

Archivio di Stato di Modena

28 maggio 2009

***“Strumenti scientifici in  
archivio: quali informazioni  
si ricavano?”***

Pietro Baraldi

Dipartimento di Chimica  
Università di Modena e Reggio  
Emilia

# Percorso

**Dallo studio alla conoscenza della storia  
dei materiali e alla valutazione  
dell'autenticità**

**Una somma di materiali di varia natura**

# Metodi scientifici non distruttivi

- Metodi molecolari
- Spettroscopia infrarossa (MicIR)
- Spettroscopia Raman (MicR)
- Riflettografia IR
  
- Metodi atomici
- Fluorescenza di Raggi X (XRF)
- PIXE, PIGE



# Problemi

- **Materiali cartacei**
- Tipo di carta: pasta, additivi, azzurranti, cariche,
- Materiale scrittoria: inchiostri, spolveri, ...
- Miniature, ornati, incipit
- Macchie
- Cadute: di inchiostro e di colori
- Cancellazioni, Riscritture

# Pergamene

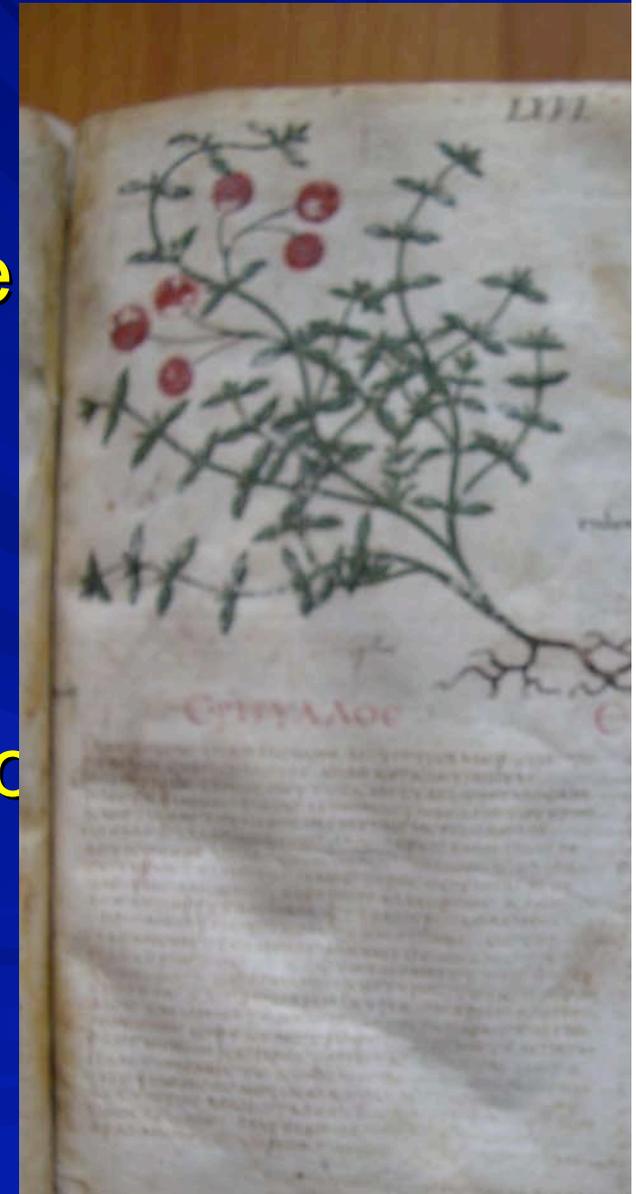
- Residui di lavorazione
- Materiali scrittòri
- Miniature, ornati e incipit
- Comprensione di tecniche e di provenienza
- Degrado dei pigmenti, strati preparatori,...

# Rilegature antiche

- Copertine:
- Legno: dipinto o scritto
- Tessuto: proteina o cellulosa
- Cuoio, punzonature, pigmenti
- Metallo o lega
- Incisioni, nielli, smalti, pietre
- Placche eburnee dipinte

# Pigmenti medievali

- Policromia
- Verdigris, malachite, terra verde
- Azzurrite, oltremare, indaco
- Cinabro minio
- Biacca carbone
- Ocra gialla ocra rossa orpimento
- Purpurina (XIII sec.)



# Pigmenti per la miniatura

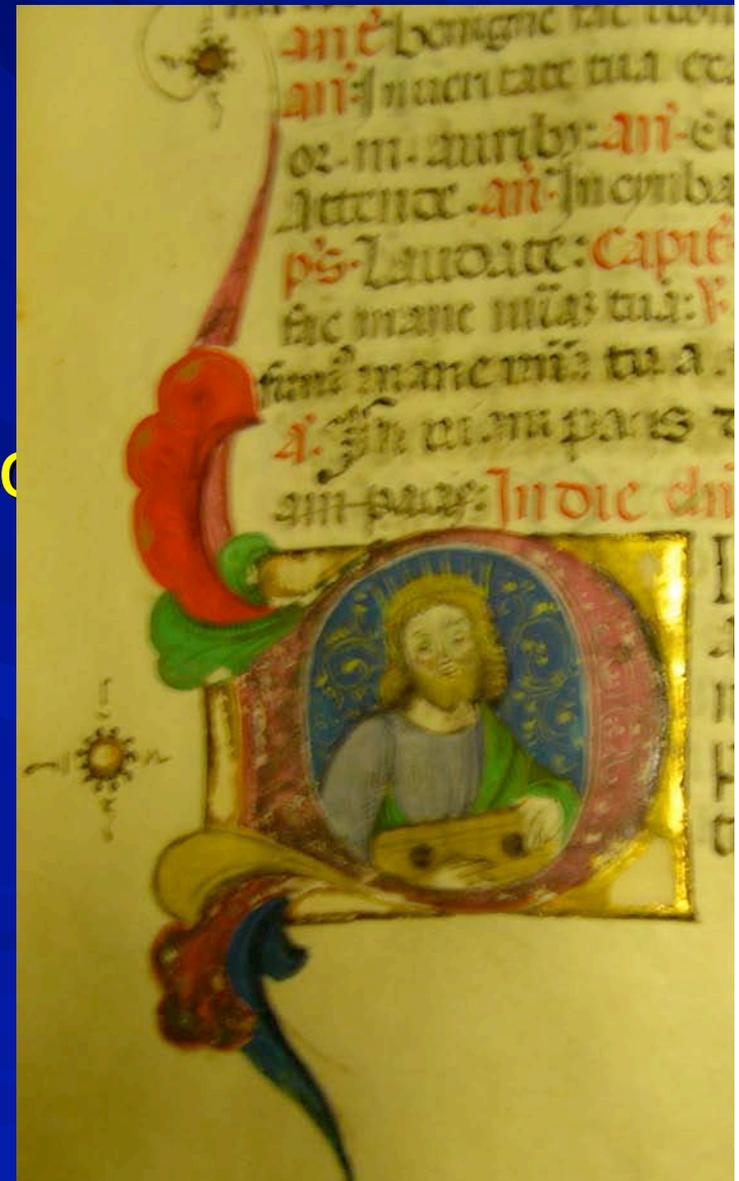
- Lapislazzuli
  - Minio
  - Carbone
  - Malachite
  - Purpurina
  - Porpora
  - Oricello, orpimento, indaco, robbia
- Cinabro
  - Biacca
  - Azzurrite
  - Lacca rossa
  - Litargirio
  - Brasile

# Pigmenti insoliti

- Erinite: dipinti romanici spagnoli
- Jarosite: dipinti romani e rinascimentali
- Vivianite: dipinti tedeschi
- Oro musivo: codici fiamminghi e rinascimentali italiani

# Pigmenti rinascimentali

- Giallolino, giallo di Napoli
- Cinabro, robbia, minio
- Biacca
- Azzurrite, oltremare, indaco
- Malachite, terra verde
- Oro musivo
- Lamina d'argento
- Lamina di stagno



# Storia dei pigmenti post 1400

Inizio utilizzo	Pigmento	Fine utilizzo	Inizio utilizzo	Pigmento
1400	<i>Terre d'ombra</i>		1842	<i>Vermiglio Antimonio</i> , $Sb_2S_3$
1500	<i>Bianco Bismuto</i>		1847	<i>Giallo Zinco</i> , $ZnCrO_4$
1549	<i>Cocciniglia</i> , colorante organico con mordente		1850	<i>Blu di Prussia + Giallo Cadmio</i> , vedi formule
1550	<i>Smalto</i> , vetro a base di silicato di Co e K	1625	1850	<i>Blu Cobalto + Giallo Napoli</i> , vedi formule
1565	<i>Grafite</i>		1850	<i>Blu Cobalto + Giallo Cadmio</i> , vedi formule
1600	<i>Marrone Van Dike</i> , carbone		1850	<i>Giallo Cobalto</i> , $CoK_3(NO_2)_6 \cdot H_2O$
1610	<i>Giallo Napoli</i> , $Pb_3(SbO_4)_2$		1850	<i>Ossidi di Ferro</i>
1700	<i>Blu di Prussia</i> , $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$		1854	<i>Verde Ultramarino</i>
1700	<i>Blu di Prussia + Giallo Ocra</i> ( $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ )		1856	<i>Carbone-Pece (Malva)</i>
1778	<i>Verde Scheele</i> , $CuHAsO_3$		1861	<i>Violetto Cobalto</i> , $Co_3(AsO_4)_2$
1781	<i>Giallo Turner</i> , $PbOCl_2$		1862	<i>Cromo Ossido</i> , $Cr_2O_3$
1788	<i>Verde Smeraldo</i> , $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$		1864	<i>Nerofumo</i>
1800	<i>Bario Solfato</i> , $BaSO_4$		1868	<i>Alizarina (sintetica)</i> , 1,2-didrossiantrachinone
1800	<i>Giallo Cromo</i> , $PbCrO_4$		1871	<i>Nero Manganese</i> , $MnO$
1800	<i>Rosso Cromo</i> , $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$		1874	<i>Litofono</i> , $ZnS + BaSO_4$
1800	<i>Giallo Indiano</i> , Ca o Mg euxantato		1886	<i>Polvere di Alluminio</i> , Al
1800	<i>Verde Cromo (Blu di Prussia + Giallo Cromo)</i>		1890	<i>Violetto Manganese</i> , $Mn(NH_4)_2(P_2O_7)_2$
1802	<i>Blu Cobalto</i> , $CoO \cdot Al_2O_3$ vetroso		1900	<i>Bario Solfato</i> , $BaSO_4$
1805	<i>Blu Ceruleo</i> , $CoO \cdot nSnO_2$		1910	<i>Rosso Cadmio</i> , $Cd(S, Se)_4$
1809	<i>Bario Cromato</i> , $BaCrO_4$		1916	<i>Bianco Titanio</i> , $TiO_2$
1810	<i>Calcio Carbonato</i> , $CaCO_3$		1920	<i>Bianco Antimonio</i> , $Sb_2O_3$
1817	<i>Giallo Cadmio</i> , $CdS$		1926	<i>Rosso Cadmio</i> , $CdS + BaSO_4$
1824	<i>Ultramarino (sintetico)</i> , silicato di Na, S e Al		1927	<i>Giallo Cadmio</i> , $CdS + BaSO_4$
1825	<i>Rosso Cromo</i> , $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$		1930	<i>Arancio Molibdeno</i> , $7PbCrO_4 \cdot 2PbSO_4 \cdot PbMoO_4$
1825	<i>Viridiana</i> , $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$		1935	<i>Blu Manganese</i> , $Ba(MnO_4)_2 \cdot BaSO_4$
1826	<i>Alizarina (naturale)</i> , 1,2-didrossiantrachinone		1935	<i>Blu Ftalocianina</i> , Cu ftalocianina
1825	<i>Bianco Zinco</i> , $ZnO$		1938	<i>Verde Ftalocianina</i> , Cu ftalocianina clorinata
1836	<i>Giallo Strenzio</i> , $SrCrO_4$		1950	<i>Blu Manganese</i> , $Ba(MnO_4)_2 + BaSO_4$
1834	<i>Verde Cobalto</i> , $CoO \cdot xZnO$		1956	<i>Arancio Mercadiano</i>
1840	<i>Bario Solfato</i> , $BaSO_4$			

## prodotti sintetici tra '700 e '800

1797

Scoperta del cromo di  
Vauquelin

Viridian ossido di cromo

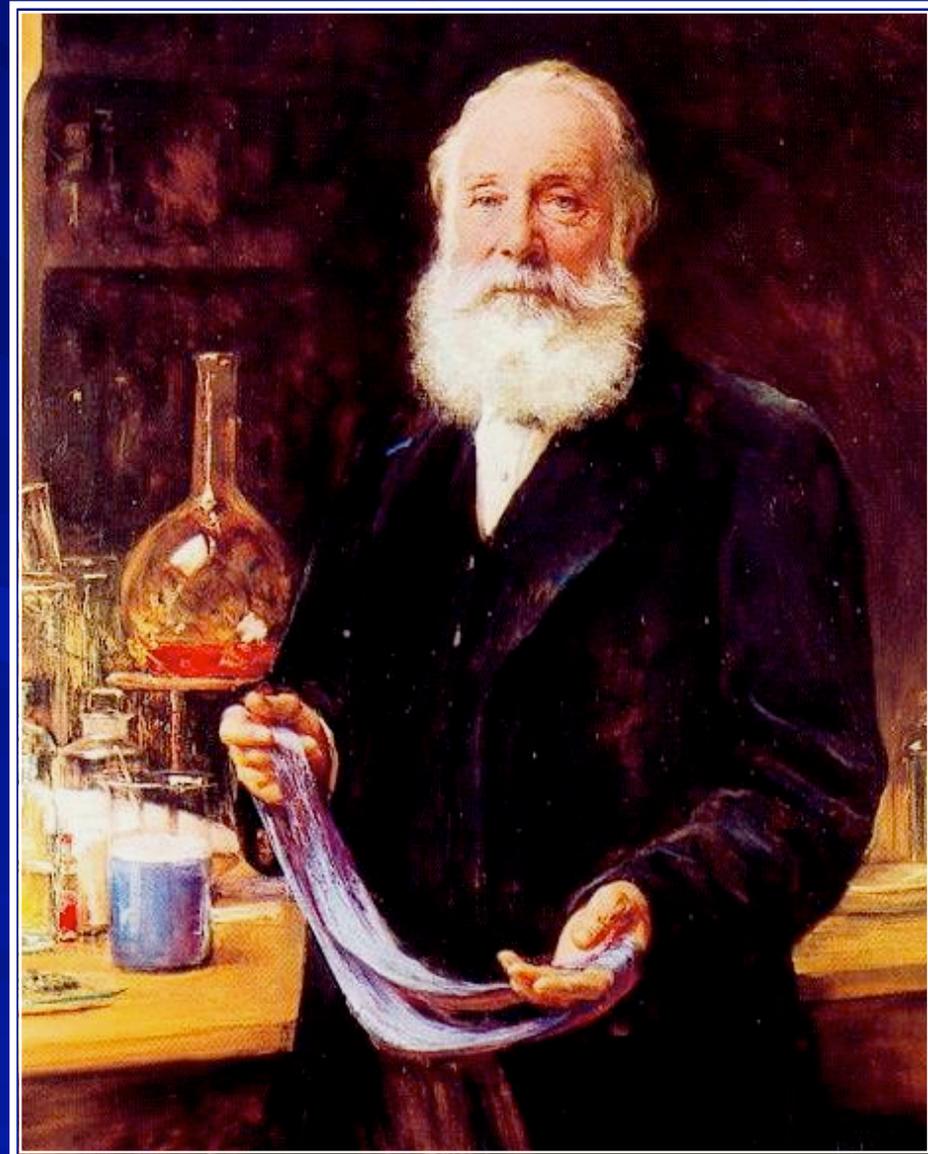
Giallo limone Cromati di  
calcio piombo e bario

1856

Scoperta della malveina  
di Henry Perkin

(1838-1907)

Allievo di Hofmann al  
Royal College of Chemistry



# corrispondenza

Materiale postale prefilatelico

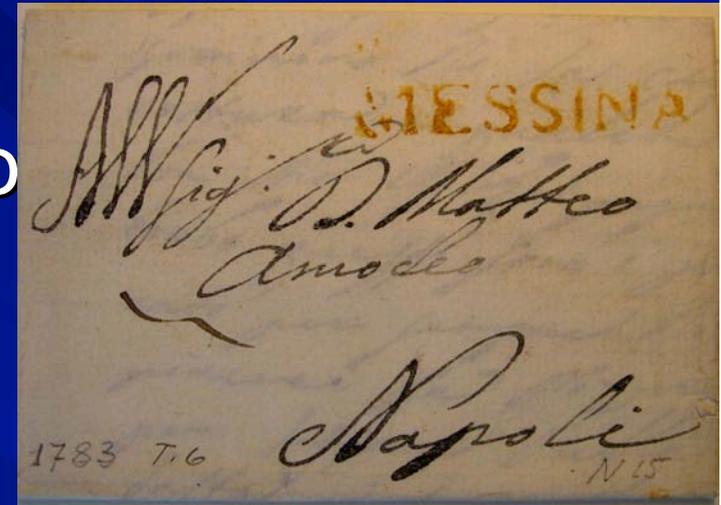
Materiale filatelico

Falsificazioni di francobolli

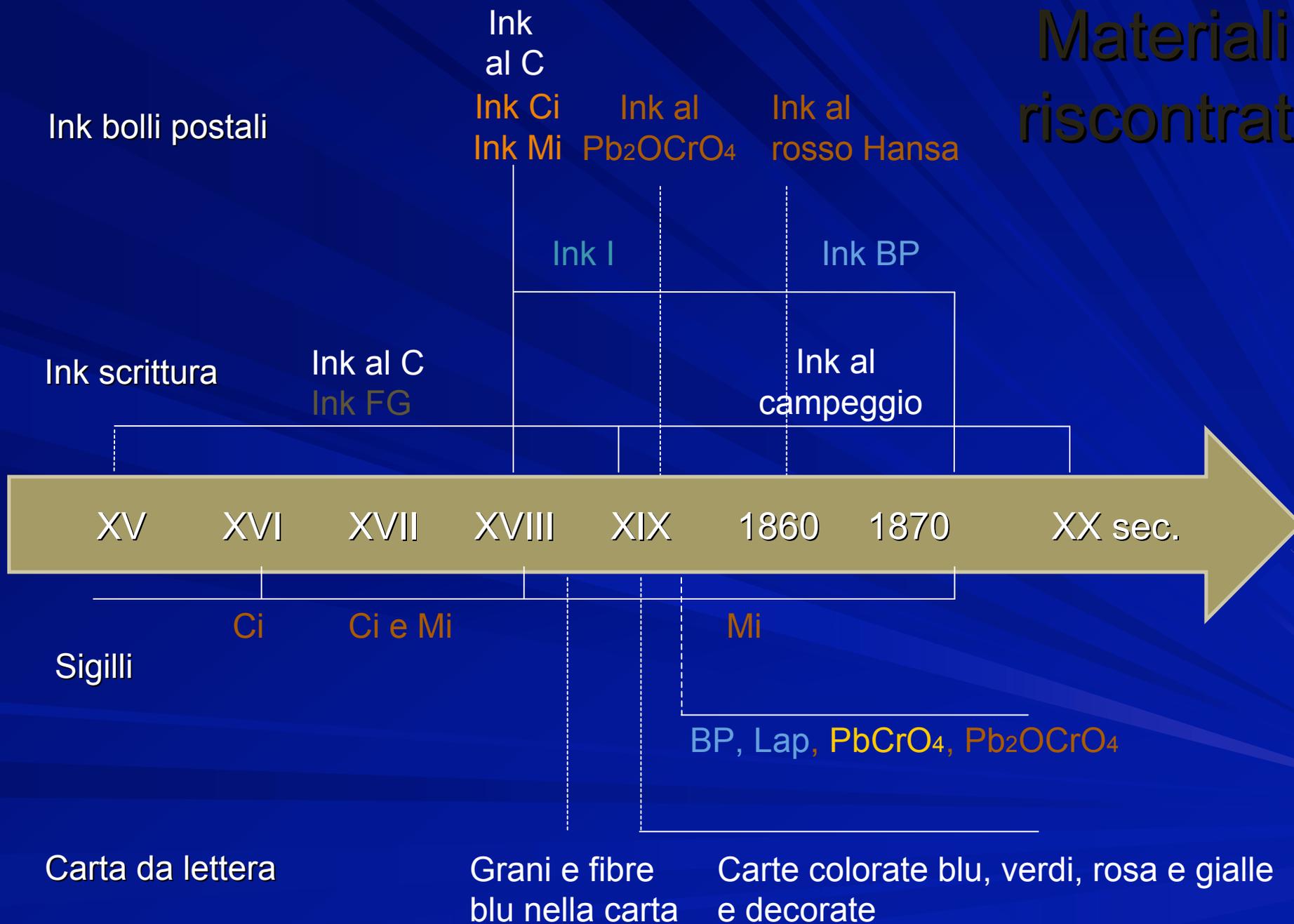
Di timbri

Di carte

Sigilli



# Materiali riscontrati

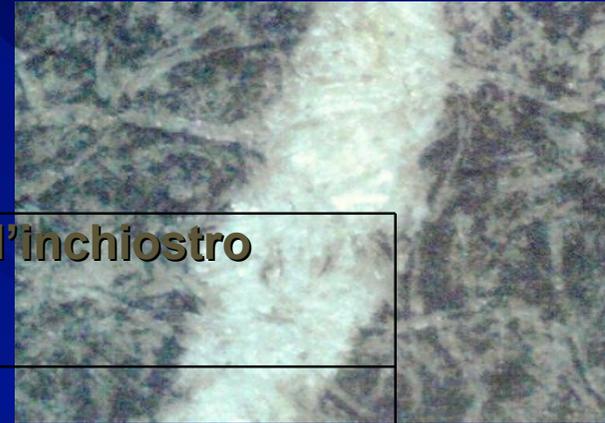
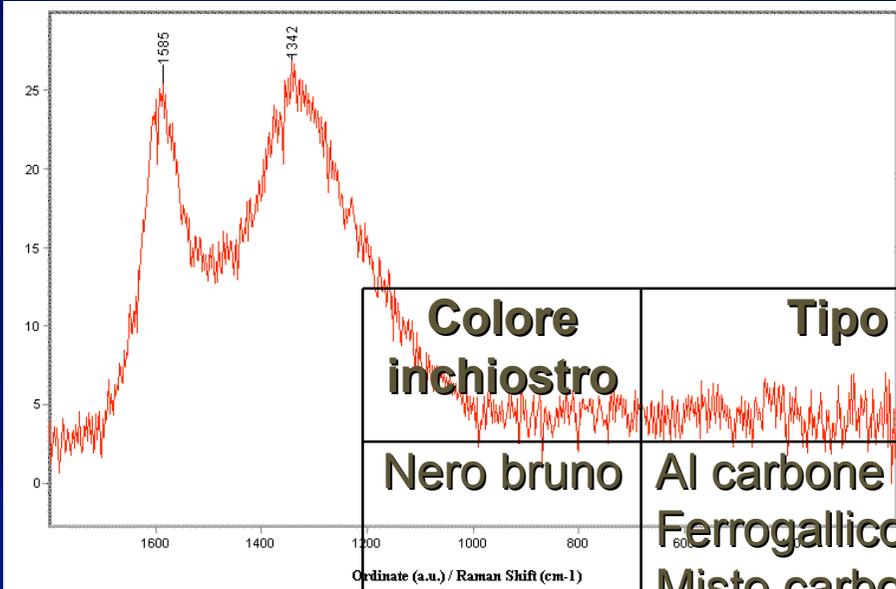


# Gli inchiostri

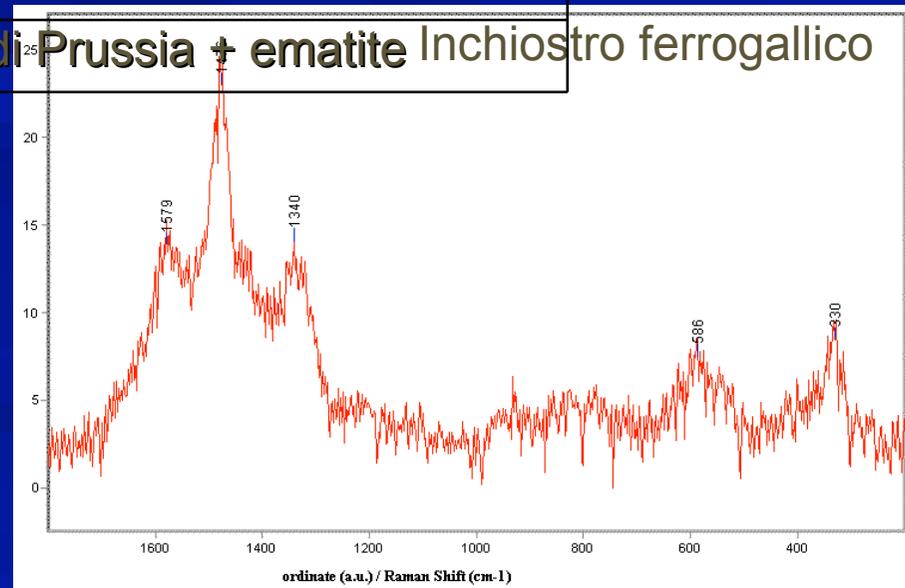
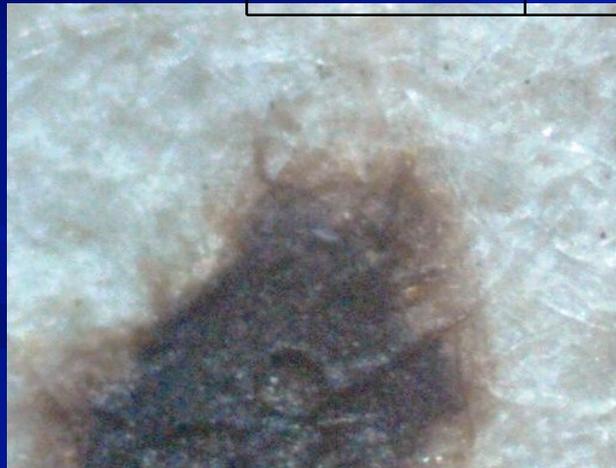
- Fondamentalmente tre tipi:
- A base di carbone
- A base di estratto da galle
- A base di campeggio
- Il primo richiede tempera con gomma arabica
- Il secondo un'estrazione dell'acido gallico
- e l'aggiunta di vetriolo romano ( $\text{FeSO}_4$ )
- Il terzo estrazione e fissazione

## Gli spettri Raman relativi sono diversi

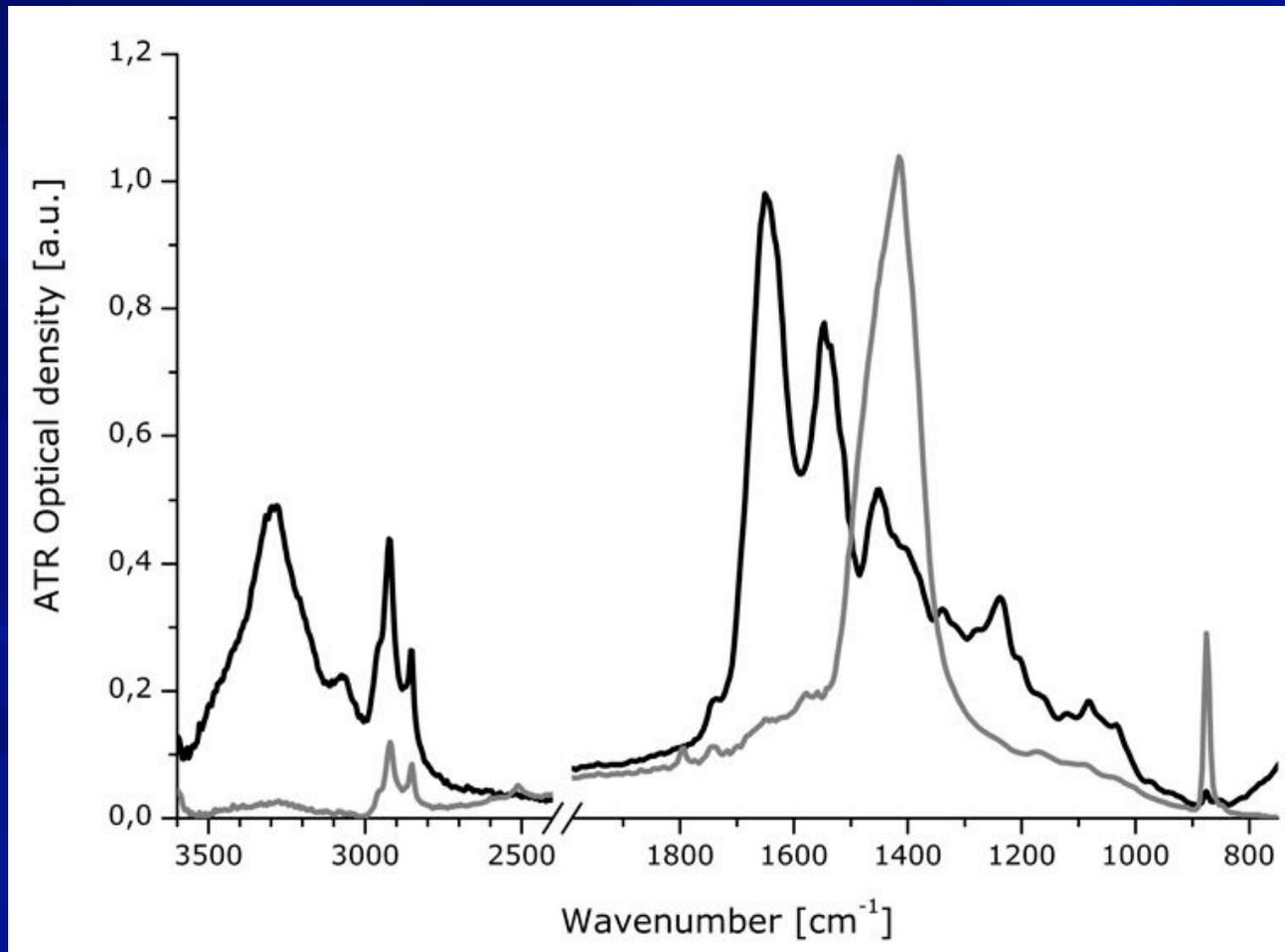
- Carbone 2 soli picchi a circa 1380 e 1580  $\text{cm}^{-1}$
- Gallato di ferro 3 picchi: il più intenso a 1490  $\text{cm}^{-1}$



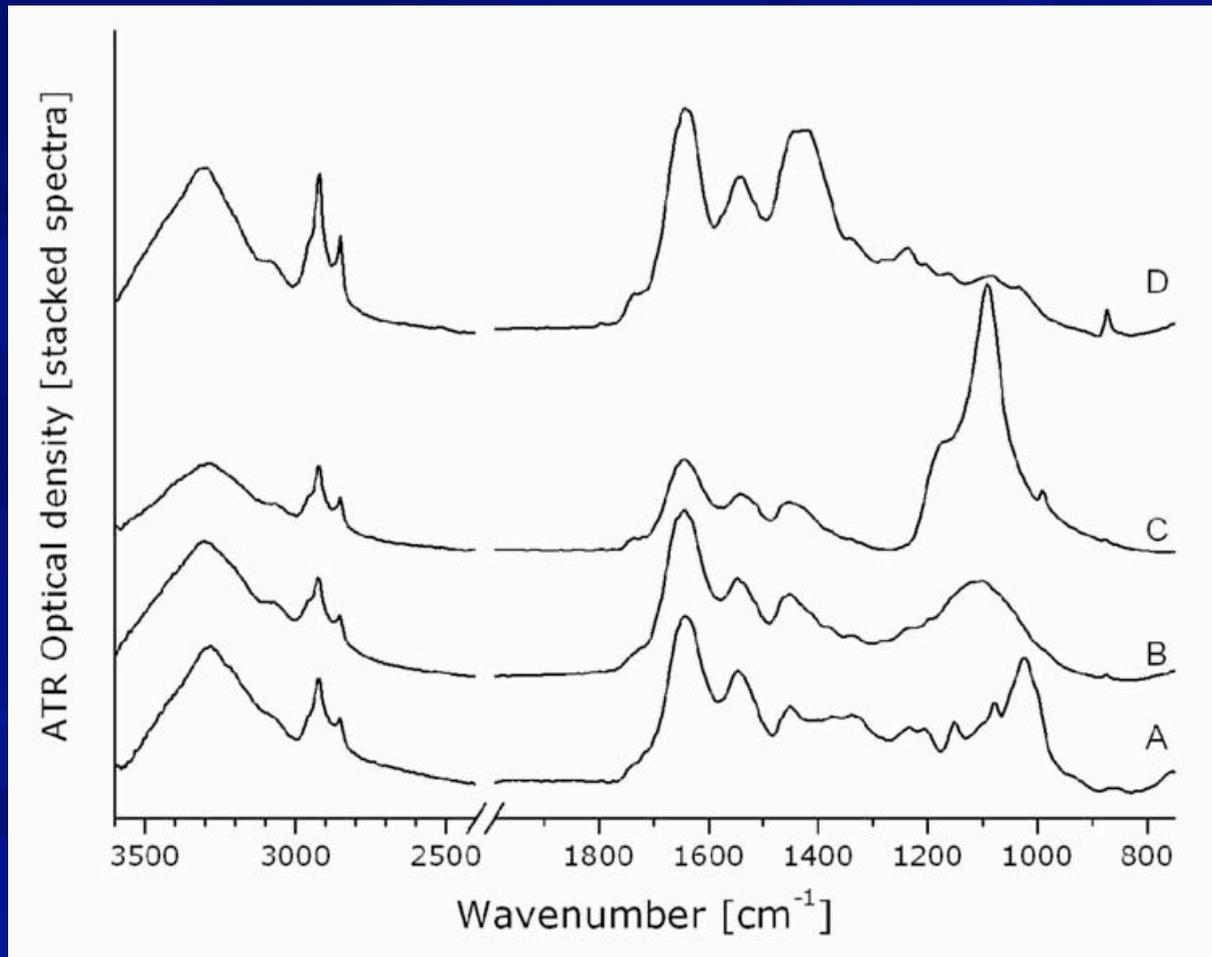
Colore inchiostro	Tipo d'inchiostro
Nero bruno	Al carbone Ferrogallico Misto carbone e ferrogallico Al campeggio
Blu	Blu di Prussia + ematite Inchiostro ferrogallico



# Marina bicchieri pergamene



# trattamenti

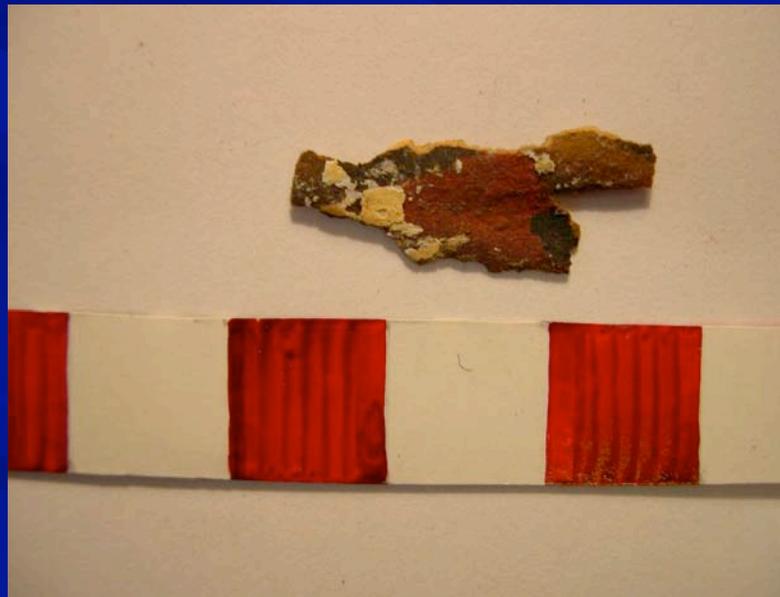


Pergamena  
ebraica  
antica,  
moderna,

Trattata con  
allume e  
galla, calce  
e galla

# Carte da parati, decoro e soffitti

- Uso delle carte dal Rinascimento
- Carta da involti, rivestimenti
- Cataloghi di materiali cartacei dipinti



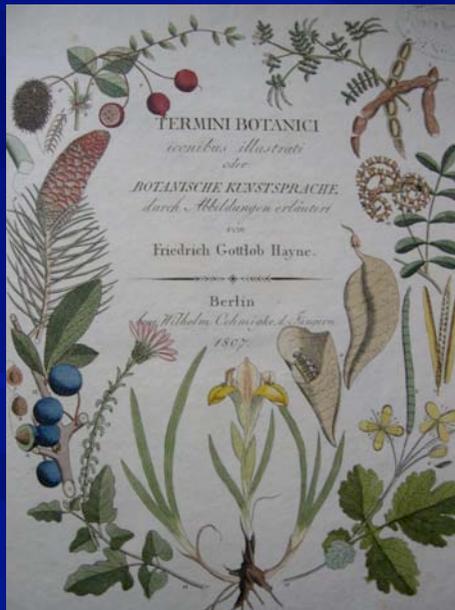
# wallpapers

- a paper published in June 2003 issue of the journal *Nature* finds that **Morris** used arsenic in the pigments of his wallpapers, despite widespread reports of its toxicity.



# Riviste e acquarelli dell'800

- Permettono di ricostruire la storia dei pigmenti al comparire dei nuovi prodotti chimici



Hayne, 1807 Orto Botanico di Modena:

Indaco, Blu di Prussia, Cinabro, Minio, Biacca, calcite, carbone, Ematite

# Nuovi pigmenti



Crocoite, bianco di bario

# Strumenti per la miniatura

- Come si operava? Quali strumenti?
- Mortai o Piastre lapidee per macinazione
- Pestelli, pennelli e penne
- Contenitori per preparazione dell'albume e dell'inchiostro
- Contenitori per le materie prime
- Conservanti e leganti
- Foglie d'oro in libretti e brunitoi

# Esempio di piastra per macinare da S. Margherita (Piacenza)



Cinabro



Lapislazzuli



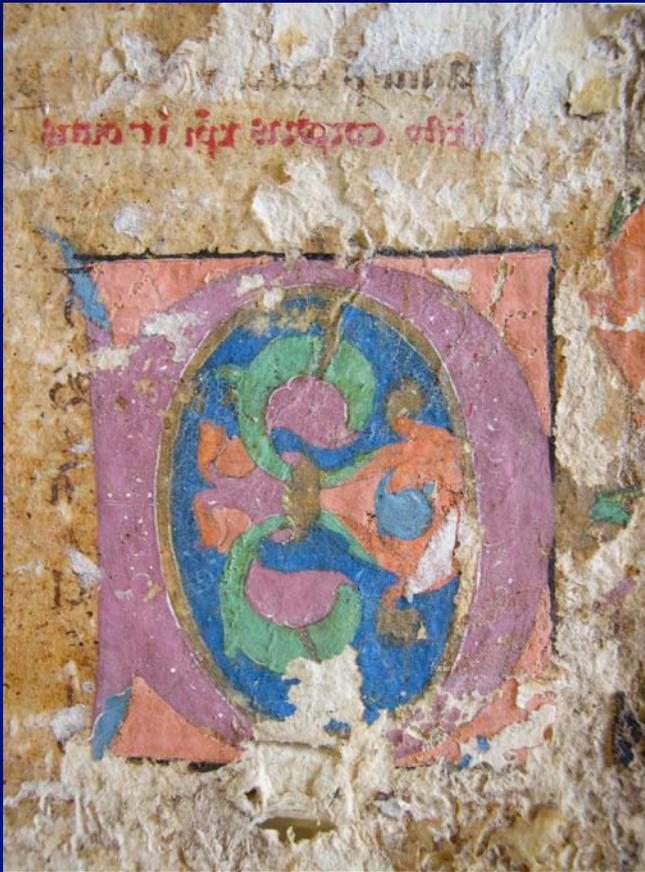
# Materiale librario e carte dipinte

- Libri a stampa con acquarellatura o miniatura
- Il Dioscoride del Matthioli
- La Bibbia di Gutemberg
- Gli Erbari



# Analogie o pertinenze scrittorie

Frammenti pergamenei: purpurina



# Materiali per il disegno

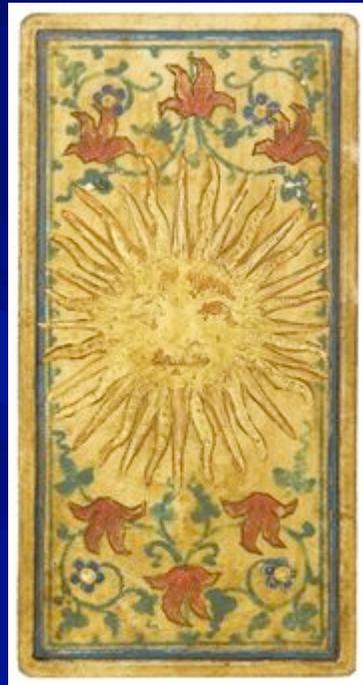


Pochi pigmenti e in strato  
sottile

# Un disegno di Leonardo: bozzetto per la battaglia di Anghiari



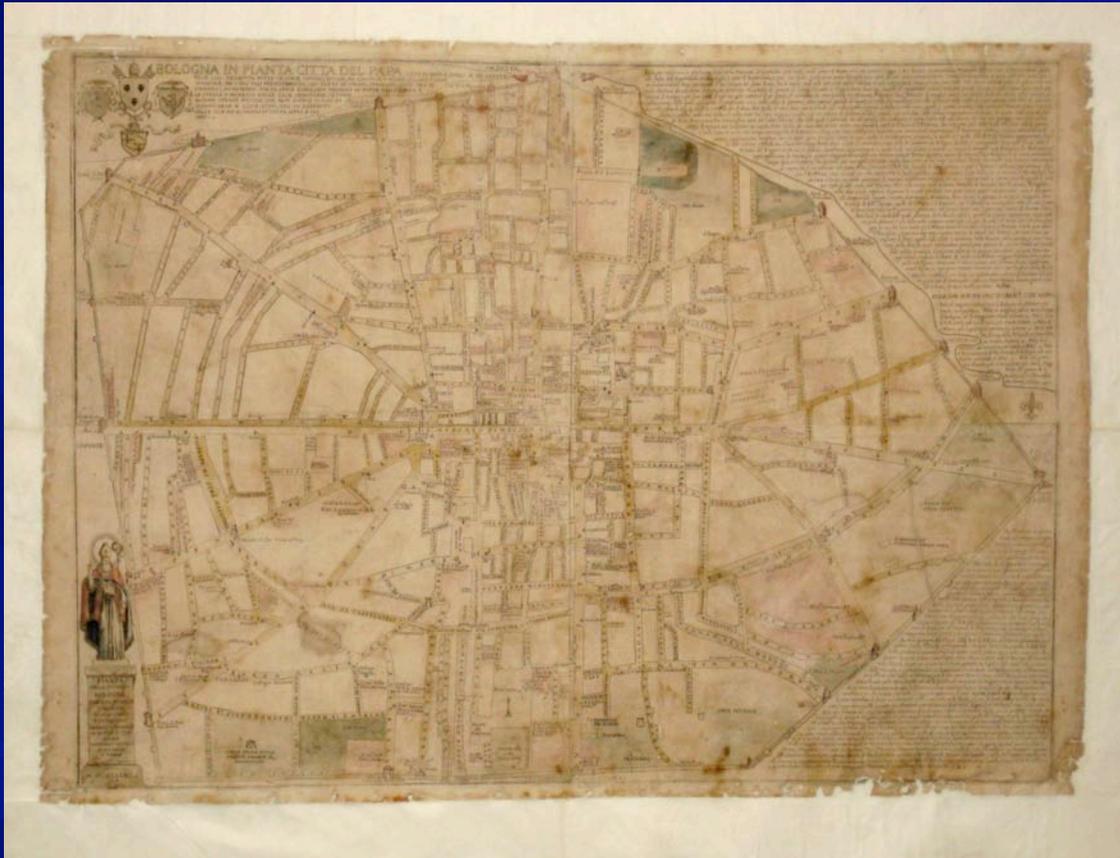
# Opere di pittori celebri



**Carta da  
Trionfi**

**Franceschini:  
pagamenti per  
l'esecuzione  
delle carte**

# Diagnostica preliminare della Mappa di Bologna del Mitelli



# La tavolozza

- Il verde-azzurro del manto di San Petronio è costituito da Azzurrite
- le parti in nero da Carbone
- il rosso e l'incarnato della mano destra da Cinabro,
- il rosso dei tetti delle case è ottenuto con Cinabro ed Ematite.
- L'erba delle zone verdi è stato ottenuto con Malachite e Indaco
- l'azzurro verdastro alla base dell'immagine è Indaco
- le strade tinte leggermente in giallo sono realizzate con una lacca
- il giallo della mitra è Goethite e quindi ad un'ocra gialla. Il bianco è sempre ottenuto con la tecnica a risparmio.

# Falsificazioni frequenti

- Bolli
- Francobolli
- Pergamene
  
- Operazioni:
  - Timbratura, sovrastampe, aggiunta decori, variazioni di colore artificiale, stampa ex novo

- Esistono falsi antichi riportati dai cataloghi:
- Individuati già nel secolo XIX
- Sono da considerare come le copie di autori famosi quasi contemporanei
- Hanno quotazioni

# Falsi culturali

- Inscrizioni su lapideo antiche o recenti
- Motivazione: sostenere ipotesi o abilità
  
- Le statue di Modigliani
- Motivazione: andare incontro alle aspettative

# Individuazione di un falso

- l'oggetto ha composizione completamente diversa da quella dichiarata
- l'oggetto contiene sostanze non compatibili o in percentuali non compatibili con l'età storica attribuitagli
- l'età dell'oggetto, determinata con metodi di datazione, non è compatibile con quella dichiarata

# Criteri per l'autenticazione

- Lavorare in equipe
- Identificare la documentazione storica
- Conoscere le caratteristiche dell'autentico (tipologia, dimensioni, palette,...)
- Conoscere le tecniche antiche e i materiali necessari, i prodotti di alterazione, le patine, ...
- Controllare la conformità del manufatto con il tempo e il luogo
- Controllare la conformità della Stratigrafia
- Tenere presenti gli eventi noti: incendi, seppellimenti, restauri ...

# Tecniche di indagine

Tecnica	Utilizzo
Datazione al radiocarbonio	Misura dell'età di un artefatto ligneo
Fluorescenza UV	Identifica i ritocchi
fotografia infrarossa	Identifica le pitture precedenti
Radiografia X convenzionale	Identifica lavori precedenti sotto la superficie
Spettroscopia XRD	Identifica composti cristallini

Le tecniche analitiche non possono provare che un certo artista abbia creato il tale oggetto, ma possono escludere questa ipotesi provando che i materiali utilizzati erano indisponibili quando l'oggetto è stato presumibilmente creato

# Casi di studio

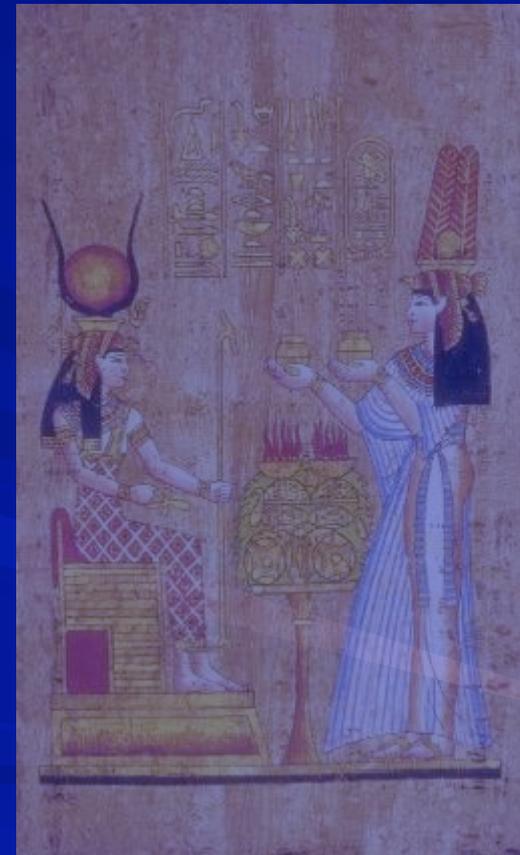
- Il critico d'arte chiede una verifica
- Il mercante d'arte chiede un controllo
- Il privato chiede di conoscere il valore della sua opera
- Il Museo vuole essere certo dell'opera

# Papiri egiziani dubbi

Papiro Lotus



Papiro Nefertari



# Identificazione di pigmenti in papiri

Colore	Pigmento	Anno	Papiri						
			<i>Cleopatra</i>	<i>Ramsete</i>	<i>Lotus</i>	<i>Nefertari</i>	<i>Coppia</i>	<i>3 Regine</i>	<i>Petrie</i>
Bianco	Anatasio Calcare	1923 antico	SI		SI	SI			
Blu	Blu Egiziano	antico							SI
	Blu di ftalocianina	1935	SI	SI			SI		
	Blu oltremare sintetico	1828			SI	SI			
	Blu di Prussia	1704				SI			
Bronzo	rame	antico							
Giallo	Giallo Hansa	1910		SI		SI			
Nero	Carbone	antico							SI
Oro	lega rame - zinco	antico				SI			
Rosso	a base organica	?	SI			SI			
	Ocra rossa	antico	SI		SI	SI			SI
	Orpimento	antico							SI
	PR 112 ( $\beta$ -naftolo)	1939		SI	SI		SI	SI	
	Pararealgar	antico							SI
Verde	Malachite	antico							SI
	Verde di ftalocianina	1936			SI				

Come si nota dalla tabella precedente, nei papiri da autenticare l'analisi delle parti colorate ha mostrato la presenza di pigmenti evidentemente incompatibili con l'attribuzione temporale dei documenti

# La Mappa di Vinland

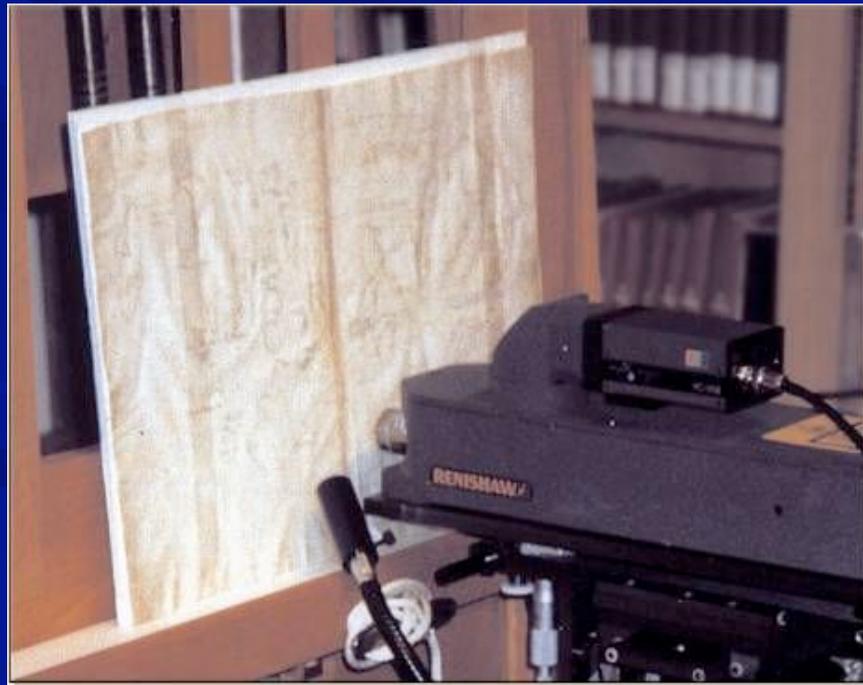


La pergamena nota come Vinland Map è una mappa del mondo eurocentrico, conservata presso la biblioteca della Yale University (Connecticut).

Gli studiosi continuano a dibattere sull'autenticità della mappa e fu fatto notare che la Groenlandia fosse disegnata in modo troppo preciso per risalire al XV secolo.

Nel 2001 la pergamena fu analizzata dai ricercatori dei Christopher Ingold Laboratories dell' University College di Londra, mediante tecnica Raman. Due colori erano presenti sulla pergamena: le righe gialle e tratti di righe nere sovrapposte alle gialle, ma in gran parte svanite.

Nelle zone con caduta esiste dell'anatasio  $TiO_2$ , la cui data minima di introduzione nel mondo pittorico è il 1908



# Cavallino cinese (I sec a.C.?)



Colore lilla: Porpora di Han:  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$  solo in Cina

# ringraziamenti

- Per l'invito a tenere questa relazione
- I Direttori delle singole istituzioni per l'uso delle immagini
- Tutti i presenti per l'ascolto