

# CACCIA AL FALSO, INDAGINI FISICHE PER LO STUDIO DEI DIPINTI

---



L'affascinante mestiere dello  
scienziato, Dipartimento di  
Fisica 8.5.2023

Nicola Ludwig

---

Laboratorio DIART – Diagnostica per l'arte

N. Ludwig, L. Bonizzoni, M. Gargano

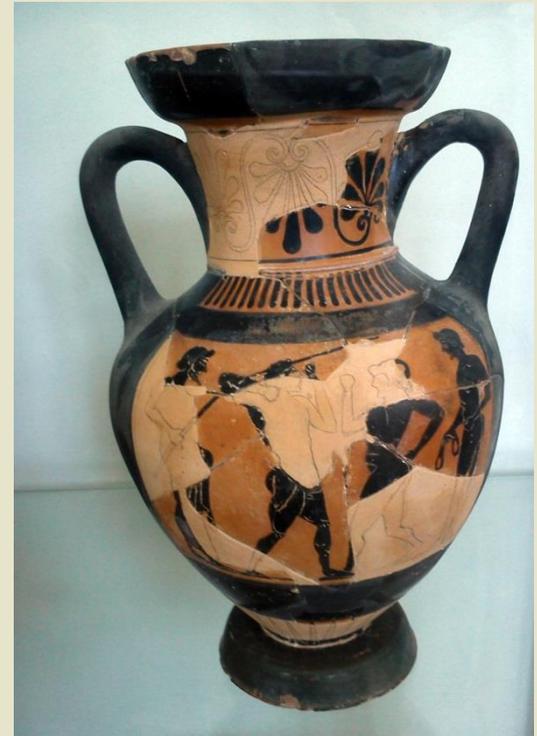
Università degli Studi di Milano

---

# Outline

---

- Tecniche analitiche
- Tecniche di datazione
- Tecniche di imaging
- Casi esemplificativi
- False analisi

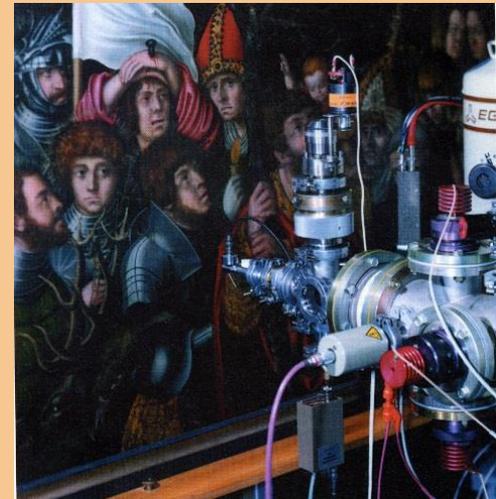


# Tecniche Analitiche

---

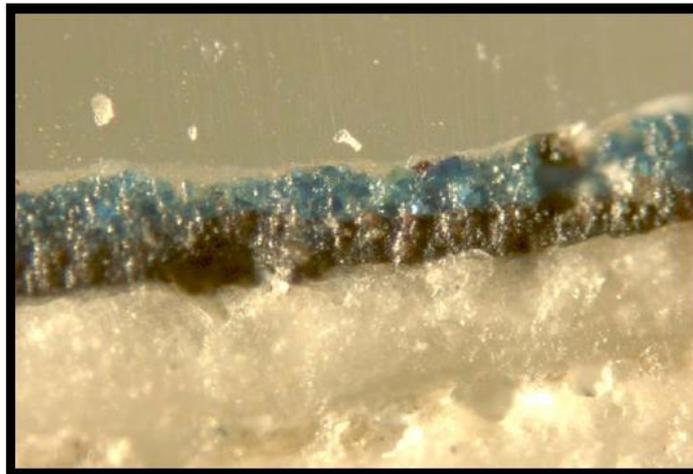
Identificazione degli elementi chimici caratterizzanti i materiali pittorici/archeologici

- Analisi elementari (XRF, RBS, SEM)
- Analisi molecolari (FTIR, RAMAN)
- Caratterizzazione ottica (FORS)
- Analisi strutturali (SEM, XRD)



# Struttura dei dipinti

## *PITTURA SU TAVOLA/TELA*



vernice

strato pittorico

strato pittorico

imprimitura

preparazione

**Legante:** polimeri organici naturali

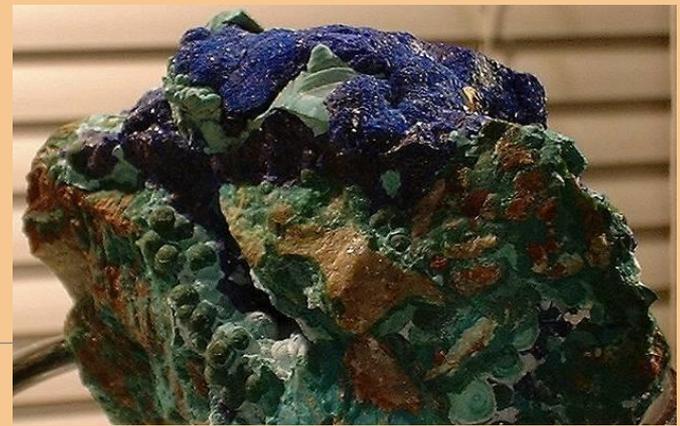
**Strato pittorico:** sospensione di pigmenti nel legante

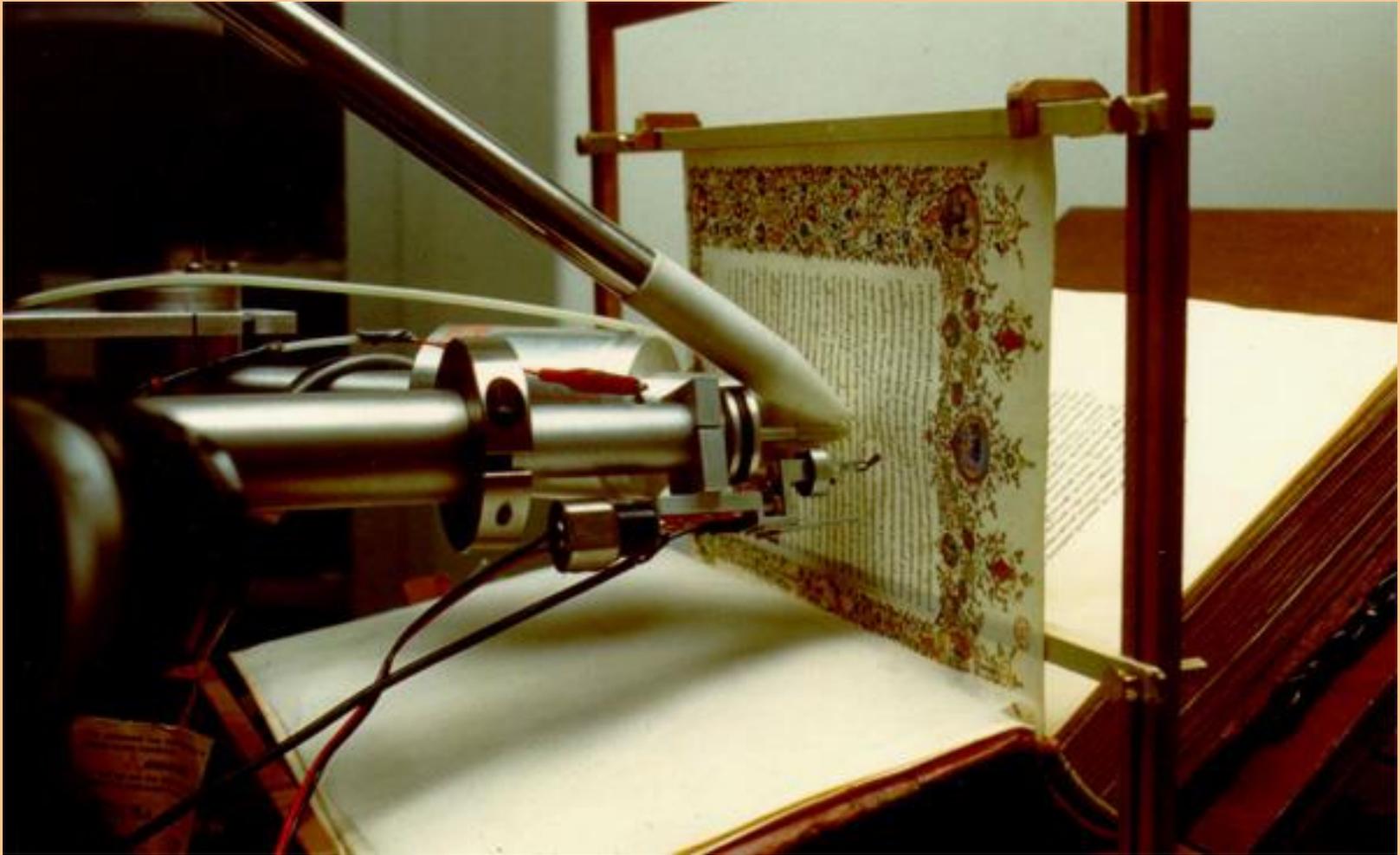
# I PIGMENTI

---

I primi pigmenti storicamente accertati sono:

- il bianco del gesso,
- il rosso e il giallo delle ocre (terre contenenti ossidi di ferro)
- il nero di minerali con ossido di manganese o residui di combustione del legno (media carboniosi).
- pigmenti e coloranti organici (di origine animale o vegetale) hanno tempi di vita meno lunghi (centinaia di anni) e hanno lasciato meno tracce archeologiche.
- verdi, blu e porpora (stabili) sono introdotti successivamente.



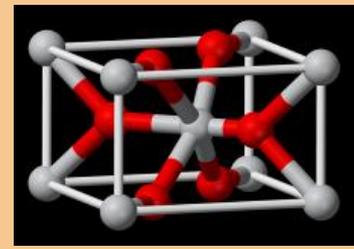


Analisi PIXE (P. Mandò, Univ. Firenze)

# PIGMENTI ARTIFICIALI

---

- Nascono parallelamente all'invenzione della scrittura.
- Il primo storicamente accertato è il Blu egizio (3000 a.C.)
- In seguito il Vermiglione (ottenuto dal cinabro  $\text{HgS}$ ) in uso già in età romana
- Gialli e rossi a base di Piombo, così come il pigmento bianco (carbonato basico di piombo) sono prodotti sin dall'antichità.
- Innovazione del Rinascimento è il Blu di smalto (Venezia)
- ...



# PIGMENTI MODERNI

L'introduzione in ambito artistico segue dopo anni il brevetto o scoperta scientifica.

**Blu di Prussia** usato dal 1724 (scoperto nel 1704).

**Arseniato di rame** (fine XVIII sec.)

Bianco di Zinco dal 1834 (scoperto nel 1782)

**Verde di cobalto** (1780)

**Blu di Cobalto** (1804)

Una classe di colori importante nasce dopo la scoperta del cromo, un metallo i cui ossidi formano nuovi pigmenti: giallo di Cr, verde di Cr ecc.

Dal '900 prodotti industriali sostituiscono i prodotti classici: si ottiene un **blu oltremare** artificiale che sostituisce quello da lapislazzuli e un **rosso di Cadmio** (1919) che sostituisce il Vermiglione (Cinabro)

Infine nel 1920 si ha la commercializzazione del **bianco di titanio** scoperto intorno al 1908 (brevettato nel 1916).

Metà del XX secolo **ftalocianine**

# I PIGMENTI INORGANICI

---

Composti, naturali minerali o di sintesi, contenenti uno o più atomi caratteristici di metallo ( $M$ ).

Ossidi ( $MO_x$ ), carbonati ( $MCO_3$ ), solfati ( $MSO_4$ ), solfuri (HgS), cromati ( $MCrO_4$ ), silicati (lapislazuli-> blu oltremare)

# Tabella periodica degli elementi

1	IA																										VIII B
1	1																		2								
	H																		He								
	1.0079																		4.0026								
2	IIA																		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			
2	3	4																	5	6	7	8	9	10			
	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne			
	6.940	9.02																	10.81	12.011	14.0067	15.9994	18.9984	20.17			
3	11	12																	13	14	15	16	17	18			
	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
	22.991	24.37																	26.9815	28.0855	30.9737	32.06	35.453	39.948			
4			IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB	II B															
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36									
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
	39.100	40.08	44.9559	47.90	50.9415	51.996	54.9380	55.847	58.9332	58.71	63.546	65.38	69.7235	72.59	74.9216	78.96	79.904	83.80									
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54									
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
	85.48	87.63	88.9059	91.22	92.9064	95.94	98.9062	101.07	102.905	106.4	107.868	112.41	114.82	118.69	121.75	127.60	126.904	131.30									
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86									
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
	132.91	137.36	138.905	178.49	180.947	183.85	186.207	190.2	192.22	195.09	196.967	200.59	204.37	207.2	208.980	(209)	(210)	(222)									
7	87	88	89																								
	Fr	Ra	Ac																								
	223	226.05	(227)																								

## Lantanidi

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.12	140.907	144.24	(145)	150.4	151.96	157.25	158.925	162.50	164.930	167.26	168.934	173.04	174.96

## Attinidi

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232.036	231.036	238.029	237.046	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(257)	(258)	(259)	(260)

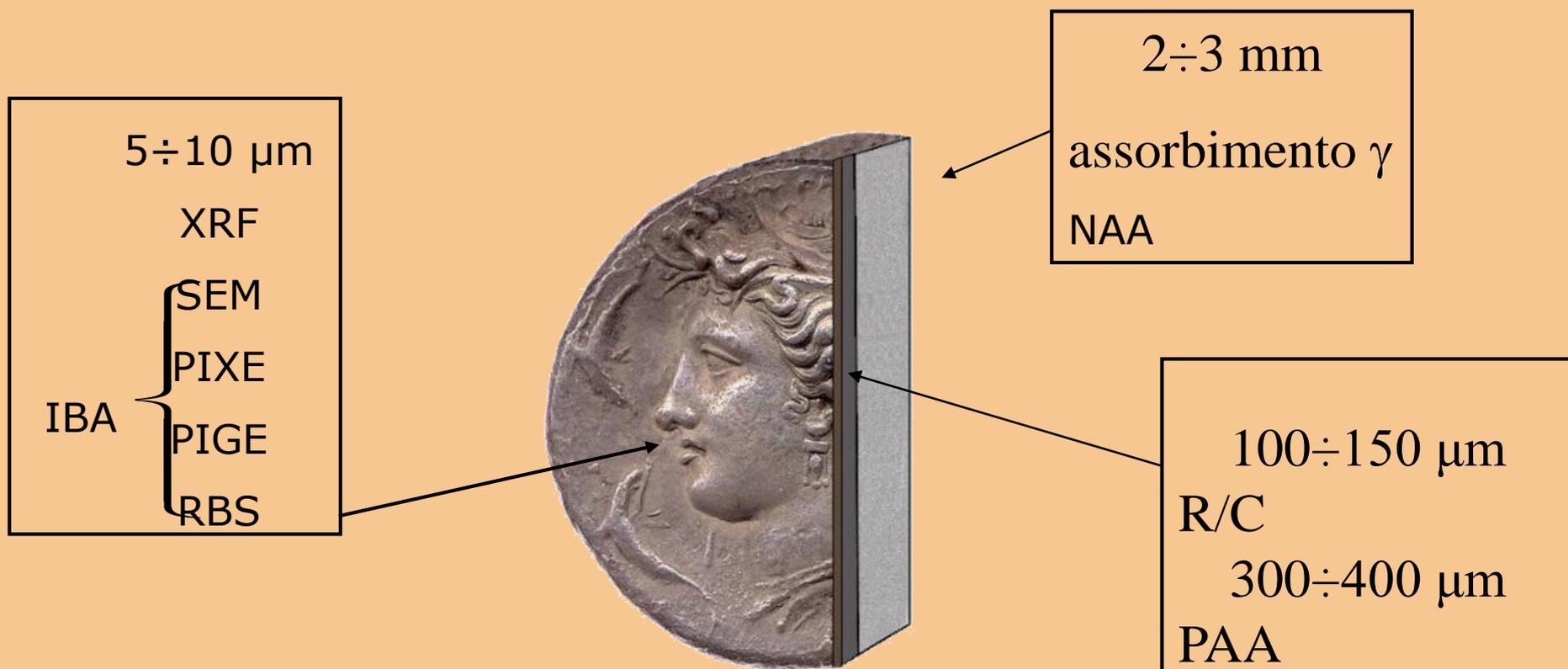
- Metalli alcalini
- Metalli alcalino-terrosi
- Metalli
- Metalli di transizione
- Terre rare
- Non metalli
- Alogeni
- Gas nobili

## Evoluzione storica nell'uso dei principali pigmenti usati in pittura

Epoca storica. Classe cromatica	Antichità	Medioevo	Rinascimento	XVII- XVIII secolo	XIX secolo	XX secolo
<b>BLU</b>	Blu egizio	Oltremare (Lapislazzuli)			Oltremare artificiale	
			Blu di smalto		Blu di cobalto (1802)	
	Azzurro della magna(Azzurrite)			Blu di Prussia (1704)		
<b>ROSSI</b>	Ocra rossa (Ossido di ferro)					
	Minio (ossido di piombo)					Quinacridone (1950)
	Vermiglione (Cinabro, solfuro di mercurio)				Rosso di cadmio (solfuro di cadmio)	
<b>GIALLI</b>	Ocra gialla (Ossido di ferro)					
	Orpimento	Giallo Napoli		Aureolina	Giallo di cadmio (1830)	
		Arancio di piombo		Giallo Indiano		
<b>VERDI</b>	Malachite					Verde di cromo
	Terra verde				Verde smeraldo	Ftalocianine
<b>BIANCHI</b>	Bianco di Piombo (Carbonato basico di piombo)				Bianco di Zinco (1834)	Bianco di Titanio (1920)

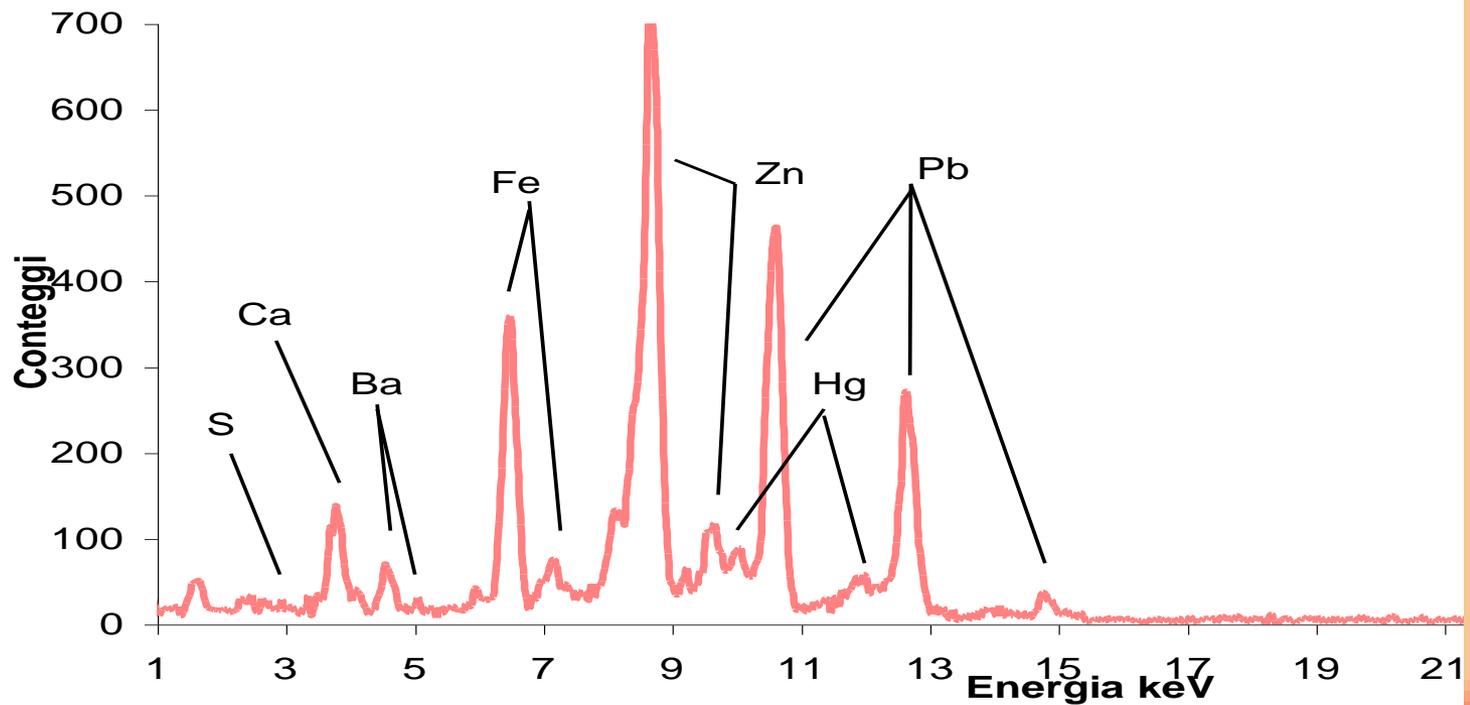
Fonte: *Misurare l'arte* M. Milazzo N. ludwig 2010

# Tecniche di analisi non distruttive con metodi di Fisica Atomica e Nucleare



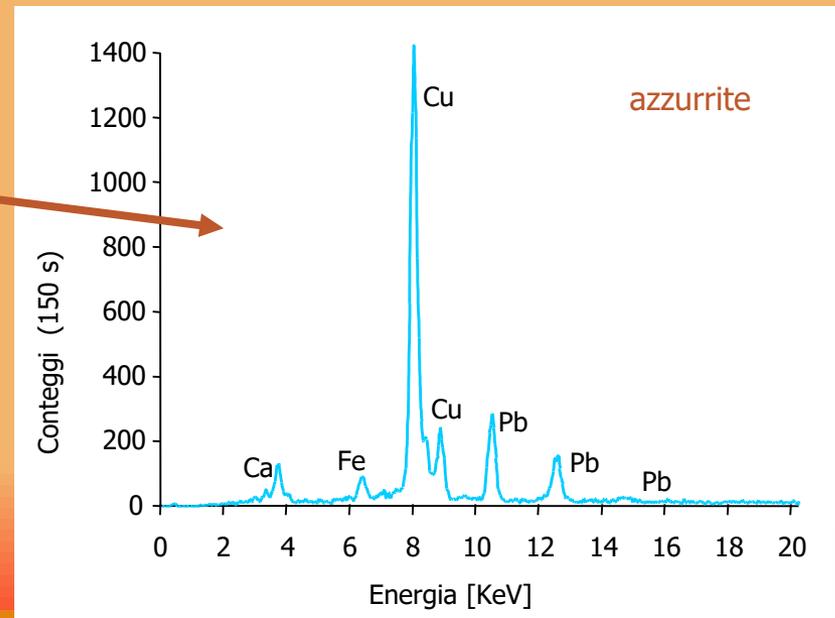
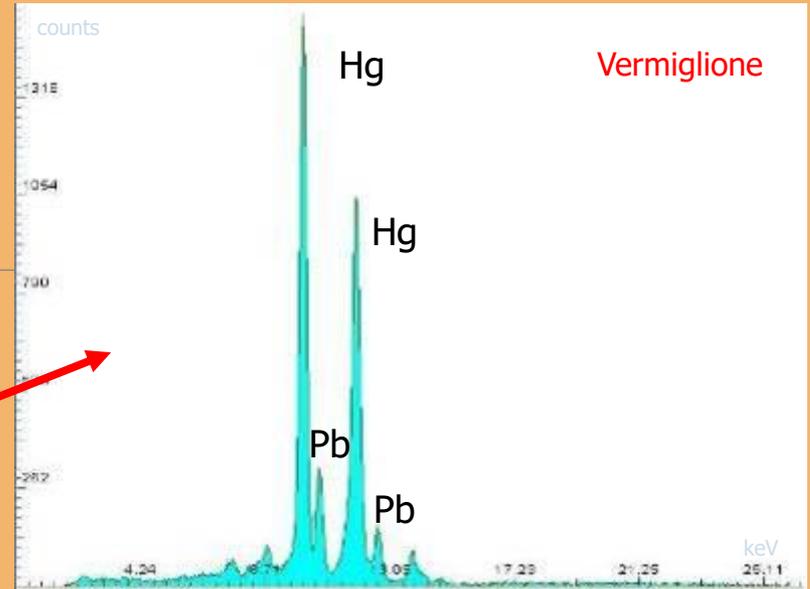
# XRF

**Paolo Veneziano: a157\_23**  
Tempo di misura: 150 s





Hans Memling, *Crucifixion* (1468-70)  
Vicenza, Musei civici



# TECNICHE DI ANALISI DEI DIPINTI

---

Metodi non invasivi di imaging :

- Tecniche radiografiche RX
- Fotografia infrarossa in falso colore IRFC
- Fluorescenza UV. lampada di Wood
- Riflettografia IR

Per lo studio dei materiali:

- Invasive: Microscopio ottico (MO), microscopio elettronico (SEM), sezioni stratigrafiche
- Analisi non distruttive/invasive: Spettroscopia FTIR, XRF, spettrofotometria UV-VIS-NIR, Spettr. Raman
- Analisi distruttive su campioni: XRD, Gas – cromatografia, Spettroscopia di massa, Datazioni...

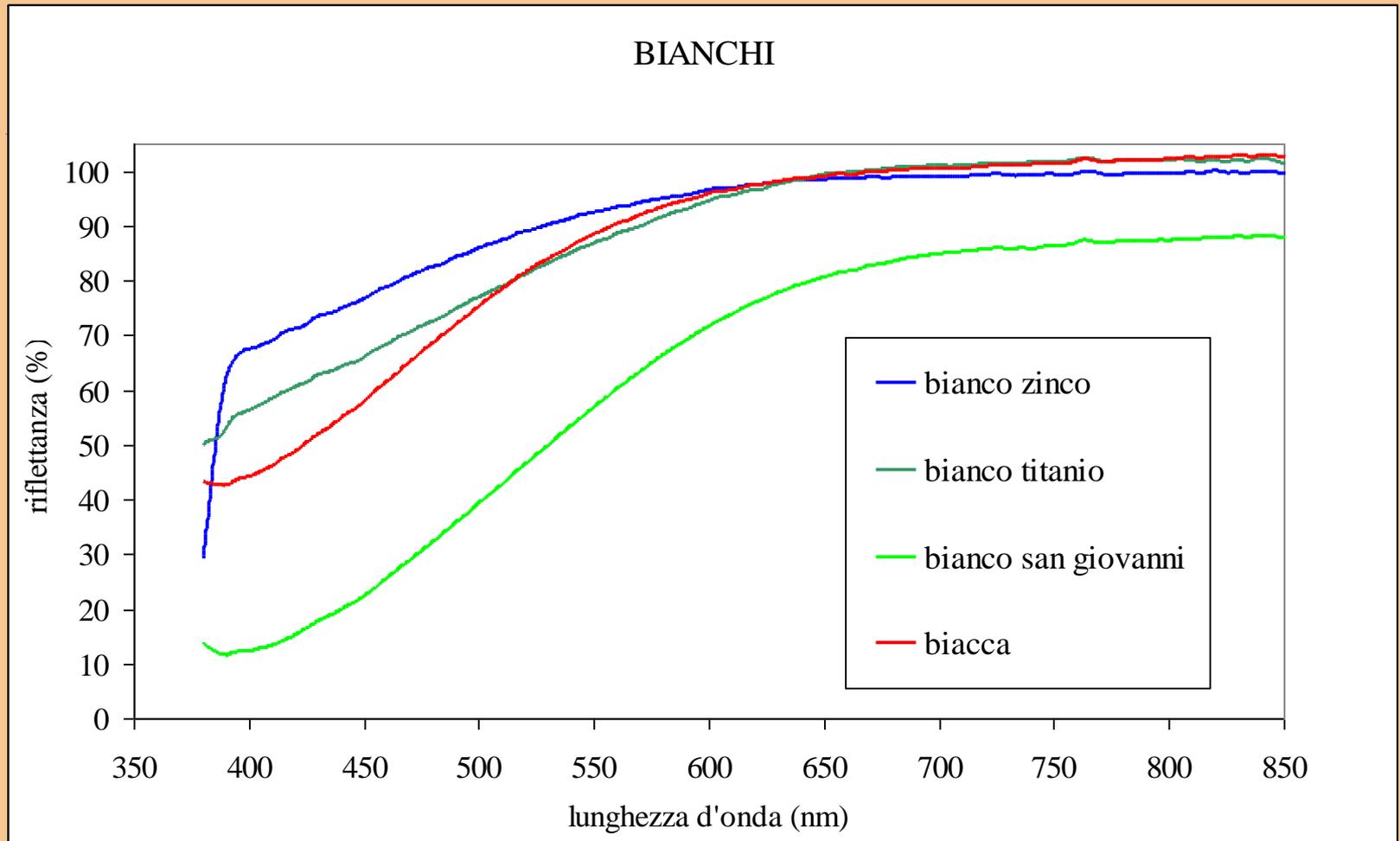
# ALCUNI PIGMENTI SIGNIFICATIVI

---

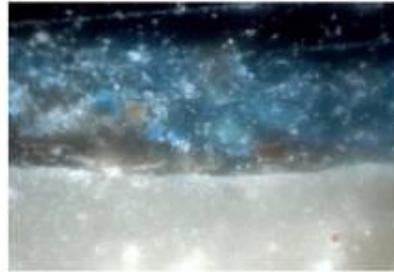


database spettri: **Fiber Optics Reflectance Spectra (FORS) of Pictorial Materials IFAC-CNR Firenze**

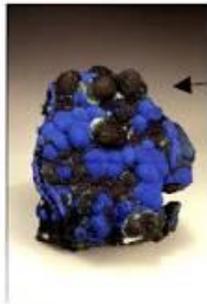
# Spettrofotometria: caratterizza otticamente il pigmento



BLU: azzurrite  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$



*S. Girolamo, B. Gozzoli, Montefalco (PG)*



Carbonato basico di rame

E' di origine minerale e naturale.

E' usato fino al XVII sec.

E' usato a tempera e nella pittura murale a secco

E' poco stabile

# Datazioni

---



Fibula Praenestina, [Museo Nazionale Preistorico Etnografico L. Pigorini](#), Roma

# Datazioni



Corona Ferrea (Monza) – Carlo Magno VIII Sec. ?

# Datazioni

## REPORT ON C<sup>14</sup> AMS ANALYSIS

SAMPLE P4-C11

RADIOCARBON AGE: 1278±31 BP

CALIBRATED AGE (1σ): 699-776 AD

CALIBRATED AGE (2σ): 699-819 AD



PLACCHE DI  
“RESTAURO” DI EPOCA  
CAROLINGIA

SAMPLE P6-L22

RADIORCABON AGE: 1548±58 BP

CALIBRATED AGE (1σ): 445-565 AD

CALIBRATED AGE (2σ): 415-631 AD

PARTE DELLA  
CORONA E' DI  
EPOCA  
ROMANA

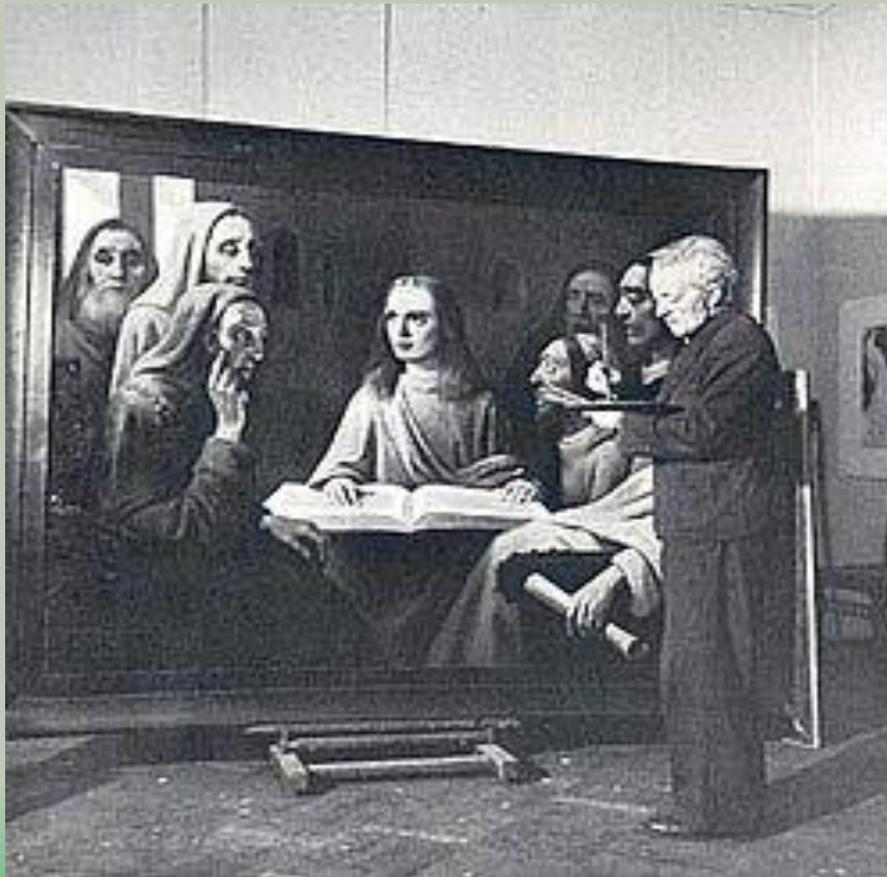
# Datazioni basate sugli isotopi del piombo.



*Il direttore e il capo resturatore del Museum  
Boymans (Rotterdam) con la Cena ad Emmaus  
attribuito a Johannes **Vermeer** (1936). Otto anni  
dopo fu scoperto essere un falso realizzato da Han  
van **Meegeren***

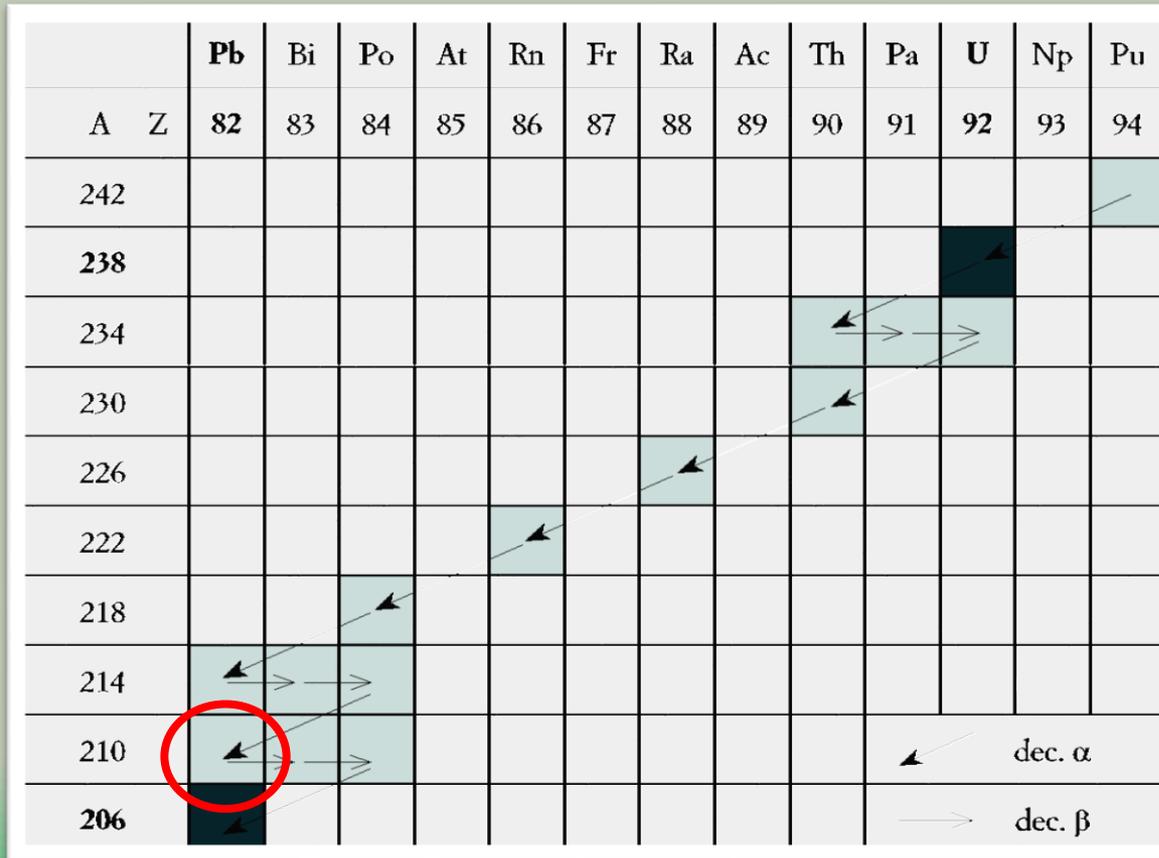
<b>Pb 204</b> 1,4 67,2 m $\geq 1,4 \cdot 10^{17} a$ Iy 899; 912; 375... $\alpha 2,6 ?$ $\sigma 0,661$	<b>Pb 205</b> $1,5 \cdot 10^7 a$ $\epsilon$ no $\gamma$	<b>Pb 206</b> 24,1 $\alpha 0,0305$	<b>Pb 207</b> 22,1 $\alpha 0,709$	<b>Pb 208</b> 52,4 $\alpha 0,000487$	<b>Pb 209</b> 3,253 h $\beta^- 0,6$ no $\gamma$	<b>Pb 210</b> 22,3 a $\beta^- 0,02; 0,06$ $\gamma 47; e^-$ $\alpha 3,72; g$ $\sigma 0,5$
---	--	--	---	--	--	---

## Il Pb<sup>210</sup>



*Nel 1945, davanti alla corte di giustizia Meergeren, dipinge un autentico falso Vermeer*

# Datazioni basate sugli isotopi del piombo. Il $\text{Pb}^{210}$

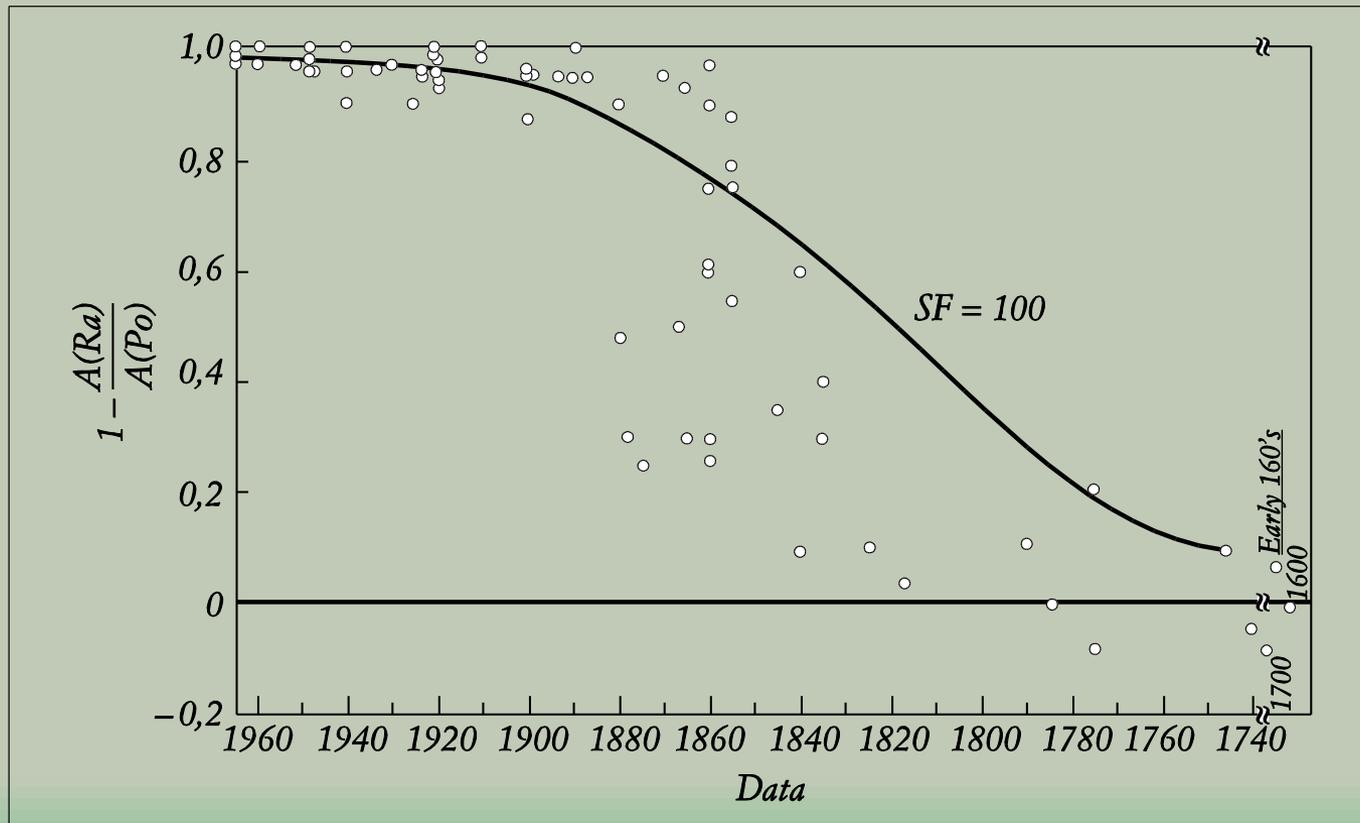


# Le serie radioattive naturali e gli isotopi del Pb



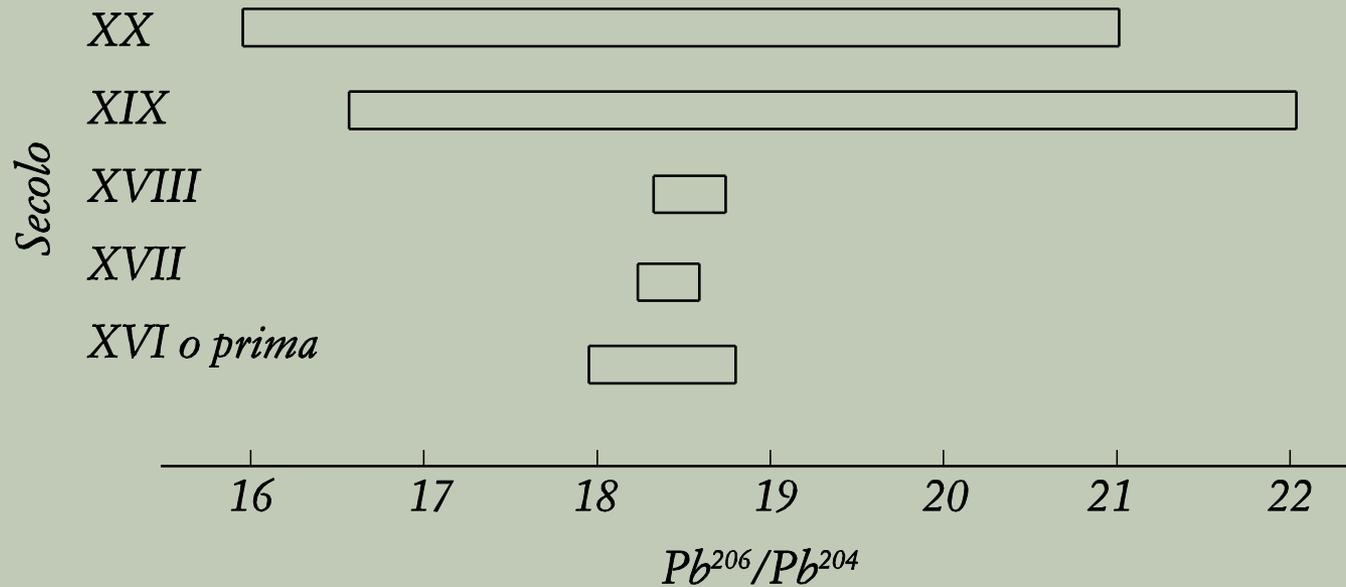
<i>Descrizione</i>	<i>Concentrazione di Po<sup>210</sup> (dpm/g di Pb)</i>	<i>Concentrazione di Ra<sup>223</sup> (dpm/g di Pb)</i>	<i>[1 - (Ra)/(Po)]</i>
<i>Van Meegeren, "Washing of Feet", stile Vermeer</i>	$12,6 \pm 0,7$	$0,26 \pm 0,07$	$0,98 \pm 0,01$
<i>Van Meegeren, "Woman Reading Music", stile Vermeer</i>	$10,3 \pm 1,2$	$0,30 \pm 0,08$	$0,97 \pm 0,01$
<i>Van Meegeren, "Woman Playing Mandolin", stile Vermeer, <u>pigment sample</u></i>	$8,2 \pm 0,9$	$0,17 \pm 0,10$	$0,98 \pm 0,02$
<i>"Woman Playing Mandolin", <u>ground and pigment sample</u></i>	$7,4 \pm 1,5$	$0,55 \pm 0,17$	$0,93 \pm 0,03$
<i>Van Meegeren, "Woman Drinking", stile Hals</i>	$8,3 \pm 1,2$	$0,1 \pm 0,1$	$0,99 \pm 0,01$
<i>Van Meegeren, "Disciples at Emmaus", stile Vermeer</i>	$8,5 \pm 1,4$	$0,8 \pm 0,3$	$0,91 \pm 0,04$
<i>Sconosciuto, "Boy Smoking", stile Hals</i>	$4,8 \pm 0,6$	$0,31 \pm 0,14$	$0,94 \pm 0,02$
<i>Vermeer, "Lace-maker"</i>	$1,5 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$	$0,07 \pm 0,23$
<i>Vermeer, "Laughing Girl"</i>	$5,2 \pm 0,8$	$6,0 \pm 0,9$	$0,15 \pm 0,25$

# Datazione del pigmento bianco di piombo



La curva rappresenta l'andamento teorico della funzione  $1 - \frac{A(Ra)}{A(Po)}$  l'attività del Radio 226 fratto l'attività del Polonio 210

## Gli isotopi stabili del piombo



# Tecniche di imaging

---

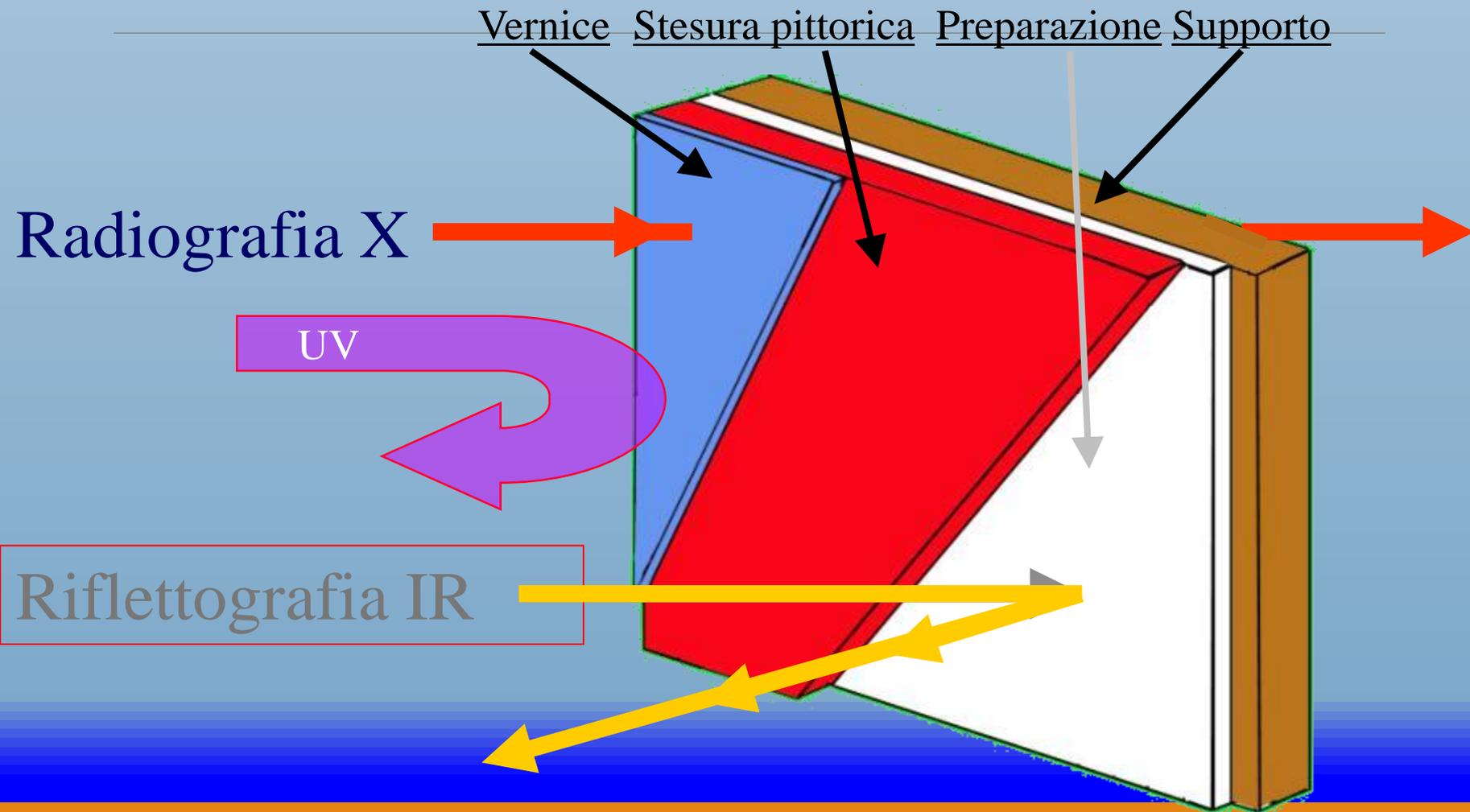
Immagini in fluorescenza UV

Immagini in infrarosso Falso Colore (IRFC)

Riflettografia IR (IR-SW e IR-LW)

Radiografia (RX)

# INDAGINI OTTICHE



# FLUORESCENZA

---



Alcune molecole, dopo essere state eccitate da un fotone di alta energia ( $E=hn$ ), hanno una certa probabilità di emettere luce dopo alcuni picosecondi.

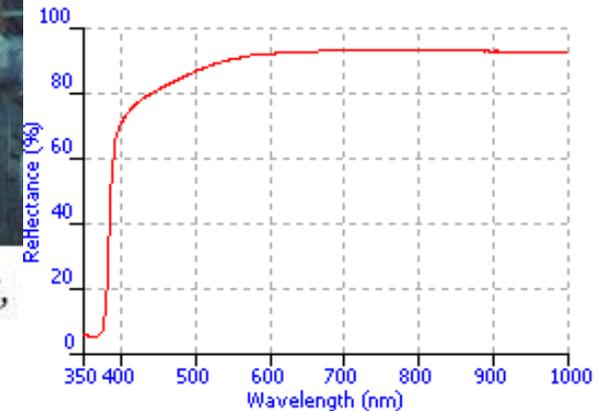
In questi casi l'energia associata alla radiazione emessa è inferiore a quella assorbita e quindi la rispettiva lunghezza d'onda è superiore di quella di assorbimento.

# BIANCHI: bianco di Zinco ZnO



Restauri con  
bianco di Zinco  
più fluorescenti

*Piero della Francesca, Leggenda della Vera Croce,*



Monossido di zinco

E' di origine artificiale

E' usato per la pittura moderna e nel restauro

E' molto fluorescente



Immagine visibile

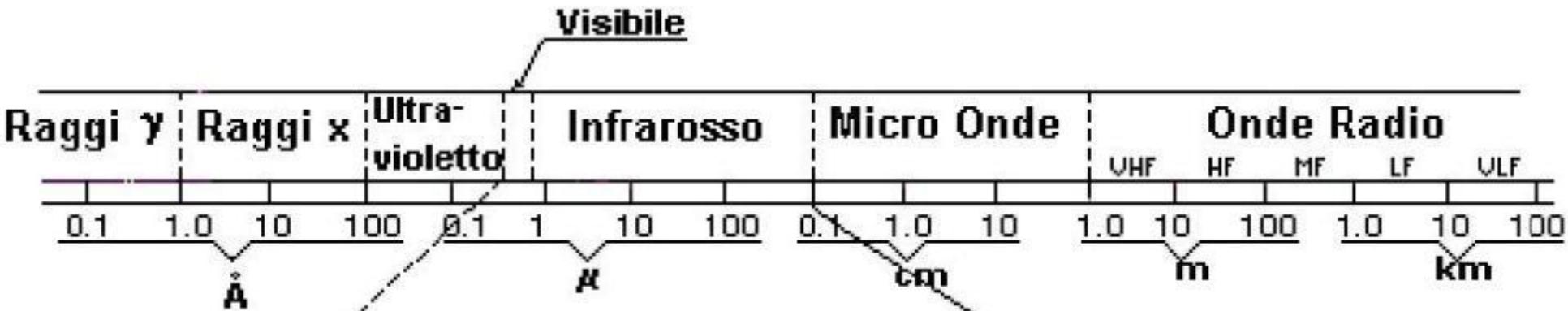


Immagine UV

$\lambda$

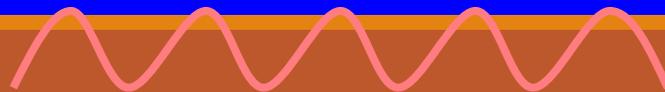


# L'infrarosso:



RIFLETTOGRAFIA

TERMOVISIONE



## APPLICAZIONI DELLA RIFLETTOGRAFIA INFRAROSSA :

1. **disegno sottostante:** (nei pigmenti trasparenti all'IR nel caso di disegno NON trasparente all'IR)
2. **pentimenti** /variazioni in corso d'opera
3. stato di conservazione: **integrazioni** di lacune
4. **Riutilizzi** (reimpiego totale della tavola x dipingere un soggetto diverso)
5. **riconoscimento dei pigmenti** ( con la tecnica dell'IR falso colore)
6. Lettura testi scomparsi: non più leggibili per invecchiamento/alterazioni del supporto (**Papiri**, palinsesti...)



2003

**Bramantino. *La Sacra Famiglia*. Pinacoteca di Brera, Milano.**



*Giovanni Bellini, Pietà (1480?) – Pinacoteca di Brera, Milano, Italy*



# Casi esemplificativi

---



# Riflettografia infrarossa LW

---



Anonimo,  
tempera su tavola  
fondo oro,  
collezione privata,  
Milano



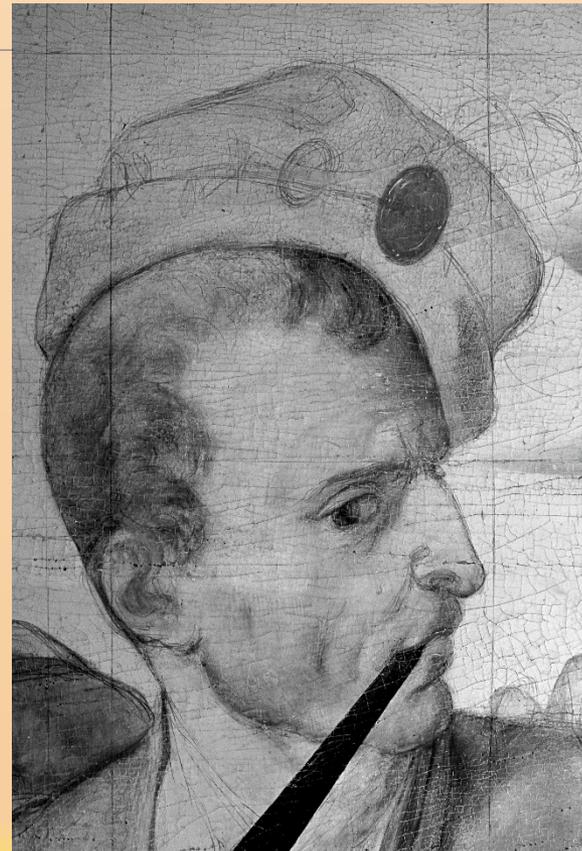
Pittore ottocentesco  
**Concerto** , tavola, 84x130,5 cm  
Vercelli, Museo Civico Antonio  
Borgogna; inventario 1906, XX, 57  
Restauro : 1998, Nicola Restauri



Visibile, dettaglio



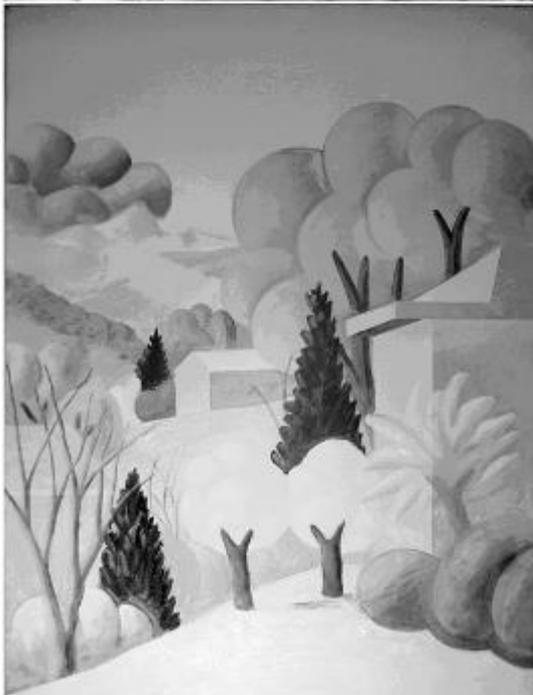
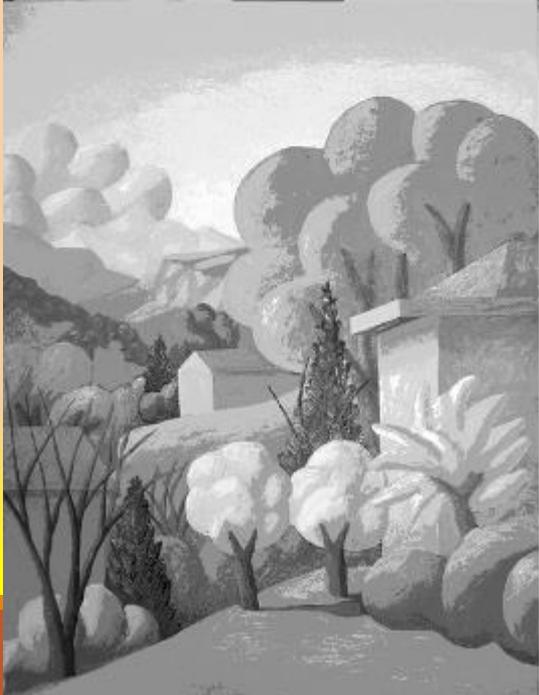
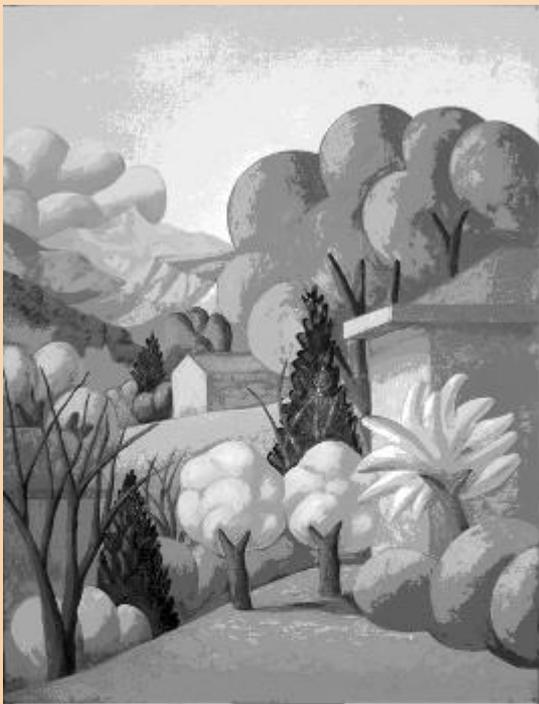
Riflettografia IR SW



# Riflettografia infrarossa LW

---





# Arte contemporanea



Merda d'artista, Piero Manzoni, 1961



# Fluorescenza UV



Il falso



Immagini al  
microscopio, 55x



# IRFC

## Infrarosso falso colore

---

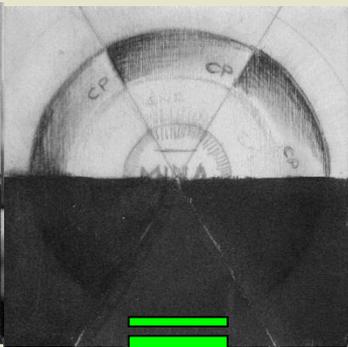
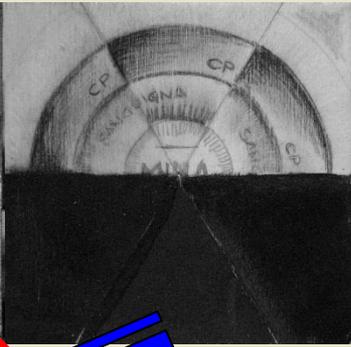
Metodo di riconoscimento dei pigmenti  
mediante analisi di immagini

B

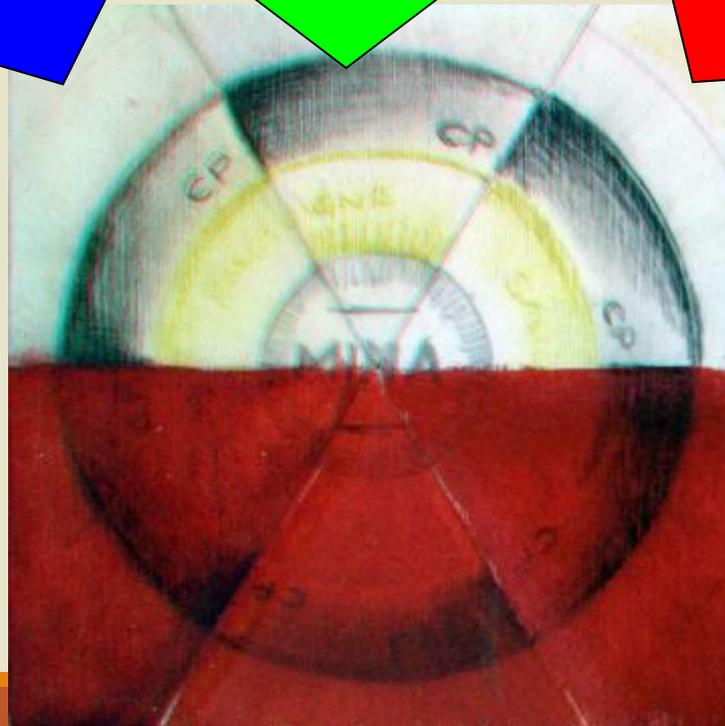
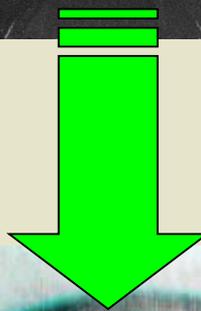
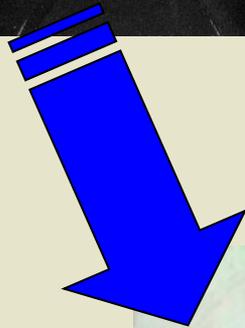
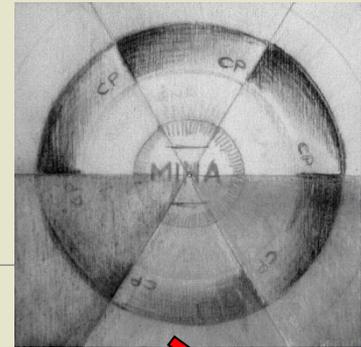
G

R

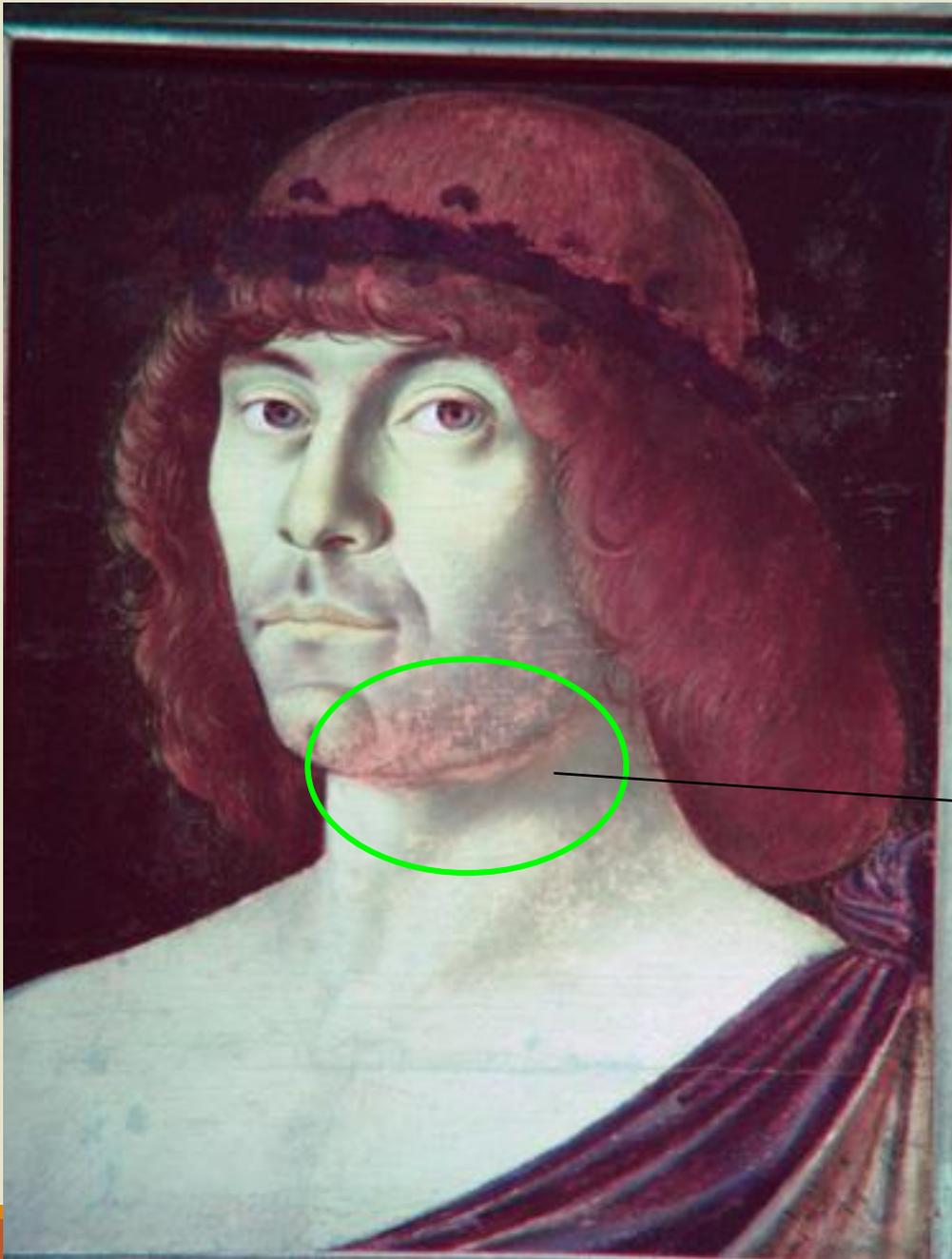
IR



+



IRFC digitale  
Antonello da Messina, c. 1460,  
Civiche Raccolte Milano Italy



Restauro effettuato in  
bianco di zinco al posto  
del bianco di piombo  
originario

# Gaudenzio Ferrari, il martirio di S. Caterina, Pinacoteca di Brera



---

Grazie per l'autentica attenzione