come questi siano assolutamente sovrapponibili l'uno all'altro. Dalle nostre analisi, purtroppo, non si possono trarre ulteriori informazioni circa questi materiali.

Il materiale pittorico non organico, invece, risulta composto essenzialmente da ferro e talvolta anche da rame. L'impiego di materiali contenenti questi due elementi è ben evidente nell'area di analisi riguardante le foglie dell'albero centrale (fig. 5) dove si apprezza particolarmente l'utilità delle mappe multielementali (di cui abbiamo discusso nell'introduzione). Sovrapponendo, infatti, le mappe mono-



5. Area di misura e mappe corrispondenti sulle foglie dell'albero centrale

elementali relative a ferro e rame (in rosso e verde rispettivamente) si evidenzia la compresenza dei due elementi nelle foglie (che diventano nella mappa di colore giallo, combinazione di rosso e verde), mentre la zona relativa al ramo rimane di colore rosso, a causa della sola presenza di ferro. Per realizzare il ramo, quindi, è stata utilizzata una terra, mentre per le foglie, di colore decisamente più scuro, è evidente l'aggiunta di un pigmento a base di rame.

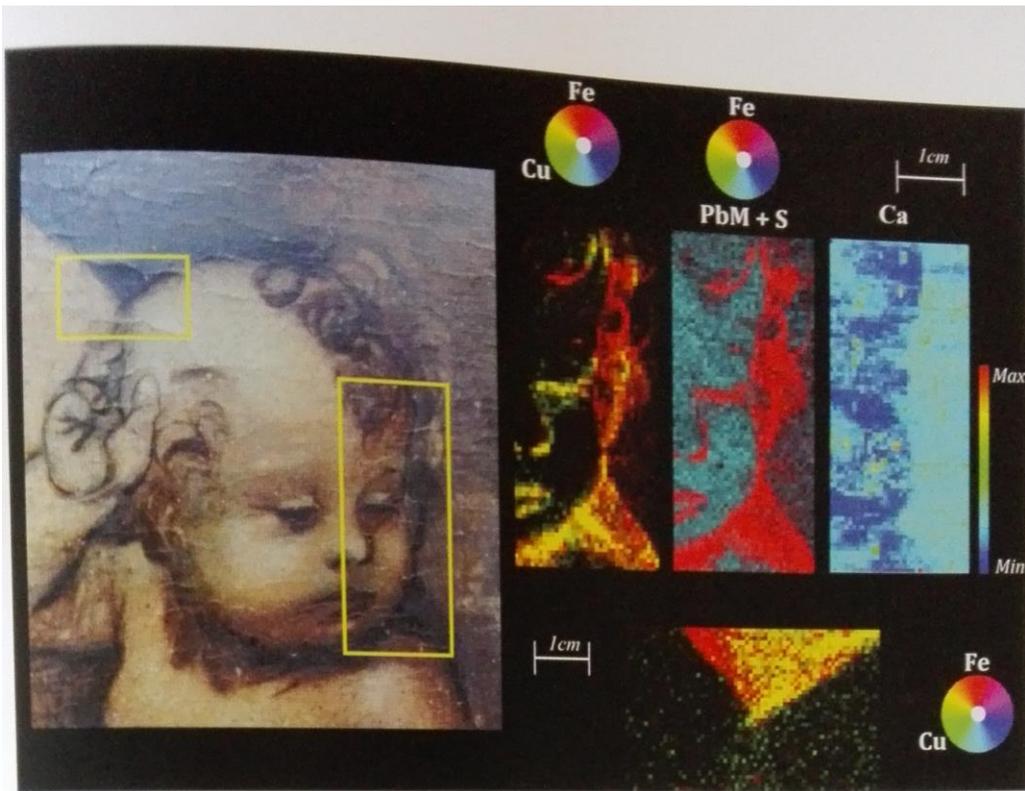
Relativamente a quest'area, si possono anche apprezzare gli effetti di assorbimento, di cui si è accennato nell'introduzione, combinando le mappe delle righe a circa 2,3 keV (Pb-M e S) e 10,5 keV (Pb-L). Infatti, le righe L del piombo, di maggior energia, mostrano una distribuzione pressoché omogenea all'interno dell'area, mentre la riga a 2,3 keV, a energia molto più bassa, è fortemente attenuata nella zona dove sono dipinte le foglie. Questo effetto è particolarmente evidente nella combinazione delle due mappe: le foglie restano di colore rosso (dal solo contributo delle righe Pb-L), mentre l'esterno delle foglie risulta di tonalità gialla a causa della compresenza dei due contributi, rosso e verde, delle due righe. Questa osservazione indica che le foglie, come era da aspettarsi, sono state dipinte sopra allo strato di cielo a base di biacca, caratterizzata dalla presenza di piombo.

Nella mappa combinata la tonalità che vira al verde in basso a sinistra è probabilmente dovuta ad un aumento

del contributo della riga K dello zolfo (che proviene probabilmente dalla preparazione a gesso) nel picco a 2,3 keV. Questa ipotesi è rafforzata dalla mappa monoelementale delle righe L del piombo che diminuiscono nella stessa zona.

Tornando ai materiali da disegno, quanto osservato a proposito delle foglie in figura 5 circa la compresenza di ferro e rame in zone scure, è stato rivelato anche in altre aree analizzate, in particolare nel volto del Bambino (fig. 6) dove, proprio grazie alle mappe multielementali, sono nettamente riconoscibili i tratti del viso ed i capelli. In questo caso sembra tuttavia che solo alcuni di questi tratti (corrispondenti al giallo nella mappa multielementale Fe-Cu) siano stati realizzati con materiale contenente entrambi gli elementi, mentre alcuni sembrano realizzati con il solo ferro, come ad esempio i capelli (di colore rosso nella mappa multielementale Fe-Cu). Nella mappa PbM/S-Fe si può notare, invece, come le due distribuzioni siano complementari l'una all'altra, verosimilmente a causa dell'assorbimento degli X di bassa energia del piombo e dello zolfo nelle zone scure fuori dal volto.

La non totale sovrapposizione delle mappe del ferro e del rame è ben visibile anche nell'altra area di misura riportata in figura 6, che riguarda l'ombra tra la testa del Bambino e la spalla della Vergine. Nell'ombra si nota, infatti, che la distribuzione del rame risulta ridotta rispetto a quella del ferro.



6. Aree di misura e mappe multielementali corrispondenti nel volto del bambino e nell'ombra dietro la Vergine



7. Area di misura e mappa corrispondente sulla colonna a sinistra

Inoltre, dalla mappa del calcio in **figura 6** si può anche notare quanto già accennato inizialmente riguardo alla pulitura ancora non omogenea della vernice (che ricordiamo contenere questo elemento in abbondanti quantità). La pulitura infatti risultava più blanda nelle aree più scure del dipinto: la mappa monoelementale degli X del calcio mostra conteggi maggiori proprio in quelle zone (in particolare nei capelli e nel fondo) dove in effetti ci risulta che la pulitura sia stata meno spinta al momento delle nostre misure.

Alcuni tratti scuri non presentano invece la presenza del rame, ma solo del ferro, come quello del disegno della colonna e sinistra (**fig. 7**). Non è da escludere tuttavia che il rame, presente in quantità abbastanza inferiore rispetto al ferro, rimanga semplicemente sotto i livelli di rivelabilità e pertanto il suo segnale non venga registrato nelle zone di scuro non marcato.

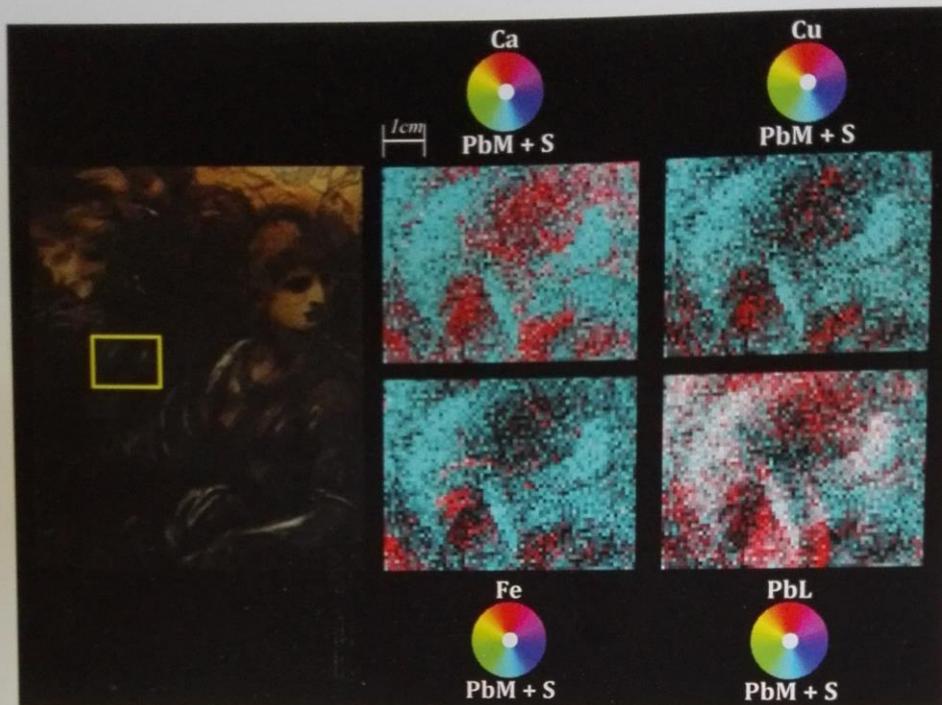


8. Area di misura sull'occhio della Vergine e mappa multielementale corrispondente. La scala del canale verde per il piombo L è stata ottimizzata per meglio evidenziare l'aumento degli X del piombo in corrispondenza delle lumeggiature

Si può concludere quindi che il pigmento contenente solo ferro (presumibilmente una terra) e quello contenente rame siano stati stesi in due fasi diverse e che quest'ultimo sia stato utilizzato per i tratti di colore più scuro.

Uso della biacca per le lumeggiature dei volti

Un aspetto interessante della tecnica pittorica di Leonardo è l'uso della biacca per realizzare le lumeggiature, ad esempio dei volti. Riportiamo l'esempio in **figura 8** dell'occhio della Vergine, in cui i punti di luce sulle palpebre e sulla guancia sono stati realizzati a biacca (visibile nella mappa del piombo), mentre la parte scura



9. Area di misura sul volto e mappe multielementali corrispondenti nel fondo scuro a destra

dell'occhio è realizzata con materiali contenenti ferro e rame, confermando quanto detto precedentemente riguardo gli scuri inorganici.

Il volto di un personaggio scarsamente visibile nella zona scura sulla destra del quadro è stato oggetto di indagine (riquadro giallo in fig. 9): con le mappe multielementali è stato possibile distinguere i lineamenti, grazie proprio all'uso della lumeggiatura.

In particolare le zone più scure, quali gli occhi, il naso ed in parte la bocca ed i capelli, si distinguono nella distribuzione del calcio mentre le parti "più chiare" del volto sono riconoscibili nella mappa delle righe dello zolfo e del piombo M. In questo caso è evidente che le parti più scure dei tratti del volto (come occhi e narici), sono state realizzate con un pigmento contenente rame, che però presenta una distribuzione abbastanza

diversa rispetto a quella del ferro, che sembra posizionarsi prevalentemente lungo le linee delle sopracciglia. Dalle nostre analisi, però, non è stato possibile comprendere quale sia il pigmento utilizzato per scurire tutta l'area, poiché non è caratterizzata da elementi rivelabili con la nostra tecnica.

Dal confronto delle mappe delle due righe del piombo si evidenzia la struttura del volto: diventano bianche (per la compresenza delle due righe M-ciano ed L-rosso del piombo) le lumeggiature in corrispondenza della fronte, del profilo del naso e della guancia sulla destra. Altre zone del volto, come la guancia che definisce l'occhio sulla sinistra, vengono meglio evidenziate dalle righe L del piombo, in rosso, poiché, a differenza delle righe M, non subiscono effetti di assorbimento da parte dello strato scuro utilizzato per realizzare l'ombra in quell'area.

¹ L. CASTELLI-C. CZELUSNIAK-M. MASSI-A. MAZZINGHI-L. PALLA-C. RUBERTO, *Analisi in fluorescenza X a scansione*, in *Raffaello, La Muta. Indagini e restauro*, a cura di M. CIATTI-M.R. VALAZZI, Firenze, 2015, pp. 113-116; A. MAZZINGHI-C. RUBERTO-C. CZELUSNIAK-M. MASSI-L. PALLA, *Analisi XRF a scansione*, in *Maternità di Gaetano Previati*, catalogo della mostra (Bergamo, Palazzo Creberg, 9 maggio-26 giugno 2015), a cura di

P. PLEBANI-S. REBORA-F. ROSSI, Bergamo, 2015, pp. 65-67.

² A. SOLÉ-E. PAPILLON-M. COTTE-PH. WALTER-J. SUSINI, *A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra*, in *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62 (2007), pp. 63-68.

³ Vedi il saggio di Carlo Galliano Lalli, Giancarlo Lanterna, Isetta Tosini, Darya Andrash,

Marco Erbeti, Federica Innocenti, in *questo volume*.

⁴ Sono state utilizzate solo le righe L del piombo poiché le righe M hanno un'energia molto simile alle K dello zolfo, circa 2,3 keV. La compresenza di gesso e biacca rende però ambigua l'informazione estraibile dalle mappe a questa energia.

