

---

# La legatura dell'Evangelario Marciano Lat III,111: storia di un felice connubio fra arte e scienza

**Armida Sodo**

*Dipartimento di Scienze, Università degli studi di Roma III*

---

**L**a spettroscopia Raman, ormai da diversi anni, è impiegata ampiamente e con successo nel campo dei Beni Culturali per la caratterizzazione di oggetti di interesse storico-artistico e per lo studio dei processi di degradazione. In questo articolo, vengono riportate le misure effettuate sulla legatura del codice Lat III,111, appartenente alla Biblioteca Marciana di Venezia. La legatura, in stile bizantino e datata XIII secolo è in argento placcato d'oro ed è decorata con pietre preziose e semi-preziose e con smalti cloisonné. Tramite spettroscopia Raman è stato possibile individuare i pigmenti impiegati per realizzare gli smalti, caratterizzare i prodotti di corrosione dei vari metalli ed identificare le numerose pietre preziose utilizzate nella realizzazione di questa opera. Le misure di spettroscopia Raman hanno pertanto contribuito in maniera significativa al-

la conoscenza dell'oggetto e hanno fornito importanti informazioni per il restauro dell'opera.

## Arte e Scienza

Fin dall'antichità gli uomini hanno sempre creato, costruito o realizzato oggetti che fossero in primo luogo funzionali per le loro necessità e in secondo luogo che esprimessero il concetto di arte e di bello nelle sue varie e complesse accezioni.

I Beni Culturali rappresentano, quindi, non solo la memoria storica del nostro passato essendo l'espressione artistica, culturale, sociale e tecnologica dei secoli e delle civiltà che ci hanno preceduto, ma esprimono anche la mentalità e le ideologie del nostro mondo contemporaneo.

Col passare dei secoli, poi, sono cambiate non solo le motivazioni che portano alla realizzazione di Beni Culturali ma anche, e soprattutto, le metodologie di realizzazione ed i materiali impiegati. Lo studio integrato degli oggetti d'arte, dai più antichi fino alle opere contemporanee, contribuisce perciò in maniera significativa non solo alla conoscenza dell'oggetto, già di per sé

importante, ma fornisce informazioni fondamentali per inserire questi oggetti in un contesto più ampio.

Già da diversi anni, il lavoro dello storico dell'arte e quello del restauratore vengono sostenuti da quello dello scienziato. Vaste aree della scienza come la chimica, la fisica e la biologia possono, infatti, contribuire in maniera significativa ad una più approfondita conoscenza dell'opera d'arte da un punto di vista dei materiali costitutivi, della tecnica di esecuzione e dello stato di conservazione [1, 2, 3, 4, 5].

Inoltre, la completa connotazione delle opere d'arte può indirizzare il restauratore alla scelta del più appropriato trattamento conservativo o di restauro. Nel tempo, infatti, fattori intrinseci agli oggetti stessi e all'ambiente esterno contribuiscono al deterioramento dei materiali che porta al danneggiamento e in alcuni casi alla distruzione del Bene Culturale. Per effettuare adeguati trattamenti conservativi e di restauro sono necessarie informazioni riguardanti sia la storia (quando, dove e da chi è stato realizzato l'oggetto d'arte) che i metodi e i materiali di fabbricazione [6, 7, 8].

Lo studio dei Beni Culturali attraverso l'impiego di tecniche analitiche di indagine fornisce, inoltre, un fondamentale contributo in campo forense [9, 10], per la soppressione di frodi ormai sempre più frequenti nel campo degli oggetti d'arte ed in generale per l'autenticazione di un'opera d'arte [11].

Il contributo della scienza al campo dei Beni Culturali non si esaurisce con lo studio dei singoli oggetti d'arte, ma investiga anche i processi di degradazione dei vari materiali, simulando invecchiamenti su provini appositamente preparati ed esplorando nuovi materiali che possono essere impiegati nel restauro [12, 13].

## La Spettroscopia Raman applicata ai Beni Culturali

Fra le moltissime tecniche di indagine impiegate nello studio degli oggetti di interesse storico-artistico, la spettroscopia Raman, per le sue caratteristiche di sensibilità, risoluzione spaziale, velocità di analisi e assoluta non distruttività riveste un ruolo fondamentale [14, 15, 16, 17, 18]

come testimonia il grande successo della conferenza biennale internazionale *Raman in Art And Archaeology* che a settembre 2015 arriverà alla sua ottava edizione [19].

Infatti, per poter essere impiegata nel campo dei Beni Culturali, in particolare per poter effettuare misure direttamente sugli oggetti d'arte, una tecnica analitica deve essere non distruttiva o al massimo micro-distruttiva, per evitare, quanto più possibile, eventuali danni agli oggetti d'arte. Inoltre, deve avere un'alta sensibilità per rilevare materiali o sostanze presenti anche in piccolissime quantità ed infine deve presentare un'elevata risoluzione spaziale, poichè gli oggetti d'arte sono sistemi estremamente complessi che presentano una enorme disomogeneità. A questi primi tre requisiti se ne aggiunge poi un quarto, cioè la possibilità di effettuare misure direttamente in situ, dove l'oggetto d'arte è conservato o collocato. Infatti, dal momento che non tutte le opere documentali o storico-artistiche, a causa delle loro dimensioni o del loro alto valore intrinseco, possono essere trasportate in laboratorio per effettuare le analisi necessarie per la loro connotazione e salvaguardia, diventa indispensabile impiegare una strumentazione portatile che, avendo le stesse prestazioni degli strumenti da laboratorio, possa raggiungere gli oggetti d'arte direttamente nel luogo dove questi sono collocati.

La spettroscopia Raman presenta tutti i vantaggi sopra elencati; non necessitando di alcuna preparazione del campione è una tecnica assolutamente non invasiva (a patto che si presti attenzione alla potenza dei laser impiegati che, in alcuni casi, se non opportunamente filtrati, potrebbero causare fotodegradazione). Inoltre, è una tecnica estremamente veloce: tipicamente infatti uno spettro Raman si raccoglie in tempi dell'ordine dei minuti. Grazie all'impiego di laser di alta qualità e di ottiche da microscopio è possibile ottenere risoluzioni spaziali inferiori al micron.

Nell'ambito dei Beni Culturali, la spettroscopia Raman è generalmente utilizzata sia per la semplice analisi chimica (ad esempio il riconoscimento di pigmenti o di prodotti di degrado), sia per trovare risposte a problemi di conservazione, studiare meccanismi di invecchiamento, identificare tecnologie di produzione o trat-

tamenti superficiali e determinare il grado di deterioramento o di corrosione delle superfici esposte.

In generale, quindi, la spettroscopia Raman può fornire informazioni sulla composizione molecolare, sul tipo di legami chimici presenti e sulla fase cristallina in cui si presenta il campione. Una analisi quantitativa delle concentrazioni delle diverse componenti del campione è estremamente difficile, quindi generalmente la spettroscopia Raman viene utilizzata unicamente per ottenere informazioni semi-quantitative [20]. Per le sue caratteristiche, dunque, la spettroscopia Raman nasce per lo studio della materia condensata. Negli ultimi anni, c'è stato un notevole incremento dei campi di applicazione, in particolare in ambiti di carattere fortemente applicativo, quali la farmaceutica, studi forensi, analisi ambientali e caratterizzazione e monitoraggio dei beni culturali [21, 22, 23].

Ma cos'è la spettroscopia Raman?

La prima osservazione sperimentale dell'effetto Raman risale alla fine degli anni venti del XX secolo, quando il fisico indiano Sir Chandrasekhara Venkata Raman, osservando la diffusione della luce da parte di un volume d'acqua, (in particolare, un raggio di sole opportunamente focalizzato e filtrato) notò accanto alla componente dovuta alla diffusione elastica, la presenza di un debole segnale a frequenza diversa da quella incidente [24]. Questa scoperta, e la sua brillante interpretazione, valse al fisico indiano il premio Nobel nel 1930 (ed il titolo di Sir).

Il fenomeno può essere così descritto: quando la materia viene irraggiata con luce monocromatica, la cui frequenza viene scelta in modo da non essere assorbita dal campione stesso, una sua parte viene diffusa dalle molecole in direzioni diverse da quella del raggio incidente. Da un'analisi spettroscopica risulta che la maggior parte della radiazione diffusa mantiene la stessa frequenza della sorgente. Tale fenomeno costituisce la diffusione Rayleigh o elastica, la cui intensità è proporzionale alla quarta potenza della pulsazione. Se si impiegasse della luce bianca si avrebbe quindi diffusa più fortemente la parte blu dello spettro rispetto a quella rossa. Questo spiega, ad esempio, il colore blu del cielo. La scoperta di Raman consistè nell'osservare che lo spettro della luce diffusa conteneva, oltre alla



Figura 1: Sir Chandrasekhara Venkata Raman

componente elastica, anche una serie di righe, note da allora come spettro Raman, aventi frequenze non contenute nel fascio incidente. Lo spostamento in frequenza di queste righe è indipendente dalla frequenza di eccitazione ed è caratteristico del campione in esame. L'importanza di studiare tale effetto, concretizzata solo grazie all'avvento di sorgenti ad elevata brillantezza (principalmente laser), risiede essenzialmente nel fatto che ogni specie chimica ha un suo caratteristico spettro Raman che può essere usato per la sua identificazione. Tale tipo di spettroscopia infatti è in grado di rivelare la presenza di specie molecolari senza perturbarne l'equilibrio chimico. Inoltre poiché l'intensità della riga è legata alla concentrazione della specie chimica, è possibile svolgere un'analisi semi-quantitativa oltre che qualitativa. Dall'analisi delle forme di riga è possibile risalire anche ai moti molecolari che avvengono all'interno di un campione, permettendo così una comprensione più approfondita di tali fenomeni. Da un punto di vista teorico, una spiegazione esaustiva dell'effetto Raman è abbastanza complessa e necessariamente coinvol-

ge concetti fondamentali della meccanica quantistica. L'origine dello spettro Raman può essere spiegata anche all'interno di una teoria classica elementare. Sebbene questo modello non sia completamente adeguato, esso consente però di comprendere, per esempio, quale sia il ruolo giocato della polarizzabilità molecolare in questo tipo di spettroscopia [25].

Ovviamente, come tutte le tecniche analitiche, anche la spettroscopia Raman presenta alcune difficoltà. Esistono, infatti, alcuni materiali che non sono Raman attivi (come per esempio i metalli puri e tutti i composti che hanno un reticolo cubico a facce centrate) e che perciò non forniscono alcun segnale analizzabile. In particolare, poi, diventa difficilissimo se non impossibile ottenere spettri Raman quando l'intenso segnale elastico non viene adeguatamente soppresso e a causa dell'effetto competitivo del fenomeno di fluorescenza. Entrambi gli effetti coprono il debole segnale Raman: il primo, sempre presente, viene superato con opportuni filtri nell'apparato sperimentale mentre il secondo, che dipende dalla natura del campione in funzione della radiazione incidente, può essere risolto o minimizzato solo variando la frequenza della luce incidente.

## Caso di studio: la coperta dell'evangelario Marciano (Lat III,111)

Uno dei casi di studio più interessanti che mostrano le diverse potenzialità della Spettroscopia Raman applicata ai Beni Culturali è senz'altro quello sulla legatura del codice Lat III,111 [26, 27] appartenente alla Biblioteca Marciana di Venezia.

Nel 2011, la Biblioteca Marciana di Venezia commissiona ad uno studio privato (Studio P. Crisostomi, Roma) il restauro di due legature di evangelari decorate con smalti e appartenenti alla biblioteca dall'inizio del novecento. Le due legature, entrambe di stile bizantino, sono datate rispettivamente XIII e XV secolo e presentano interessanti interrogativi sulla loro datazione ufficiale e sulla loro realizzazione. In occasione del restauro, vengono affidate a differenti gruppi di ricerca misure di caratterizzazione tramite spettroscopia Raman, fluorescenza di raggi X,



Figura 2: Biblioteca Marciana di Venezia

assorbimento infrarosso ed indagini mineralogiche al fine di fornire informazioni sull'epoca di realizzazione, sul tipo di materiali impiegati e sul loro stato di conservazione.

In questo articolo vengono riportati e discussi i risultati delle indagini Raman sulla legatura più antica, quella del codice Lat III,111.

La coperta di questo codice è costituita da due tavole di legno rivestite da argento placcato d'oro e decorate con pietre preziose e semi-preziose e con smalti cloisonné. Sia la parte frontale che il retro sono divisi in riquadri, in cui spiccano, al centro, l'immagine di Cristo (fronte) e della Madonna (retro). Entrambi sono circondati da dieci riquadri rappresentanti Santi (Fig. 3). La legatura è stata realizzata originariamente nel XIII secolo e sottoposta ad un primo intervento di restauro nel XIV secolo, quando i quattro riquadri smaltati posti agli angoli del retro della coperta sono stati sostituiti con nuovi pannelli decorati con smalti basse-taille (evidenziati dai riquadri rossi in Fig. 3). Questi riquadri sono stati realizzati in maniera completamente differente rispetto all'originale e mostrano diverse lacune.

Scopo delle misure Raman è stato quello di

- individuare la composizione chimica degli smalti delle formelle del XIII secolo e delle quattro sostituite nel XIV, per evidenziare le eventuali differenze;
- caratterizzare i prodotti di corrosione dei vari metalli
- identificare le numerose pietre preziose utilizzate nella realizzazione di questa opera.



**Figura 3:** Legatura del codice Lat III,111 appartenente alla Biblioteca Marciana di Venezia. A destra il piatto anteriore e a sinistra quello posteriore. Nei riquadri rossi sono evidenziate le quattro formelle sostituite nel XIV secolo.

Le misure Raman descritte in questo articolo sono state effettuate tramite un micro spettrometro Raman della Horiba Jobin-Yvon, equipaggiato con una sorgente laser He-Ne ( $\lambda=632.8$  nm, potenza 20 mW) e con due reticoli di diffrazione con 600 r/mm e 1800 r/mm, che permettono una risoluzione spettrale di circa  $9\text{ cm}^{-1}$  e  $3\text{ cm}^{-1}$ , rispettivamente. La radiazione laser è stata focalizzata sul campione tramite obiettivi da microscopio a lunga distanza focale e la diffusione è stata raccolta in *retrodiffusione*. Un filtro olografico (filtro notch) posto lungo il cammino ottico della radiazione diffusa permette di eliminare efficacemente l'intensa componente Rayleigh e mandare sul reticolo solo le componenti Raman. Gli obiettivi utilizzati hanno ingrandimenti che vanno da 4x, per raccogliere da porzioni della superficie del campione relativamente grandi (quasi un millimetro quadro), a 100x, per una analisi ad alta risoluzione spaziale su superfici dell'ordine del micron quadro. La presenza di una telecamera digitale a colori permette di visualizzare,

sullo schermo del computer, l'esatto punto di misura. La radiazione diffusa incide quindi sul reticolo di diffrazione che disperde la radiazione alle diverse frequenze, in modo da illuminare una porzione il più possibile ampia della superficie di un rivelatore CCD (raffreddato a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  per ridurre il rumore termico). Il segnale raccolto dalla CCD viene infine inviato ad un computer per la registrazione e la visualizzazione.

Nel raccogliere gli spettri sulla coperta dell'Evangelario Lat.III,111 le condizioni sperimentali sono state di volta in volta ottimizzate tenendo conto delle dimensioni, della morfologia e della natura della zona di interesse.

### Individuazione della composizione chimica degli smalti

Lo smalto è una sostanza vitrea costituita sostanzialmente da silice ( $\text{SiO}_2$ ), alla quale sono stati mescolati degli ossidi o sali, detti fondenti ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ , etc.) e degli stabilizzanti (generalmente  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , etc.). Mentre i fondenti

servono ad abbassare la temperatura di fusione della silice, gli stabilizzanti servono invece a ridurre l'attacco chimico da parte dell'acqua. La provenienza della silice determina la presenza di impurezze, che possono conferire una lieve colorazione al vetro (la presenza di ioni di ferro ad esempio determina la tipica colorazione verde dei vetri spessi), che altrimenti sarebbero trasparenti e incolori. Si trovano spesso, nelle paste vitree, degli ossidi di piombo che nel corso dei secoli sono stati utilizzati con finalità diverse (come stabilizzanti, fondenti, o per aumentare la trasparenza, la brillantezza e la resistenza) [28].

Nello spettro Raman di qualsiasi vetro (e dunque degli smalti) troveremo quindi le bande caratteristiche della silice a circa  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  (stretching Si - O - Si simmetrico e asimmetrico, rispettivamente). Si tratta di due bande piuttosto larghe e strutturate e di intensità relativa molto variabile da campione a campione, tanto che alcuni autori hanno suggerito una correlazione tra il grado di polimerizzazione della silice e il rapporto tra le intensità delle due bande [29].

Fin dall'antichità si conoscevano quattro diversi metodi per colorare i vetri [28] utilizzati per realizzare vetrate o smalti, ovvero:

- dispersione di ioni di metalli di transizione ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  etc.) nella silice fusa;
- precipitazione di cristalli di piccole dimensioni durante il raffreddamento questa tecnica è generalmente impiegata per opacizzare lo smalto;
- dispersione di un pigmento nella matrice vetrosa;
- dispersione nella matrice vetrosa di polveri metalliche, ad esempio di oro, argento o rame.

Nel primo caso, la spettroscopia Raman non fornirà alcuna informazione aggiuntiva oltre le bande della silice, nel secondo e terzo caso sarà possibile rilevare la presenza delle bande dei cristalli o del pigmento che sono stati dispersi nella matrice; mentre nell'ultimo caso, la presenza di nano particelle metalliche potrà indurre delle variazioni nelle bande della silice, spesso non facilmente rilevabili [30].

## Smalti del XIII secolo

Gli smalti originali che decorano la coperta dell'Evangelario sono stati realizzati con la tecnica detta cloisonné (o lustro di Bisanzio). Questa è una tecnica di smaltatura in cui dei fili metallici estremamente sottili vengono fissati sul supporto metallico di base, delimitando così il contorno di celle (dette anche cloison, da cui il nome) in cui viene poi colato lo smalto. L'effetto è simile a quello di un mosaico, in cui le varie tessere hanno forme e colori differenti [31]. Di seguito, riportiamo i risultati ottenuti sui vari colori di smalto.

### *Smalti bianchi*

La colorazione bianca viene ottenuta di solito per diffusione della luce da parte di particelle di ossidi di metallo (opacizzanti), come la cassiterite (il composto più usato anticamente), il rutilo, lo zirconio etc., disperse nella pasta vitrea [32].

Gli spettri Raman, acquisiti sia sul piatto anteriore che su quello posteriore dalle aree di colorazione bianca, sono tutti caratterizzati da due righe molto strette e intense, rispettivamente a  $478$  e  $632\text{ cm}^{-1}$ , che si presentano sempre con lo stesso rapporto di intensità. La presenza della riga a  $478\text{ cm}^{-1}$  è particolarmente interessante, in quanto ci permette di escludere che siano stati utilizzati per questo manufatto gli opacizzanti più diffusi nell'antichità e in particolare la cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ), che pur avendo una riga Raman caratteristica  $632\text{ cm}^{-1}$ , non presenta la riga a  $478\text{ cm}^{-1}$ .

La letteratura sui vetri colorati registra però l'uso di composti dell'antimonio, gradualmente sostituiti da quelli di stagno, quali la cassiterite, nell'arco di tempo che va dal II al IV secolo d. C. [33]. Tra questi, l'antimoniato di calcio ( $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) ha un caratteristico spettro Raman con due righe strette a  $478$  e  $632\text{ cm}^{-1}$  [34]. Possiamo dunque concludere che gli smalti bianchi sono stati ottenuti con antimoniato di calcio, sperimentando quindi una tecnica antica, ma non comunemente utilizzata per gli smalti.

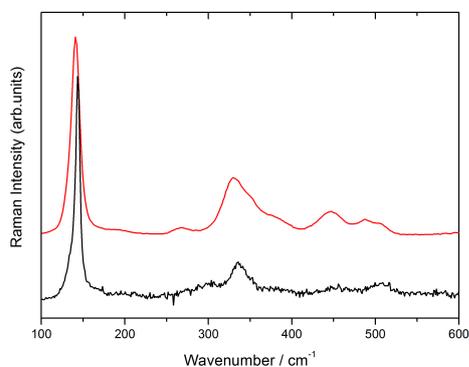
### *Smalti gialli*

Gli smalti gialli sono presenti sia sul fronte che sul retro dell'Evangelario, in particolare sulle copertine dei libri dei Santi e come decorazione

## XFR - X Ray Fluorescence

Il termine fluorescenza si riferisce a quei fenomeni nei quali, all'assorbimento di una certa radiazione e.m., corrisponde l'emissione di altra radiazione di energia diversa (in genere inferiore). In particolare, se un atomo è investito da raggi  $X$  sufficientemente energetici, anche gli elettroni dei suoi orbitali più interni possono essere espulsi per effetto fotoelettrico. La struttura atomica risultante è instabile: gli elettroni ancora collocati sugli orbitali superiori, ad esempio di energia  $E_i$ , iniziano a decadere sui livelli energetici rimasti lacunosi, aventi energia  $E_f$ . Il processo è accompagnato dall'emissione di fotoni, con frequenza di Bohr  $\nu = (E_i - E_f)/h$ , dove  $h$  è la costante di Planck. Lo spettro a righe della radiazione così emessa è tipico della specie atomica considerata e la loro osservazione permette di riconoscerla.

della veste del Cristo. Tutti i campioni analizzati mostrano lo spettro dell'antimoniato di piombo ( $Pb_2Sb_2O_7$ ) o giallo di Napoli (come mostrato in Fig.2). L'analisi XRF [35] conferma la presenza sia del piombo che dell'antimonio, a sostegno della nostra assegnazione. L'antimoniato di piombo, come quello di calcio, era usato per la colorazione dei vetri, prima di essere sostituito da composti di stagno [33], che possono essere utilizzati a temperature maggiori di  $1000^\circ C$ , probabilmente non raggiungibili in epoca antica, per ragioni tecniche.



**Figura 4:** *Confronto fra lo spettro Raman del Giallo Napoli standard (fonte: <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>) in rosso e lo spettro Raman ottenuto dallo smalto giallo che decora la veste del Cristo (tratto nero).*

### Smalti rossi

Sono stati analizzati diversi punti di rosso, sia sul fronte che sul retro dell'Evangelario, e tutti hanno restituito lo spettro della silice, senza nessuna riga o banda aggiuntiva. Dal momento che

gli smalti rossi si possono ottenere disperdendo nella matrice vetrosa dell'ematite, oppure composti con ferro ridotto o nanoparticelle di rame, possiamo escludere che siano stati usati l'ematite e altri composti di ferro, che presentano un caratteristico e intenso spettro Raman. Per quanto riguarda le nanoparticelle di rame, in passato Colombari e Schreiber [36] ne hanno evidenziato la presenza studiando le deformazioni delle bande della silice: si tratta di un'analisi molto delicata, che nel nostro caso non avrebbe dato risultati solidi, visto che le indagini XRF [35] hanno evidenziato la presenza di un'alta concentrazione di piombo, anch'esso responsabile di deformazioni delle bande caratteristiche della silice [26].

### Smalti verdi e blu

Tutti gli smalti verdi e blu analizzati sono dominati da un'intensa fluorescenza, che ha oscurato l'eventuale presenza di spettri caratteristici dei composti utilizzati per ottenere questi colori.

### Smalti del XIV secolo

Nel corso del XIV secolo, la legatura dell'Evangelario ha subito probabilmente un restauro in cui le quattro formelle poste agli angoli del piatto posteriore sono state sostituite con quattro formelle realizzate con una tecnica completamente diversa, detta basse-taille, rispetto a quella originale. Il basse-taille è una tecnica di smaltatura in cui l'artista crea un disegno a basso rilievo incidendo una superficie metallica (generalmente oro o argento). Sul metallo inciso, viene poi applicato uno smalto traslucido in modo tale che la luce

possa essere riflessa dalla superficie metallica e creare così un interessante effetto artistico [37].

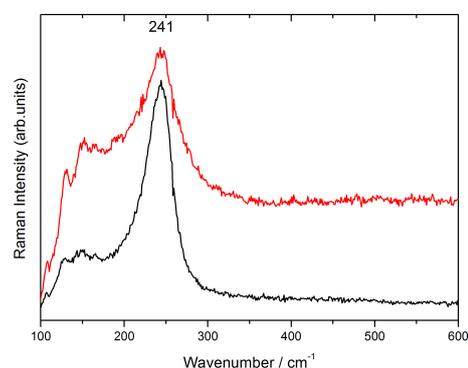
Ad un primo esame visivo, le quattro formelle del XIV secolo si presentano estremamente danneggiate e lacunose. Le uniche colorazioni rimaste sono quelle rosse, verdi e blu e, pertanto, la nostra indagine si è soffermata unicamente su questi tre colori. Il problema principale sorto durante le misure è stato causato dal fatto che gli smalti presenti sono molto trasparenti ma soprattutto estremamente sottili. Queste caratteristiche hanno determinato il fatto che, ogniqualvolta provavamo ad acquisire uno spettro Raman dallo smalto, raccoglievamo invece sempre (e spesso solo) il segnale che proviene dal fondo metallico (una banda intensa a  $241\text{ cm}^{-1}$  che analizzeremo in dettaglio nel paragrafo relativo ai metalli), anche utilizzando l'obiettivo con un ingrandimento a 100x e lavorando in condizioni di massima confocalità. Nell'apparato sperimentale da noi impiegato, infatti, la radiazione Raman diffusa dal campione passa attraverso un diaframma confocale che permette di ridurre la profondità di campo, rendendo possibile una buona risoluzione spaziale anche lungo l'asse ottico. Stringendo al minimo il diaframma confocale (10 m) ed usando l'obiettivo con la più alta magnificazione (100x), è possibile ottenere una risoluzione spaziale laterale di circa  $1\text{ }\mu\text{m}$  e di profondità di campo di circa  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Nonostante queste elevate prestazioni, la trasparenza e sottigliezza degli smalti non hanno permesso di ottenere informazioni Raman utili per l'identificazione dell'elemento colorante nel caso degli smalti blu e rossi. Negli smalti verdi, invece, è stato possibile raccogliere spettri Raman che presentavano una stretta banda a  $925\text{ cm}^{-1}$ .

La colorazione verde in genere è dovuta alla presenza di particelle di rame, alle quali la nostra tecnica non è sensibile, come già discusso, o a quella di microcristalli di spinello ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), urovite garnet (detto anche Victoria green, un silicato di Ca e Cr), corindone ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), o altri pigmenti a base di cromo, come la Cr-wollastonite, e infine di giallo di Napoli [32], ma nessuno di questi pigmenti presenta una banda Raman a  $925\text{ cm}^{-1}$ . Questa potrebbe essere attribuita alla presenza di silicati, come ad esempio un silicato di Mg e Al ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ). Pertanto l'assegnazione in questo caso rimane dubbia, anche in

considerazione della presenza di rame rilevata dalle indagini XRF [35].

## Caratterizzazione dei prodotti di corrosione dei metalli

Le formelle del XIV secolo presentano delle lacune dovute al distacco degli smalti, quindi è stato possibile analizzare la regione di alloggiamento del cloisonné. Gli spettri raccolti dalla zona di distacco e in una regione ancora coperta dallo smalto sono stati confrontati per evidenziare i diversi processi di corrosione e vengono riportati in Fig. 5.



**Figura 5:** Confronto fra lo spettro Raman ottenuto dalla superficie metallica coperta dallo smalto tasse-taille (in nero) e lo spettro ottenuto dalla superficie di alloggiamento dello smalto dove questo si è distaccato.

Lo spettro nella regione protetta dallo smalto presenta un'intensa banda a  $241\text{ cm}^{-1}$ , attribuibile a prodotti di corrosione dell'argento [39, 39]. In particolare, in letteratura ci si riferisce a questa banda assegnandola al cloruro di argento ( $\text{AgCl}$ ) [38, 40, 41]. Nel nostro caso, questa ipotesi potrebbe essere giustificata dal momento che il cloruro d'argento potrebbe essersi formato per reazione tra il supporto d'argento e i sali di cloro utilizzati come fondenti nello smalto. D'altra parte, per la diffusione Raman (primo ordine) è proibita per problemi di simmetria in  $\text{AgCl}$ . Il segnale osservato, pertanto, potrebbe essere dovuto ad un processo di secondo ordine [41] oppure alla presenza di impurezze/difetti nel cristallo che, anche a basse concentrazioni, possono distruggere la simmetria del reticolo facendo sì che sia permesso anche il primo ordine Raman. Lo spettro raccolto nella zona del distacco pre-

senta una banda nella stessa regione spettrale, ma molto più larga: l'allargamento è attribuibile alla presenza di solfuri di argento  $\text{Ag}_2\text{S}$  [33] e di polisolfuri [39] che potrebbero essersi formati per corrosione successiva al distacco e legata alle condizioni ambientali e in particolare al clima lagunare. È stato, infine, raccolto anche lo spettro Raman dal fondo dorato delle formelle, che presentano un'evidente variazione cromatica, al fine di comprenderne l'origine. Al microscopio, questa zona mostra la presenza di zone iridescenti azzurre e rossicce. Sono stati utilizzati diversi obiettivi nella raccolta dello spettro Raman, nel tentativo di mettere in evidenza differenze tra il segnale proveniente dalle zone a diversa colorazione. Contrariamente a ogni aspettativa, lo spettro Raman è identico in ogni zona campionata, indipendentemente dalla risoluzione spaziale utilizzata e presenta bande caratteristiche dei solfuri e polisolfuri di argento. La presenza di composti tipici della corrosione dell'argento su una lamina d'oro può essere attribuita all'uso di un oro non particolarmente puro o alla diffusione nel tempo di argento dal fondo metallico verso la superficie e al successivo attacco da parte degli agenti atmosferici.

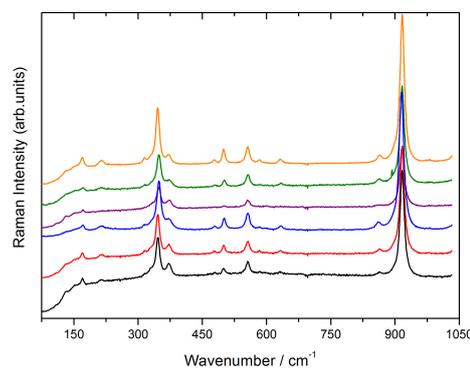
## Identificazione delle pietre preziose

L'analisi gemmologica condotta prima delle misure Raman aveva evidenziato la presenza di tre diverse tipologie di pietre presenti nell'Evangelario. In particolare, sono stati rilevati vetri, granati e alcune pietre, uguali fra loro, difficilmente riconoscibili mediante una prima analisi gemmologica [42]. Scopo delle misure Raman è stato, pertanto, quello di confermare l'analisi gemmologica, studiare la provenienza dei granati e fornire informazioni per il riconoscimento delle pietre incognite.

L'analisi Raman ha confermato che molte pietre presenti sulla coperta dell'evangelario sono comunissimi vetri colorati, caratterizzati dalle ben note bande di stretching simmetrico e asimmetrico della silice. Ovviamente, non possiamo sapere se la presenza di vetri colorati al posto di più preziose gemme sia stata la scelta iniziale o se eventuali pietre preziose, originariamente presenti, siano state sostituite in periodi successivi. Sulla superficie di molte delle pietre analizzate,

inoltre, è stata riscontrata la presenza di carbonio amorfo (bande a  $1325$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ ), probabilmente dovuto a depositi o residui di fumo di candele.

Sono stati successivamente investigati i granati, in particolare sei granati posizionati sul piatto anteriore con lo scopo di avere informazioni sulla loro provenienza. In Fig. 4 vengono riportati gli spettri dei sei granati. I diversi granati mostrano piccoli spostamenti (pochi  $\text{cm}^{-1}$ ) della banda centrata a circa  $915\text{ cm}^{-1}$ , assegnata ai modi di stretching Si - O e di quella a  $348\text{ cm}^{-1}$  (librazioni dell'unità  $\text{SiO}_4$ ).



**Figura 6:** Confronto fra lo spettro Raman ottenuto dai sei granati individuati tramite analisi gemmologica.

Studi precedenti [43] hanno con successo correlato queste piccole differenze a composizioni diverse dei granati. I granati, infatti, sono un gruppo di minerali formati da silicati, la cui formula generale è  $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{SiO}_4$ )<sub>3</sub> e possono essere classificati in due serie: le pirospiti (dove  $\text{Y} = \text{Al}$  and  $\text{X} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}$ ) e le ugranditi ( $\text{X} = \text{Ca}$  and  $\text{Y} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}$ ). Ogni serie è composta da tre minerali: piroppo ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), almandino ( $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) e spessartina ( $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) per la prima serie; uvarovite ( $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), grossularia ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) e andradite ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) per la seconda. La conoscenza della composizione di un granato può contribuire a determinarne l'origine e la provenienza. Le composizioni dei sei granati, ottenute utilizzando il programma MIRAGEM realizzato da Bersani et al. [44] sono molto simili tra loro, ad eccezione di un unico granato che, diversamente dagli altri 5, ha una maggiore percentuale di almandino (circa 84%)

ed una minore quantità di piropo (circa 15%). Gli altri cinque granati analizzati, invece, sono costituiti da almandino per circa il 60-70% e di piropo per il 20-30%. Questa composizione potrebbe essere indicativa di una diversa provenienza di questo granato rispetto agli altri.

L'analisi Raman delle pietre non identificate dall'analisi gemmologica ha mostrato spettri differenti a seconda del punto di misura all'interno della stessa pietra. In alcune zone, abbiamo visto lo spettro della silice, e in altre una banda stretta centrata a  $969\text{ cm}^{-1}$  e assegnabile a un silicato di calcio ( $\text{CaSiO}_3$  pseudo-wollastonite). La presenza di zone amorfe e zone cristalline ha suggerito che le pietre incognite siano delle ossidiane fortemente degradate e parzialmente ricristallizzate.

## Conclusioni

La spettroscopia Raman si è rivelata un utile strumento per la caratterizzazione della legatura del dell'Evangelario Marciano Lat III,111, conservato presso la Biblioteca Marciana di Venezia. In particolare è stato possibile individuare alcuni dei pigmenti degli smalti cloisonné del XIII secolo e quello dello smalto verde basse-taille del XIV secolo. In particolare, l'impiego di pigmenti di tecniche più antiche rispetto alla realizzazione dell'opera, insieme con la particolare abilità dell'artista, lascia intuire che l'opera fosse stata commissionata da un ricco committente o da una importante comunità. Anche l'impiego di pietre semi-preziose conferma questa ipotesi. È stato, inoltre, possibile caratterizzare i prodotti di corrosione dei vari metalli impiegati nell'opera, evidenziando principalmente una degradazione dovuta alla presenza dell'argento. Il restauro della legatura e la descrizione di tutte le indagini scientifiche condotte per la completa caratterizzazione dell'opera sono state descritte nel volume monografico *Splendore Marciano. Il restauro della legatura già del codice LAT. III, 111 (=2116) della Biblioteca Nazionale Marciana di Venezia*

## Ringraziamenti

Le misure Raman descritte in questo articolo sono state condotte presso il Laboratorio *High Pres-*

*sure Spectroscopy Lab* del prof. Paolo Postorino, Università Sapienza di Roma. Questo lavoro è stato svolto in collaborazione con Paolo Postorino, Maria Antonietta Ricci, Sara Mangialardo, Mario Micheli e P. Crisostomi, ognuno coinvolto secondo le proprie specifiche competenze.



- [1] G. BITOSI, R. GIORGI, M. MAURO, B. SALVADORI AND L. DEI: "Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey", *Applied Spectroscopy Reviews* **40:3** (2005) 1.87 - 228
- [2] C. A. CRISPIM, C. C. GAYLARDE: "Cyanobacteria and historic building biodeterioration: a review", *Microbial Ecology* **49: 1** (2005) 1-9.
- [3] P. BAGLIONI, R. GIORGI: "Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage", *Soft Matter* **2** (2006) 293-303.
- [4] C. FOTAKIS, D. ANGLOS, V. ZAFIROPOULOS, S. GEORGIU, V. TORNARI: *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage: Principles and Applications*. Taylor & Francis, Oxford, UK (2007).
- [5] G. ARTIOLI: *Scientific Methods and Cultural Heritage. An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. Oxford University Press, Oxford, UK (2010).
- [6] M. V. QUATTRINI, M. IOELE, A. SODO, G. F. PRIORI, D. RADEGLIA: "A XVIIth century japanese painting: scientific investigation for identification of materials and techniques", *Studies in Conservation* **59, 5** (2014) 328-340.
- [7] A. PARADISI, A. SODO, D. ARTIOLI, A. BOTTI, D. CAVEZZALI, A. GIOVAGNOLI, C. POLIDORO, M. A. RICCI: "Domus Aurea, the Sala delle Maschere: chemical and spectroscopic investigations on the fresco paintings", *Archaeometry* **54, 6** (2012) 1060-1075.
- [8] M. BICCHIERI, M. NARDONE, G. PAPPALARDO, L. PAPPALARDO, F.P. ROMANO, P.A. RUSSO, A. SODO: "Raman and PIXE Analysis of Salerno Exultet", *Quinio* **2** (2000) 233-140.
- [9] P. R. DEFEST, R. E. GAENSSLEN, H. C. LEE: *Forensic Science - An Introduction to Criminalistics*. McGraw-Hill, New York, USA (1983).
- [10] K. PYE, D. CROFT: "Forensic geoscience: introduction and overview", *Geological Society, London, Special Publications* **232** (2004) 1-5.
- [11] S. LORUSSO, C. MATTEUCCI, A. NATALI, S. A. APICELLA, F. FIORILLO: "Diagnostic-analytical study of the painting *Gioconda with columns*", *Conservation Science in Cultural Heritage* **13** (2013) 75-102.
- [12] C. COLUZZA, M. BICCHIERI, M. MONTI, G. PIANTANIDA, A. SODO: "Atomic force microscopy application for degradation diagnostics in library heritage", *Surf. Interface Anal. (2008) Surface and Interface Analysis* **40,9** (2008) 1248-1253.

- [13] M. BICCHIERI, M. NARDONE, P.A. RUSSO, A. SODO, M. CORSI, G. CRISTOFORETTI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, E. TOGNONI: "Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part B* **56** (2011) 915-922.
- [14] H.G. M. EDWARDS, JOHN M. CHALMERS: *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. The Royal Society of Chemistry, London (2005).
- [15] AAVV: "Special Issue: Raman Spectroscopy in Art and Archaeology", *Journal of Raman spectroscopy* **43** (2012) 11.
- [16] AAVV: "Special Issue: Raman Spectroscopy in Art and Archaeology", *Journal of Raman spectroscopy* **41** (2010) 11.
- [17] AAVV: "Special Issue: Raman Spectroscopy in Art and Archaeology", *Journal of Raman spectroscopy* **39** (2008) 11.
- [18] AAVV: "Special Issue: Raman Spectroscopy in Art and Archaeology", *Journal of Raman spectroscopy* **37** (2006) 10.
- [19] <http://raa.chem.uni.wroc.pl/>
- [20] G. TURRELL, J. CORSET: *Raman microscopy: development and applications*. Academic Press, London (1996).
- [21] P. VANDENABEELE, H. G. M. EDWARDS, L. MOENS: "A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology", *Chemical Reviews* **107**, **3** (2007) 675-686.
- [22] J. M. CHALMERS, H. G. EDWARDS, M. D. HARGREAVES: *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. John Wiley & Sons, New York (2012).
- [23] S. EKINS: *Pharmaceutical applications of Raman spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York (2008).
- [24] C.V. RAMAN, K.S. KRISHNAN: "A New Type of Secondary Radiation", *Nature* **121** (1928) 50.
- [25] H.A. SZYMANSKI: *Raman Spectroscopy*. Plenum, New York (1970).
- [26] A. SODO, P. POSTORINO, M.A. RICCI: *Misure di spettroscopia Raman sulla legatura dell'Evangelario Marciano Lat. III: caratterizzazione di smalti, identificazione di pietre preziose e studio della corrosione dei metalli in Splendore Marciano*. Il restauro della legatura già del codice LAT. III, 111 (2116) della Biblioteca Nazionale Marciana di Venezia, Nova Charta Editori, Venezia (2012).
- [27] A. SODO, M. A. RICCI, S. MANGIARDO, P. POSTORINO, M. MICHELI, P. CRISOSTOMI: "Evolution of past enamel technology and metal conservation issues: the case of two byzantine style bindings", *Journal of Raman Spectroscopy* **43**, **9** (2012) 1260-1264.
- [28] A. CESARATTO, P. SICHEL, D. BERSANI, P.P. LOTTICI, A. MONTENERO, E. SALVIOLI-MARIANI E M. CATARSI: "Characterization of archeological glasses by micro-Raman spectroscopy", *Journal of Raman spectroscopy* **41** (2010) 1682.
- [29] P. RICCIARDI, PH. COLOMBAN, A. TOURNIÈ, M. MACCHIAROLA, N. AYED: "A non-invasive study of Roman Age mosaic glass tesserae by means of Raman spectroscopy", *Journal Archaeol. Sci.* **36** (2009) 2551.
- [30] PH. COLOMBAN, A. TOURNIÈ, P. RICCIARDI: "Raman spectroscopy of copper nanoparticle-containing glass matrices: ancient red stained-glass windows", *Journal of Raman Spectroscopy* **40** (2009) 1949.
- [31] A. LIPINSKY: *Oreficeria, argenteria e gioielleria nel tardo Impero e nell'alto Medioevo: La Diversarum artium schedula di Theophilus presbyter et monachus in XI Corso di cultura sull'arte ravennate e bizantina*, Ed. Ravenna Dante, (1962) 275-352.
- [32] PH. COLOMBAN, G. SAGON, X. FAUREL: "Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings", *Journal of Raman Spectroscopy* **32** (2011) 351.
- [33] S. GREIFF, J. SCHUSTER: "Technological study of enamelling on Roman glass: The nature of opacifying, decolourizing and fining agents used with the glass beakers from Lübsow (Lubieszewo, Poland)", *Journal Cultural Heritage* **9** (2008) e27.
- [34] V. GEDZEVICIŪTĖ, N. WELTER, U. SCHUSSLER, C. WEISS: "Chemical composition and colouring agents of Roman mosaic and millefiori glass, studied by electron microprobe analysis and Raman microspectroscopy", *Archaeol. Anthropol. Sci.* **1** (2009) 15.
- [35] G. GUIDA, S. RIDOLFI: *Analisi di Fluorescenza X Dispersiva in energia(EDXRF) in Splendore Marciano*. Il restauro della legatura già del codice LAT. III, 111 (=2116) della Biblioteca Nazionale Marciana di Venezia. Nova Charta Editori Venezia (2012)
- [36] PH. COLOMBAN, H.D. SCHREIBER: "Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass", *Journal of Raman Spectroscopy* **36** (2005) 884.
- [37] A. LIPINSKY: *Introduzione tecnica all'arte orafa bizantina*, XI Corso di cultura sull'arte ravennate e bizantina, Ed. Ravenna Dante, (1966), 255-332.
- [38] M. BOUCHARD, D. C. SMITH: "Evaluating Raman Microscopy for the non-destructive archaeometry of corroded coins: a powerful technique for conservation studies", *Asian Chem. Lett.* **5** (2001) 157.
- [39] J. I. LEE, S. M. HOWARD, J. J. KELLER, W. CROSS, K. N. HAR: "Electrochemical Interaction between Silver and Sulfur in Sodium Sulfide Solutions", *Metall Mater Trans B* **896** (2001) 32B.
- [40] <http://rruff.info/Chlorargyrite>
- [41] I. SHAFIR, L. NAGLI, A. KATZIR: "Raman spectroscopy of rare earth doped silver halide crystals", *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 231907.
- [42] A. MOTTANA, A. GORGHINIAN, M. CESTELLI GUIDI, A. MARCELLI: *Esame gemmologico qualitativo in Splendore Marciano*. Il restauro della legatura già del codice LAT. III, 111 (=2116) della Biblioteca Nazionale Marciana di Venezia. Nova Charta Editori Venezia (2012).
- [43] T. GANETSOS: "Raman Spectroscopy as a Tool for Garnet Analysis and Investigation on Samples from Different Sources", *International Journal of Materials and Chemistry* **3** (2013) 1-5.
- [44] D. BERSANI, S. ANDÒ, P. VIGNOLA, G. MOLTIFIORI, I. MARINO, P.P. LOTTICI, V. DIELLA: "Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis", *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **73** (2009) 484.

**Armida Sodo:** è attualmente ricercatrice a tempo determinato presso il dipartimento di Scienze dell'Università Roma Tre. Si è laureata in Chimica con il massimo dei voti. Ha ottenuto il dottorato di ricerca in Chimica-Fisica mettendo a punto un sistema portatile per spettroscopia Raman dedicato alle applicazioni sui Beni Culturali. Ha svolto un post-doc all'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), a Grenoble, Francia, sviluppando nuove linee di ricerca dedicate all'investigazione sui Beni Culturali. La sua attività scientifica riguarda principalmente la caratterizzazione chimico-fisica e lo studio dei processi di degradazione di materiali di interesse storico-artistico (pigmenti, coloranti, supporti di varia natura, gemme e pietre preziose,

vetri, smalti e ceramiche) mediante varie tecniche spettroscopiche e principalmente tramite spettroscopia Raman e spettroscopia neutronica. Si occupa, inoltre, di trasferimento tecnologico, in particolare dedicandosi alla messa a punto di sistemi Raman dedicati a disparate applicazioni (Beni Culturali, oftalmologia, etc.). È autrice di più di 40 pubblicazioni scientifiche su libri e riviste internazionali. Ha presentato le sue ricerche i suoi lavori in moltissimi incontri e conferenze in Italia e all'estero. Tiene corsi universitari e lezioni a master specialistici e presso scuole di restauro. È stata presidente, per tutta la durata di vita dell'associazione, dell'associazione JUMP- Joining University to Market and People, che si occupava di innovazione e trasferimento tecnologico tra università e imprese.