

lett. Mariani



POLITECNICO DI MILANO
DIPARTIMENTO DI FISICA

ANALISI STRATIGRAFICA DI CAMPIONI
DI COLORE PRELEVATI DALL' *ULTIMA*
CENA DI LEONARDO DA VINCI DA ZONE
A SINISTRA DEL CRISTO

(Antonietta Gallone)

RELAZIONE III, Milano 25/10/1996



POLITECNICO DI MILANO
DIPARTIMENTO DI FISICA

20133 MILANO (ITALY) 25 / 20 / 1996

Piazza Leonardo da Vinci n. 32
Tel. 02-2399.6100-2399.6140-2399.6141
Telex 333467 POLIMI-I
Fax 02-2399.6126
Cod. Fiscale N. 80057930150
Partita I V A N. 04376620151

ANALISI STRATIGRAFICA DI CAMPIONI DI COLORE PRELEVATI
DALL' "ULTIMA CENA" DI LEONARDO DA VINCI A SINISTRA DEL
CRISTO

(Antonietta Gallone)

Antonietta Gallone



POLITECNICO DI MILANO
DIPARTIMENTO DI FISICA

20133 MILANO (ITALY) 25/10/1996

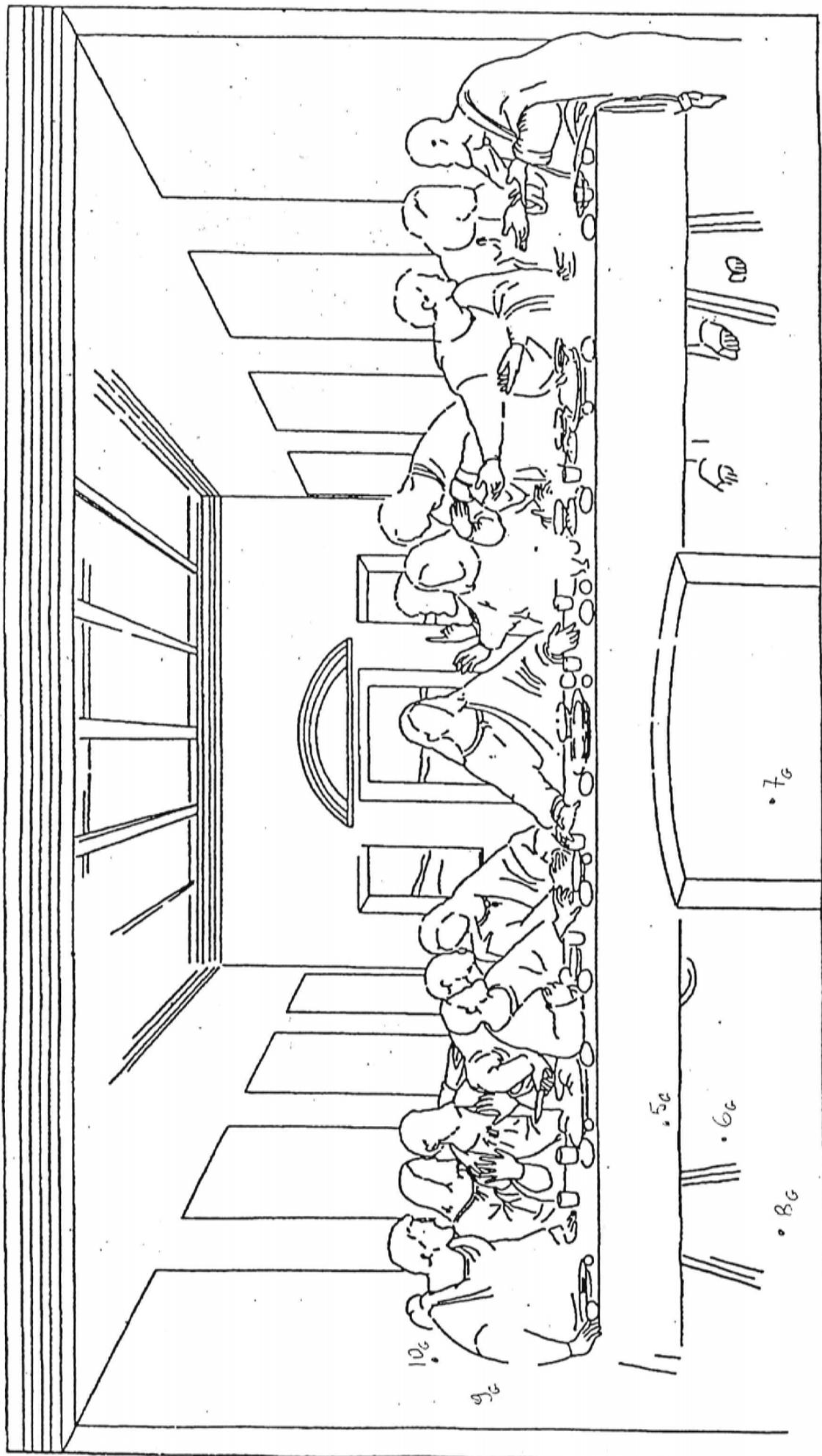
Piazza Leonardo da Vinci n. 32
Tel. 02-2399.6100-2399.6140-2399.6141
Telex 333467 POLIMI-I
Fax 02-2399.6126
Cod. Fiscale N. 80057930150
Partita I V A N. 04376620151

ANALISI STRATIGRAFICA DI CAMPIONI DI COLORE PRELEVATI
DALL' "ULTIMA CENA" DI LEONARDO DA VINCI A SINISTRA DEL
CRISTO

(Antonietta Gallone)

Si è proseguito lo studio stratigrafico di campioni prelevati dall'*Ultima Cena* nella zona a sinistra del Cristo. Si è seguita la metodologia analitica, esposta in dettaglio nella *Relazione II* (1), che era stata messa punto per l'analisi stratigrafica del materiale pittorico preso in precedenza (ottobre 1994) da zone dell'intorno di S. Andrea e S. Bartolomeo.

I risultati allora ottenuti essendo apparsi incoraggianti, non è sembrato necessario, almeno per ora, usare ulteriori tecniche di indagine, da prendere in considerazione qualora si volessero chiarire maggiormente particolari aspetti messi in luce dallo studio in atto.



Mapa dei prelievi

ELENCO DEI CAMPIONI

- 5G - preparazione, imprimitura, grigio originale, grigio-bruno traslucido (ridipintura) (tovaglia)
- 6G - preparazione, imprimitura, ridipintura verde su grigio scuro (veste Andrea)
- 7G - preparazione, imprimitura, colore originale, grigio-bruno di ridipintura (pavimento)
- 8G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura bruna (pavimento/fascia)
- 9G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura grigiastra (Bartolomeo)
- 10G - preparazione, imprimitura, colore originale (veste Bartolomeo)

METODI DI ANALISI

Sono state impiegate le seguenti tecniche analitiche:

- esame morfologico al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione (SEM)
- test microchimici
- analisi stratigrafica per fluorescenza di raggi X alla microsonda elettronica (E.P.M.A.) su sezioni trasversali levigate di campioni inglobati in resina poliestere
- prove di colorazione specifiche per colla animale, olio, resine naturali
- analisi microspettrofluorimetrica ($\lambda = 366 \text{ nm}$)

RISULTATI

Si sono analizzati campioni contenenti strati di colore originali e di ridipintura, sulla cui superficie si sono osservati materiali di restauro e di consolidamento, spesso penetrati negli strati sottostanti attraverso le discontinuità della pellicola pittorica.

Sostanze inorganiche

La Tabella I riporta i risultati riguardanti l'identificazione delle sostanze inorganiche ottenuta mediante l'analisi stratigrafica per fluorescenza di raggi X alla microsonda elettronica.

I pigmenti originali identificati sono:

- *biacca + nero vegetale* per il grigio
- *biacca, ocre e nero vegetale* per il bruno rosato
- *resinato di rame e biacca* per il verde, unito anche a particelle di *ocra gialla*

Nelle ridipinture sono stati identificati pigmenti di natura analoga.

Sostanze organiche

La Tabella II si riferisce alle sostanze organiche - proteiche e oleose - individuate nei vari strati della materia pittorica mediante tecniche di analisi microspettrofluorometrica eseguite sulle sezioni dei campioni.

In Fig. 1 si riportano gli spettri di fluorescenza di colla animale, uovo e olio (reference standards) e di campioni prelevati dall'*Ultima Cena* (2).

Gli spettri hanno diversa lunghezza d'onda di picco (λ_{\max}) e diversa ampiezza di banda: per la colla animale λ_{\max} è spostata verso il blu di circa 30 nm rispetto a quella relativa all'olio e la banda è più stretta. Se sono presenti sia un legante proteico (colla animale, uovo) sia un legante oleoso, si ha per la curva spettrale

un andamento intermedio, la cui entità dipende dai rapporti reciproci dei due componenti, con spostamento del picco più pronunciato verso le lunghezze d'onda maggiori se è presente l'uovo (v. Fig. 1: curva egg + oil).

Le fotografie al microscopio ottico mostrano le sezioni dei campioni prima e dopo le prove di colorazione con reagenti specifici per sostanze proteiche (*blu*) e oleose (*rosso*).

Nei campioni analizzati si ritrova la situazione osservata in precedenza (cfr. Relazione II):

- presenza di uovo (legante originale) nella preparazione e nell'imprimitura
- infiltrazioni di sostanze proteiche di consolidamento (*colle*), limitate alle zone sottostanti il colore e alle fenditure
- abbondanza di olio, molto evidente nelle fenditure

Le fotografie delle sezioni indicano, in alcuni casi, una colorazione blu dovuta alla presenza di sostanze proteiche (colla animale, uovo) negli strati pittorici; le fotografie mostrano inoltre, anche nei medesimi strati, una colorazione rossa causata dall'olio, situazione confermata dall'analisi microspettrofluorometrica (v. spettri allegati).

Osservazioni

Le tecniche analitiche impiegate nel presente studio consentono di rivelare la presenza e la distribuzione spaziale delle sostanze oleose, ma non di identificare il tipo di olio (ad es. di lino o di noce).

Le tecniche di gas-cromatografia con spettrometro di massa consentono invece tale identificazione.

D'altra parte, data la particolare struttura del materiale prelevato - strati originali molto sottili spesso inframezzati a colore tardo - e mancando inoltre un preciso riferimento al colore originale non inquinato da sostanze tarde, la gas-cromatografia potrebbe non dare una risposta risolutiva ai quesiti che ci poniamo:

- dato che l'olio di lino è stato certamente usato per il restauro, l'olio di noce di noce eventualmente rivelato

- sarebbe un legante originale o non piuttosto farebbe parte anche dei materiali tardi ?
- è il colore originale solo a tempera o anche a tecnica mista, e in quali elementi figurativi (incarnati, figure, sfondi, tovaglia, ecc.) ?

CONCLUSIONI

Un ultimo studio analitico da condursi con tecniche gascromatografiche - affiancate da quelle sopra illustrate - su una piccola quantità di materia pittorica, scelta in modo opportuno, potrebbe rispondere almeno in parte ai quesiti sorti nel corso delle nostre indagini.

Inoltre un'accurata rassegna dei risultati di tutte le analisi, eseguite da vari gruppi di ricercatori dagli inizi dell'attuale restauro ad oggi, aiuterebbe a chiarire alcuni aspetti rimasti oscuri.

(1) A. Gallone, Lo studio della preparazione e della biacca di imprimitura su alcuni campioni prelevati dall'Ultima Cena di Leonardo da Vinci, Relazione II, Milano 13/6/1995

(2) G. Bottiroli, A. Gallone, Application of Microspectrofluorometric Technique to the Study of Binding Media in Samples from Paintings: the Case of Leonardo's Last Supper, Art '96, Budapest 1996, pp.

TABELLA I

ANALISI PER FLUORESCENZA X (MICROSONDA ELETTRONICA)

campioni	elementi rivelati	pigmenti identificati
5G - preparazione, imprimitura, colore grigio originale, grigio-bruno traslucido di ridipintura (tovaglia)		
6 - grigio-bruno trasl.	Ca, Pb	carb. calcio, biacca, nero vegetale
5 - grigio	Pb	biacca, nero vegetale
4 - grigio	Pb	idem
3 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio + carb. magnesio
1 - grigio infiltrato	Si, Ca, Pb	carb. calcio, biacca, part. nere
6G - preparazione, imprimitura, ridipintura verde su grigio scuro (veste Andrea)		
5 - verde	Ca, K, Pb, Fe, Cu"	resinato rame, biacca, ocra rossa e gialla, carbonato di calcio
4 - grigio scuro	Ca, (Fe)	carb. calcio, nero vegetale
3 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
1 - mater. grigio infiltr.	-----	(v.)
7G - preparazione, imprimitura, colore originale, grigio-bruno di ridipintura (pavimento)		
5 - grigio-bruno	Ca, Pb, Fe, P	biacca, caseato di calcio, ocra gialla, nero vegetale
4 - grigio sottile	(Ca), Pb	biacca, nero vegetale
3 - bruno-rosato	Si, (Ca), Pb, Fe	biacca, ocra rossa, nero vegetale
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
8G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura bruna (pavimento/fascia)		
4 - bruno, part.gialle	Si, K, Al, Cu, Fe,	resinato di rame, ocra gialla
3'- rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocra rossa e gialla, nero vegetale
3 - rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocra rossa e gialla, nero vegetale
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
9G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura grigiastra (Bartolomeo)		
5'- grigiastro ridip.	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocra rossa, nero vegetale
5 - verde, part. gialle	Si, Pb, Fe, Cu	biacca, resinato di rame con particelle di ocra gialla
4 - grigio scuro	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocra rossa, nero vegetale
3 - verde	(Si), Pb, Cu"	resinato rame, biacca
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
10G - preparazione, imprimitura, colore verde originale (veste Bartolomeo)		
3 - resinato di rame	(Si), Pb, Cu"	resinato rame, biacca
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

TABELLA II

ANALISI MICROSPETTROFLUOROMETRICA (λ eccitazione: 336 nm)*Stuccature, materiali sovrapposti e infiltrati*

MATERIALE	COMPOSIZIONE	CAMPIONE	MAX	LEGANTE
grigio-bruno trasluc.	carb. calcio, nero veg., biacca	5G6	440	colla animale
grigio	carb. calcio, nero veg., ocra r.	9G5'	440	colla animale
grigio scuro	carb. calcio, nero veg., ocra r.	6G4	440-465	colla animale + olio
grigio scuro infiltrato	" " " "	9G4		colla animale + olio
grigio-bruno	biacca, caseato di calcio,, ocra r.	7G5	440	caseato di calcio
verde	resin. rame, biacca, ocra r. e g.	6G5	440-465	colla animale + olio
	resinato di rame, ocra gialla	8G4		colla animale + olio
	resinato di rame, ocra g., biacca	9G5	437	colla animale

Strati originali

grigio	biacca, nero vegetale	5G4		uovo + olio
grigio	biacca, nero vegetale	5G5		uovo + olio
grigio	biacca, nero vegetale	7G4		uovo + olio
rosato	biacca, ocra rossa, nero vegetale	7G3		uovo + olio
rosato	biacca, ocra rossa e gialla, nero v.	8G3	445-455	uovo + olio
rosato	biacca, ocra rossa e gialla, nero v.	8G3'	445-455	uovo + olio
verde	resinato di rame, biacca	9G3		uovo + olio
	resinato di rame, biacca	10G3		uovo + olio

NOTA

PREPARAZIONE. Il legante originale è uovo. In alcune zone al confine con gli strati soprastanti è stata rivelata anche la *colla animale* impiegata nei restauri come fissativo. L'olio contenuto nei materiali tardi sovrapposti si è diffuso quasi ovunque, infiltratosi nelle fessurazioni e le discontinuità della pellicola pittorica.

IMPRIMITURA. Nello strato di biacca d'imprimitura sono stati individuati leganti proteici - sia uovo sia *colla animale* o *entrambi* - e leganti *oleosi* quasi onnipresenti.

Solo in pochissimi casi si è rivelata la presenza del solo uovo, forse il legante originale. Mentre la colla animale è riferibile a interventi tardi, per l'olio vi è ambiguità. Oltre all'olio di restauro, si potrebbe infatti ipotizzare un legante originale proteico-oleoso (uovo-olio siccativo), impiegato al fine di ottenere uno strato d'impermeabilizzazione tra preparazione e colore.

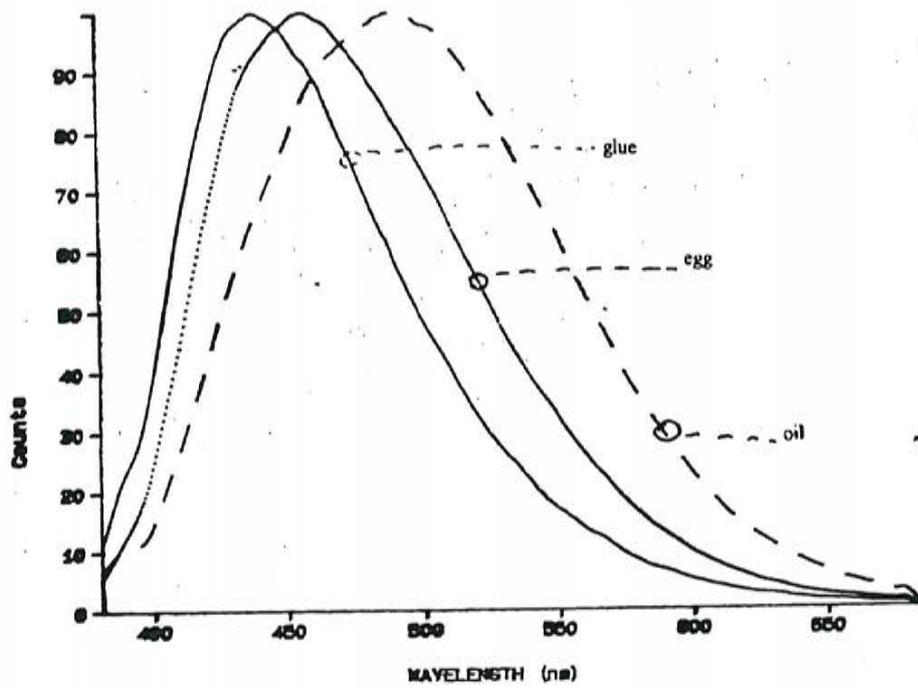
(*) 1Gk : l'indice k indica il campione
l'indice ik indica lo strato

(**) nello spettro di emissione le grandezze:

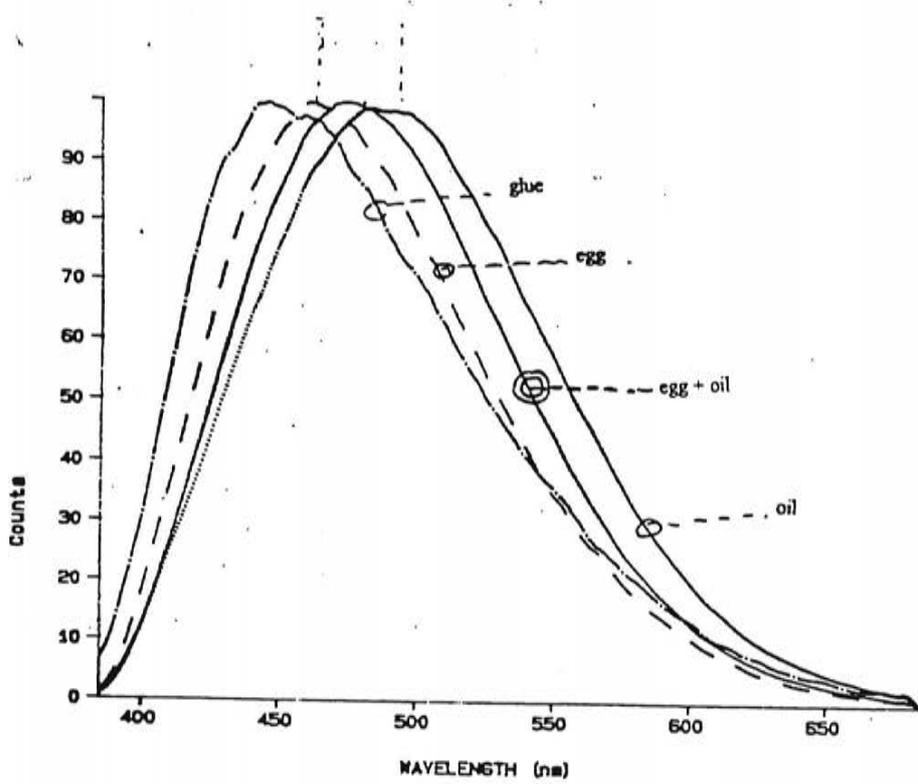
- λ max (nm) della curva spettrale

- larghezza e forma della curva spettrale

caratterizzano il tipo di legante (proteico o oleoso); se entrambi i leganti sono presenti, possono indicare il legante maggioritario (v. Fig. 1)



Leganti organici + biacca - reference standards -



Campioni dall'Ultima Cena - spettri di emissione -

Fig. 1

5G - preparazione, imprimitura, colore grigio originale, grigio-bruno traslucido di ridipintura (tovaglia)



6 - grigio-bruno trasl.	Ca, Pb	carb. calcio, biacca, nero vegetale
5 - grigio	Pb	biacca, nero vegetale
4 - grigio	Pb	idem
3 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio + carb. magnesio
1 - grigio infiltrato	Si, Ca, Pb	carb. calcio, biacca, part. nere

Osservazioni

Materiale di restauro. Lo strato grigio-bruno traslucido (6), steso sulla superficie, risulta composto di carbonato di calcio e biacca con nero vegetale.

Il legante è colla animale (v. spettro: picco a 440 nm, banda stretta).

Lo stesso materiale è stato identificato lungo il bordo sinistro del campione, non visibile nella foto, infiltratosi attraverso una larga fenditura (1).

Colore originale. Gli strati grigi sottostanti (4, 5) hanno composizione analoga: biacca con particelle di nero vegetale.

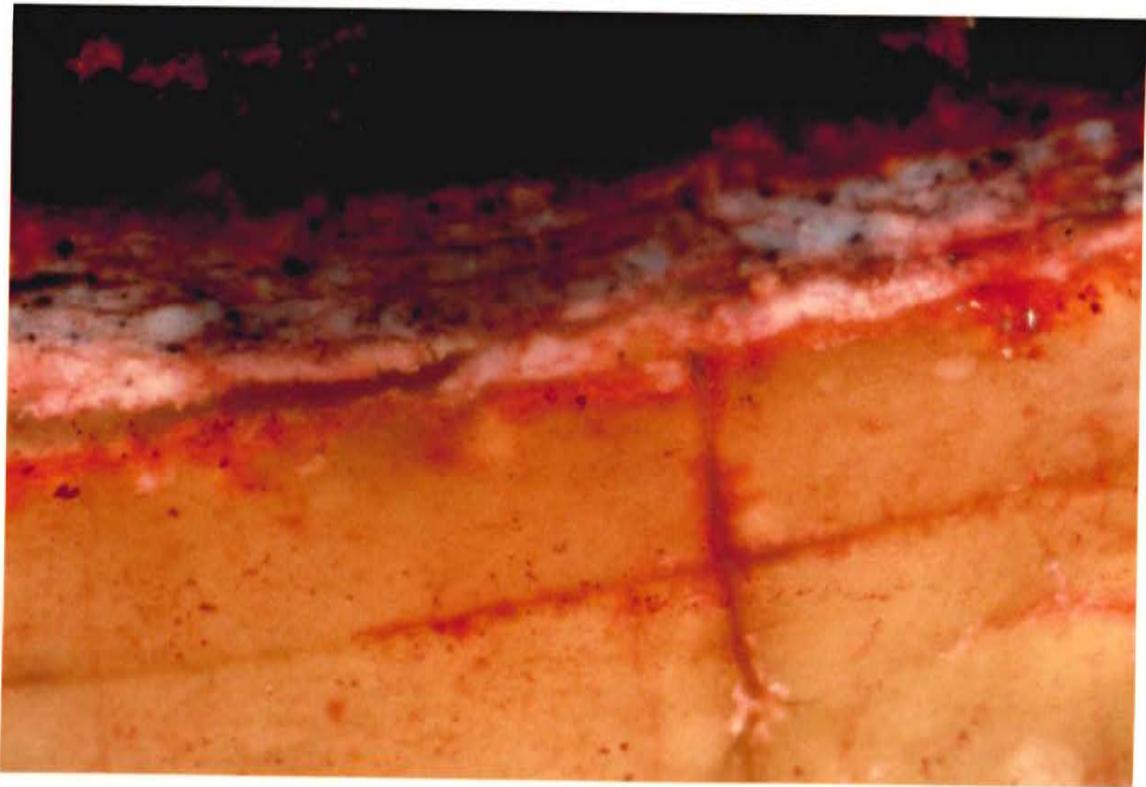
In essi sono presenti due leganti: proteico e oleoso (v. spettri). Il legante proteico è dominante (uovo).

Le prove di colorazione (v. foto) hanno messo in evidenza la distribuzione dei vari leganti.



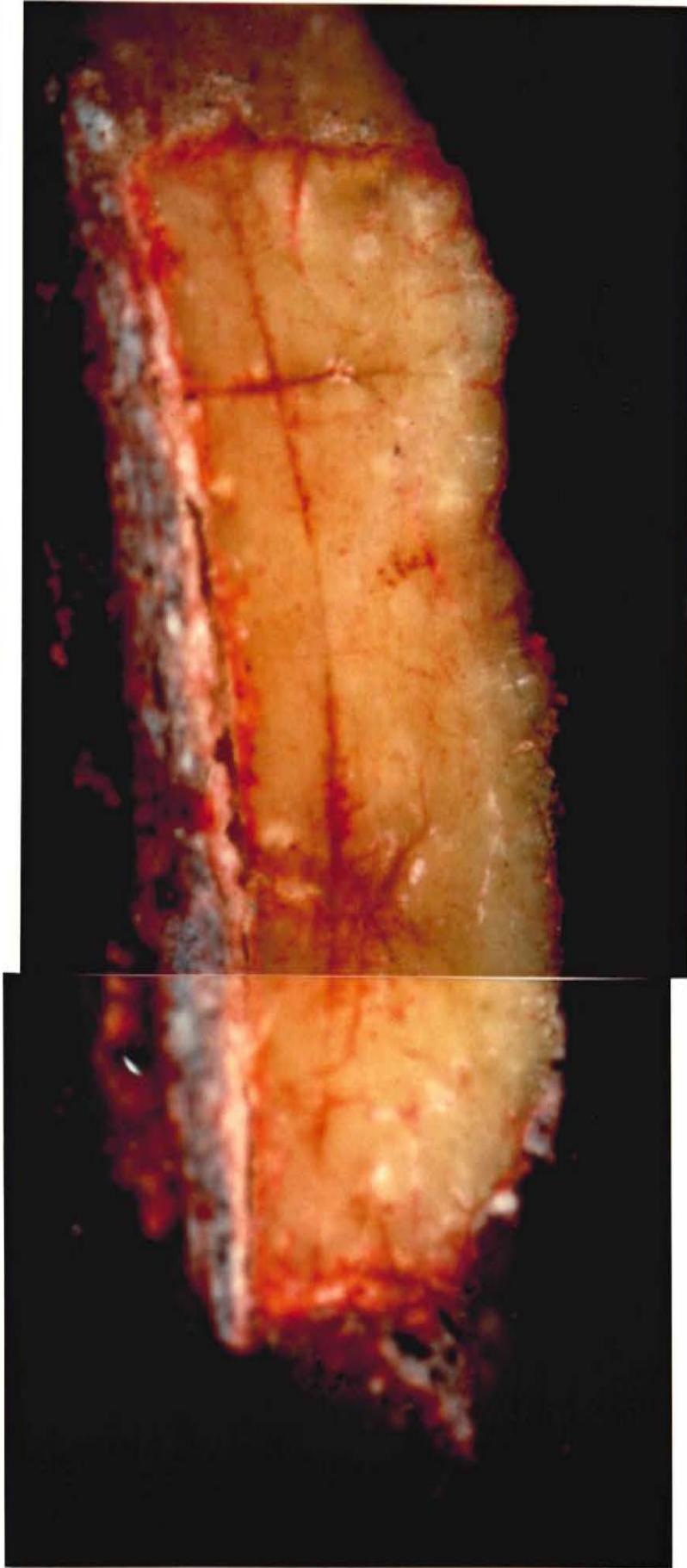
5G - uovo

(~50x)



5G - olio

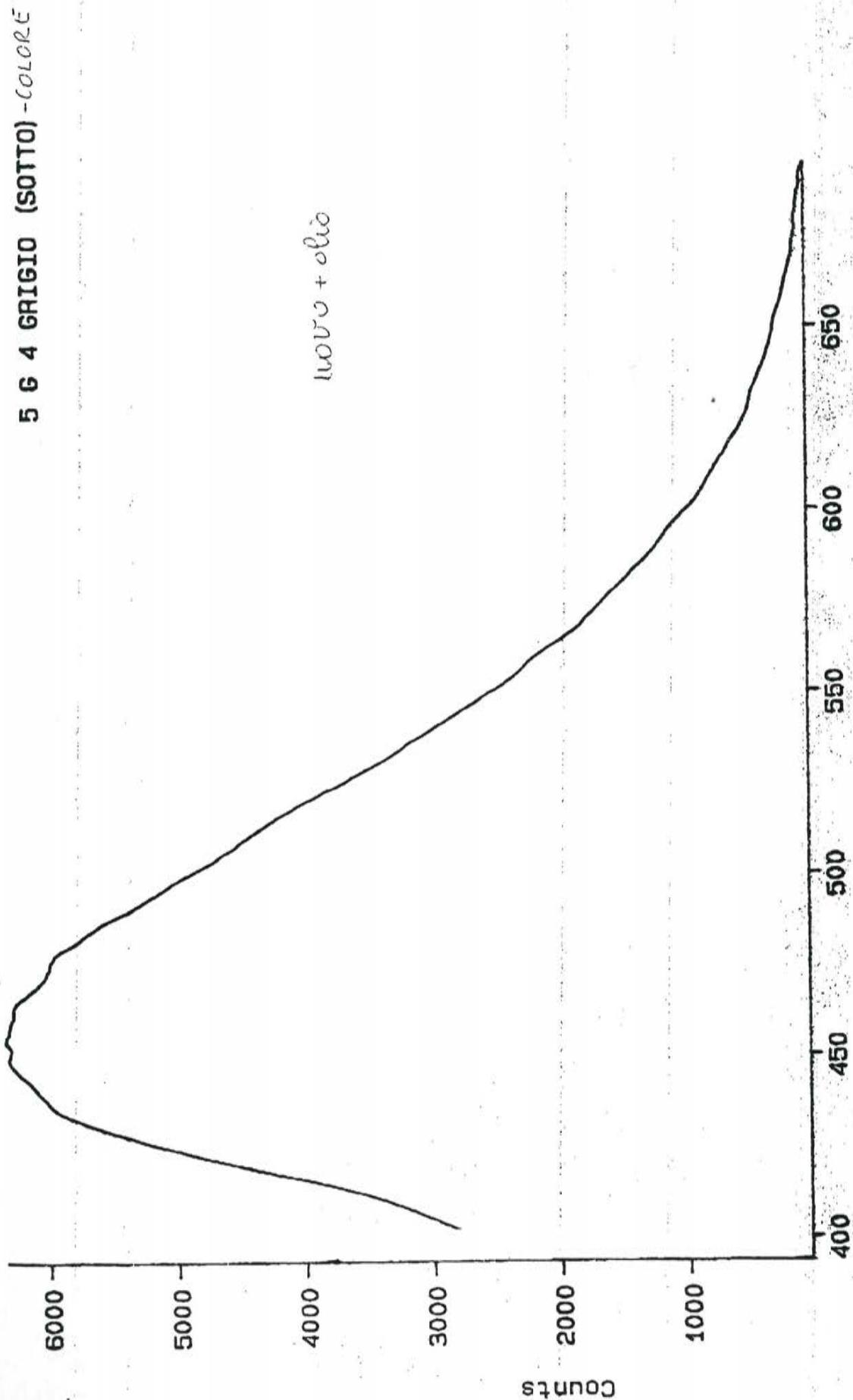
(~90x)



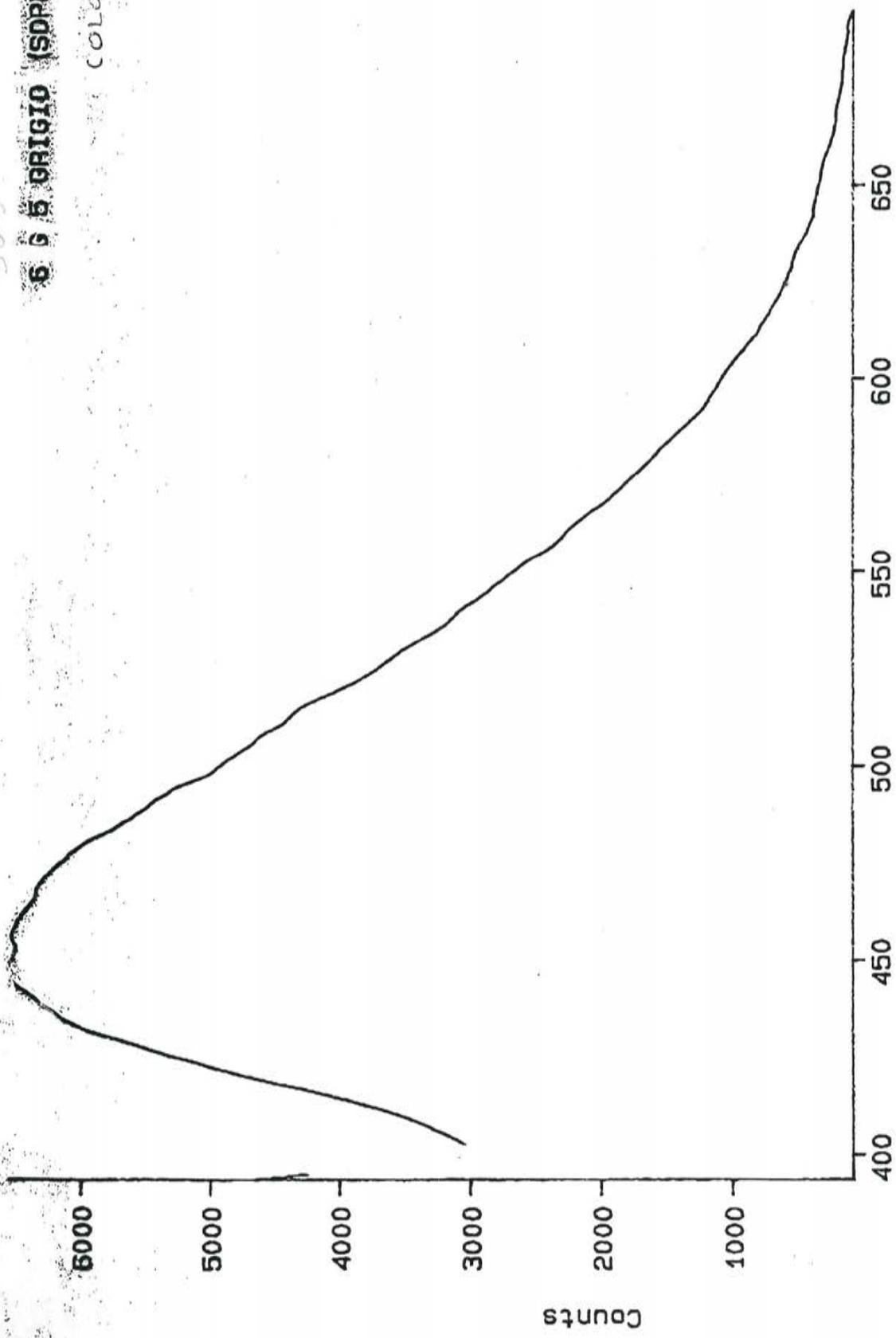
56 - olive

(~50x

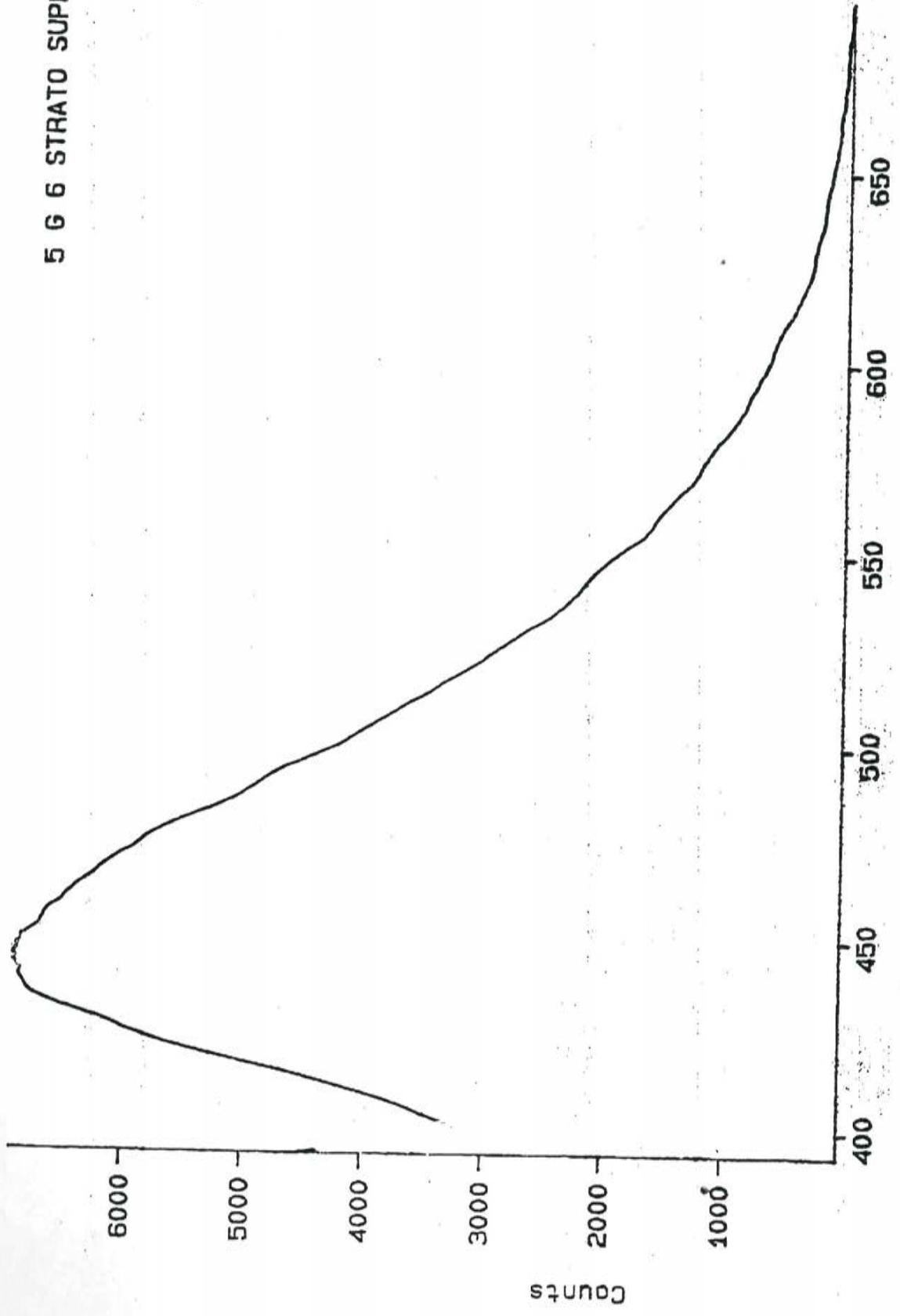
0382 22177



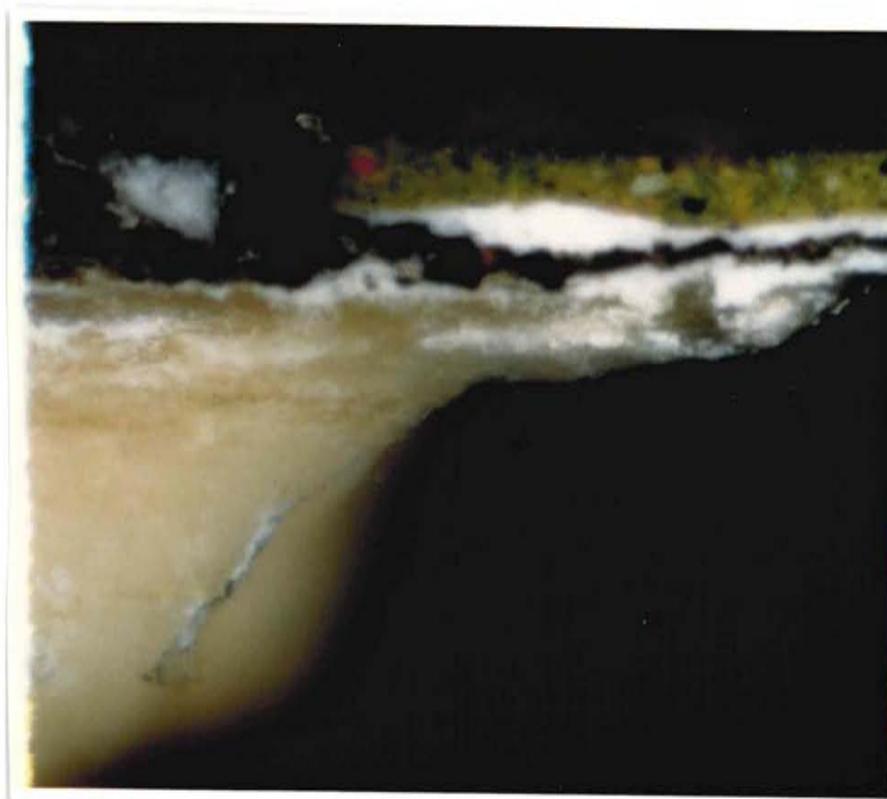
1565
6 G B BRIGIO (SDPRA)
COLORE



5 G 6 STRATO SUPERFICIE



6G - preparazione + imprimitura + ridipintura verde su grigio scuro (veste Andrea)



5 - verde	Ca, K, Pb, Fe, Cu ⁺⁺	resinato rame, biacca, ocre rossa e gialla, carbonato di calcio
4 - grigio scuro	Ca, (Fe)	carb. calcio, nero vegetale
3 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
1 - mater. grigio infiltr. -----		(v.)

Osservazioni

Il verde (5) di resinato di rame con ocre gialla e nero vegetale (ridipintura) lo si osserva solo in una piccola zona della superficie del campione (a destra nella foto).

Lo spesso materiale grigio scuro di restauro (4), infiltratosi anche sotto il verde, è composto di carbonato di calcio, nero vegetale con tracce di ocre rossa.

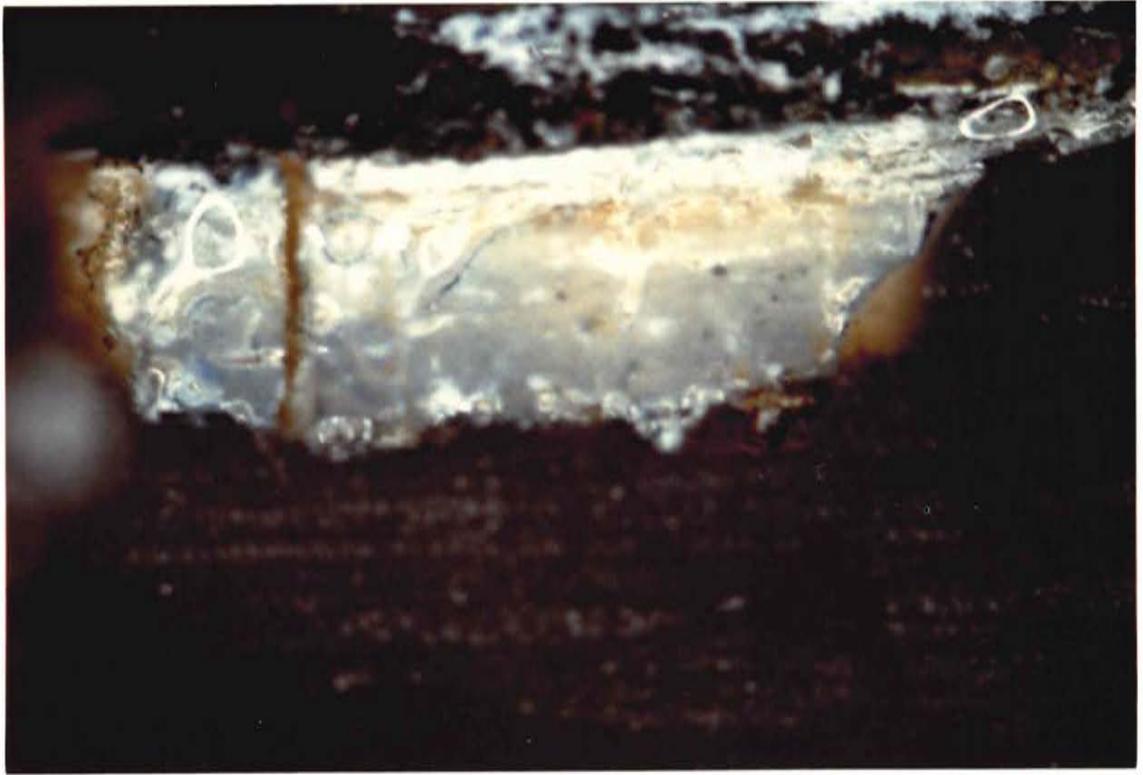
Leganti. Le prove di colorazione per leganti proteici sono risultate positive in tutti gli strati.

Lo spettro di fluorescenza U.V. (analisi MSFL) mostra una curva molto allargata (v. spettro) con pianerottolo (440-465 nm) per l'imprimitura e per gli strati nn. 4 e 5 (legante proteico e oleoso).

Il legante del materiale grigio scuro sembra essersi diffuso anche nella piccola zona verde.

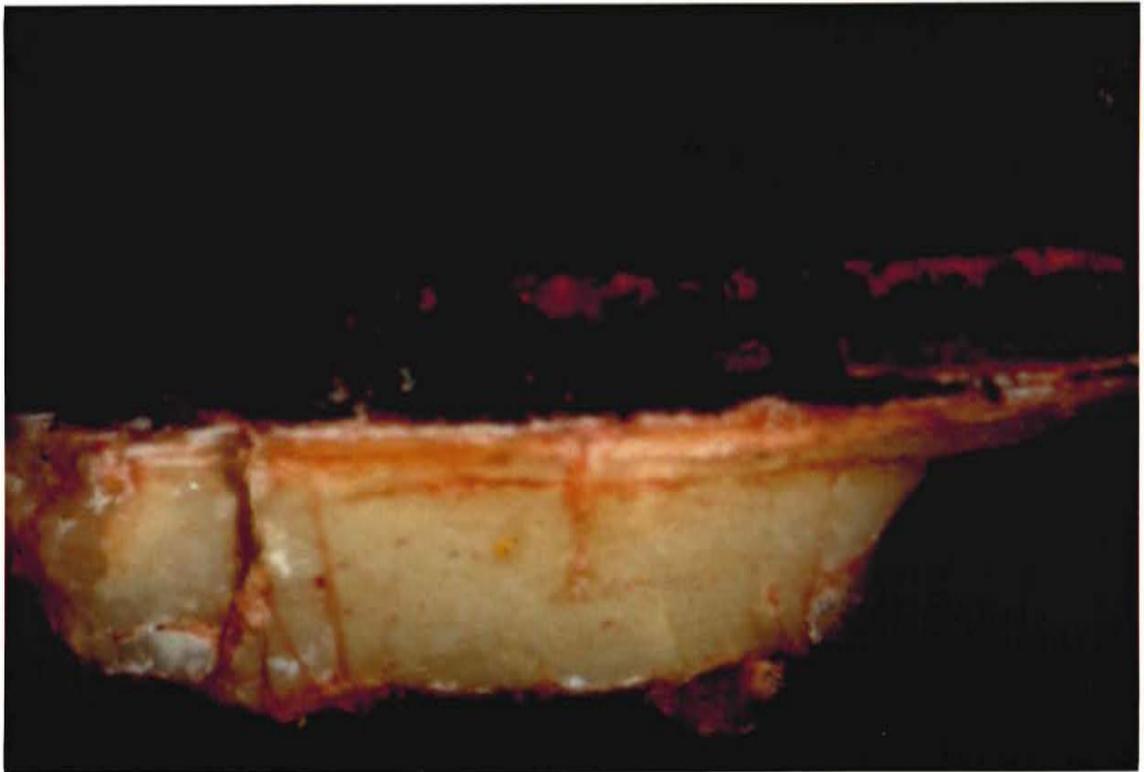
Le prove di colorazione indicano la presenza di:

- uovo: nella preparazione e parzialmente nell'imprimitura
- colla animale di restauro + olio: negli strati verde e grigio scuro e nel materiale infiltrato (cretti e strati sottostanti la pellicola pittorica (v. foto).



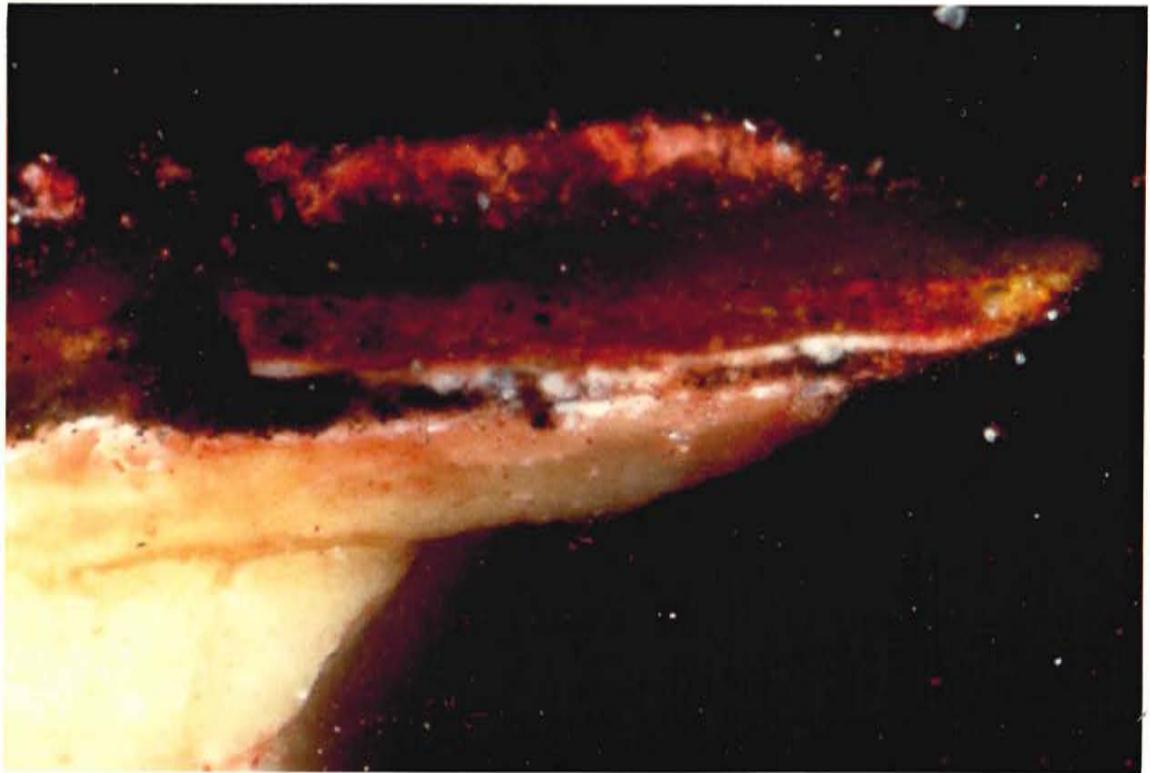
6c - novo

($\approx 50 \times$)



6c - oliv

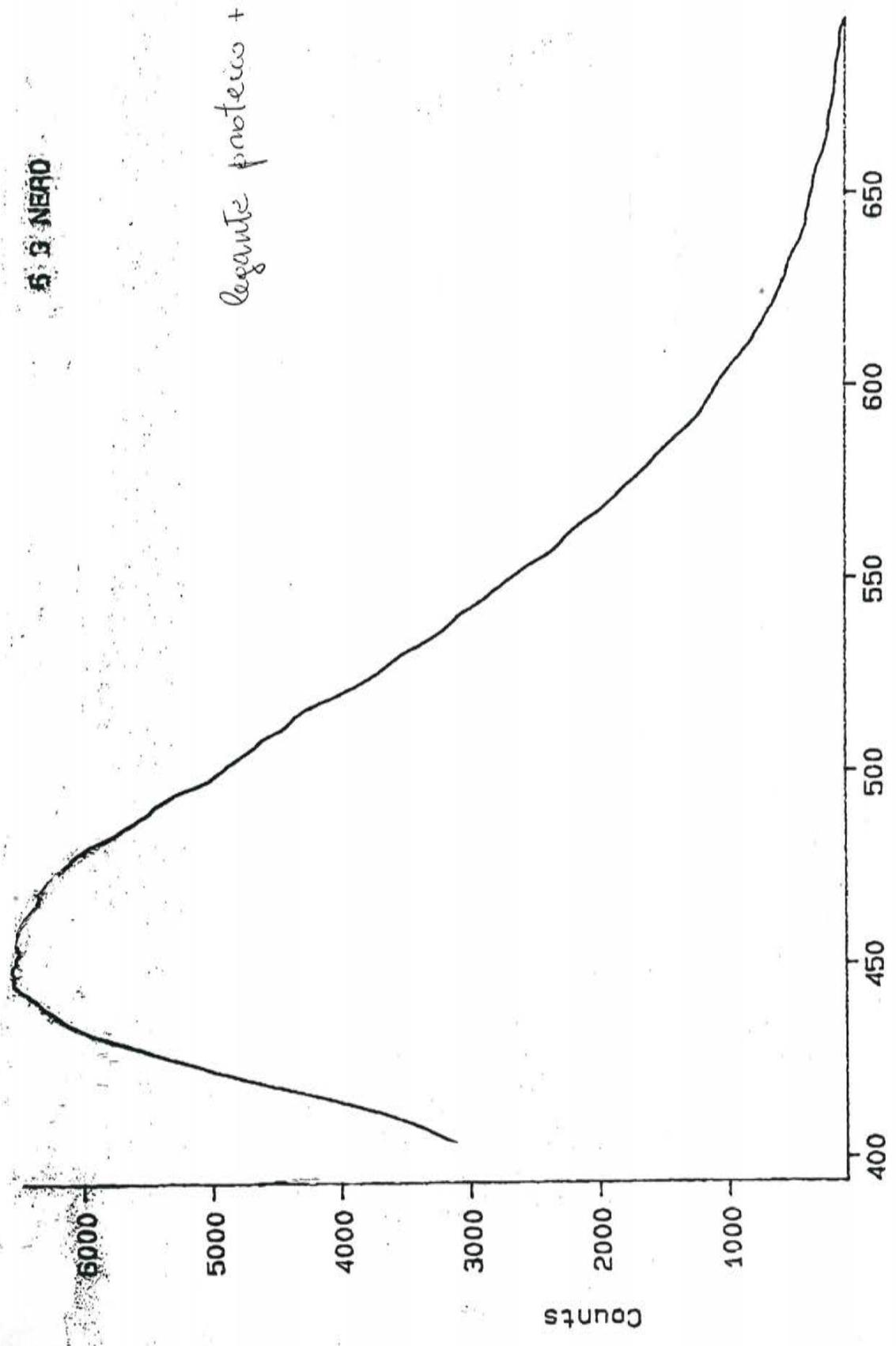
($\approx 50 \times$)



63 - olio

(190x)

0382 22177



5.3 NERO

legante proteico + olio

7G - preparazione, imprimitura, colore originale, grigio-bruno di ridipintura (pavimento)



5 - grigio-bruno	Ca, Pb, Fe, P	biacca, caseato di calcio, ocre gialla, nero vegetale
4 - grigio sottile	(Ca), Pb	biacca, nero vegetale
3 - bruno-rosato	Si, (Ca), Pb, Fe	biacca, ocre rossa, nero vegetale
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

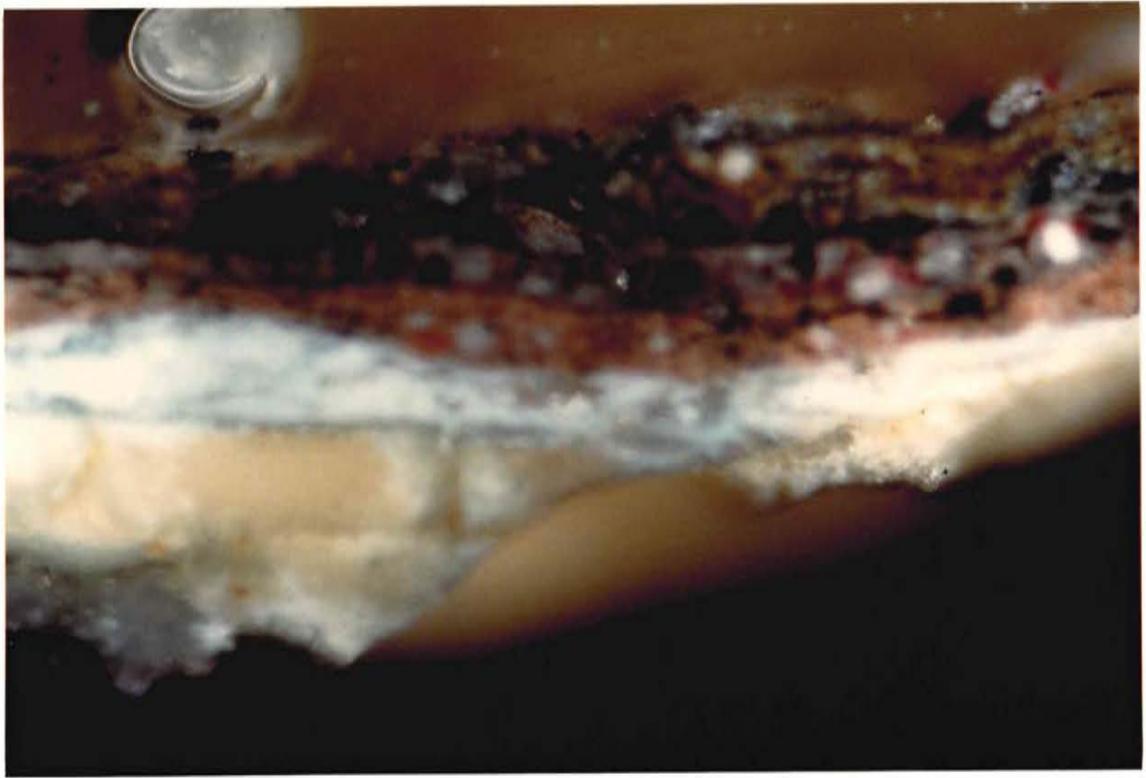
Osservazioni

Nella foto è visibile sulla pellicola pittorica uno spesso strato grigio-bruno di materiale tardo (5), debordante sulla sinistra.

Al di sotto si notano due strati di colore: l'uno grigio (4), composto di biacca e nero vegetale, l'altro rosato costituito da biacca (3), ocre rossa e particelle di nero vegetale originale. Seguono l'imprimitura di biacca (2) e la preparazione (1).

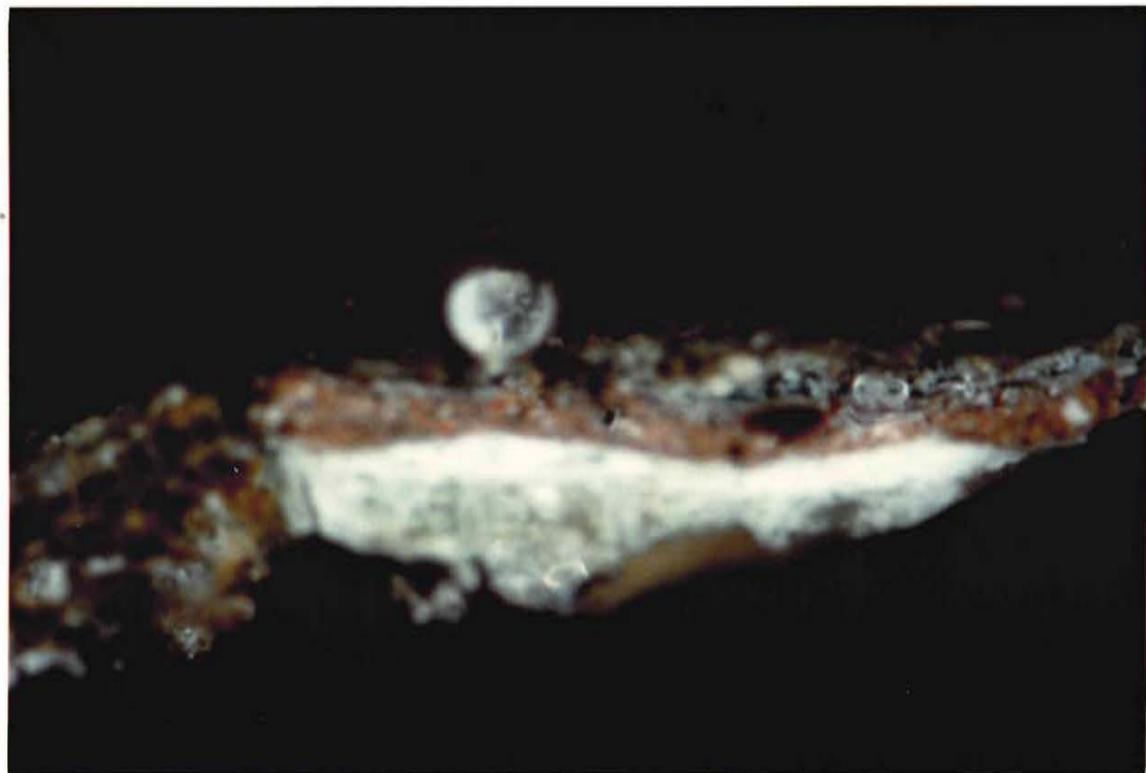
Leganti. Il fosforo, rivelato nello strato grigio-bruno tardo, indica la presenza di caseato di calcio, unito alla biacca e al nero vegetale, confermata dall'analisi MSFL.

Dalle prove di colorazione risulta che negli strati di colore sono presenti sia l'olio sia un legante proteico (uovo).



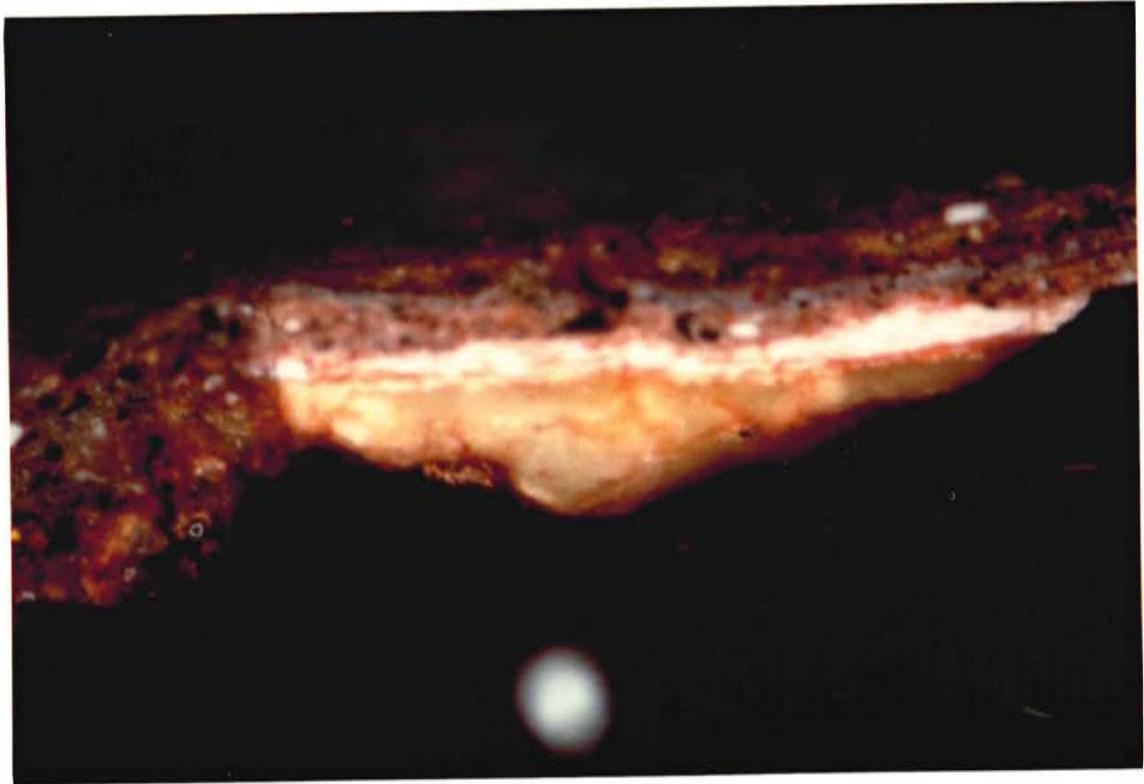
7G - colle

(~ 90x)



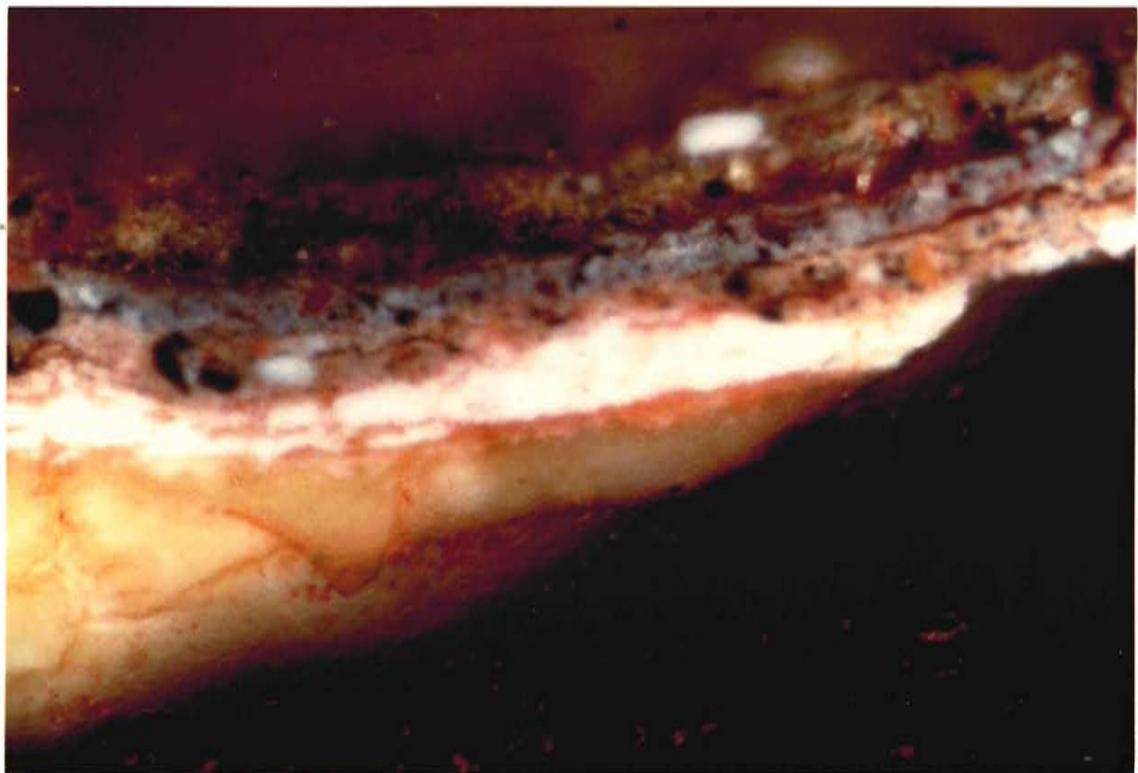
7G - wovs

(~ 90x)



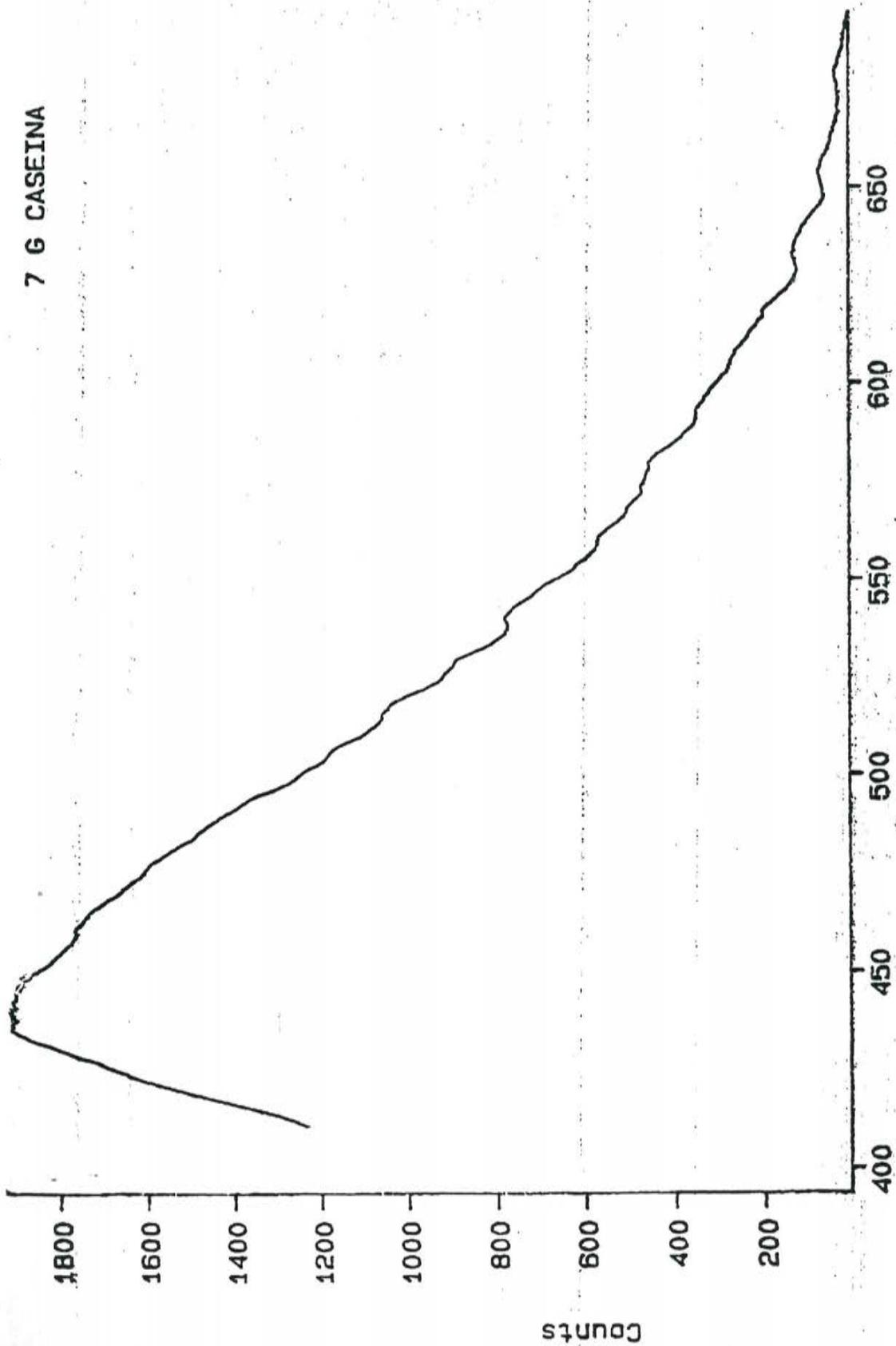
7G - olive

($\sim 250 \times$)



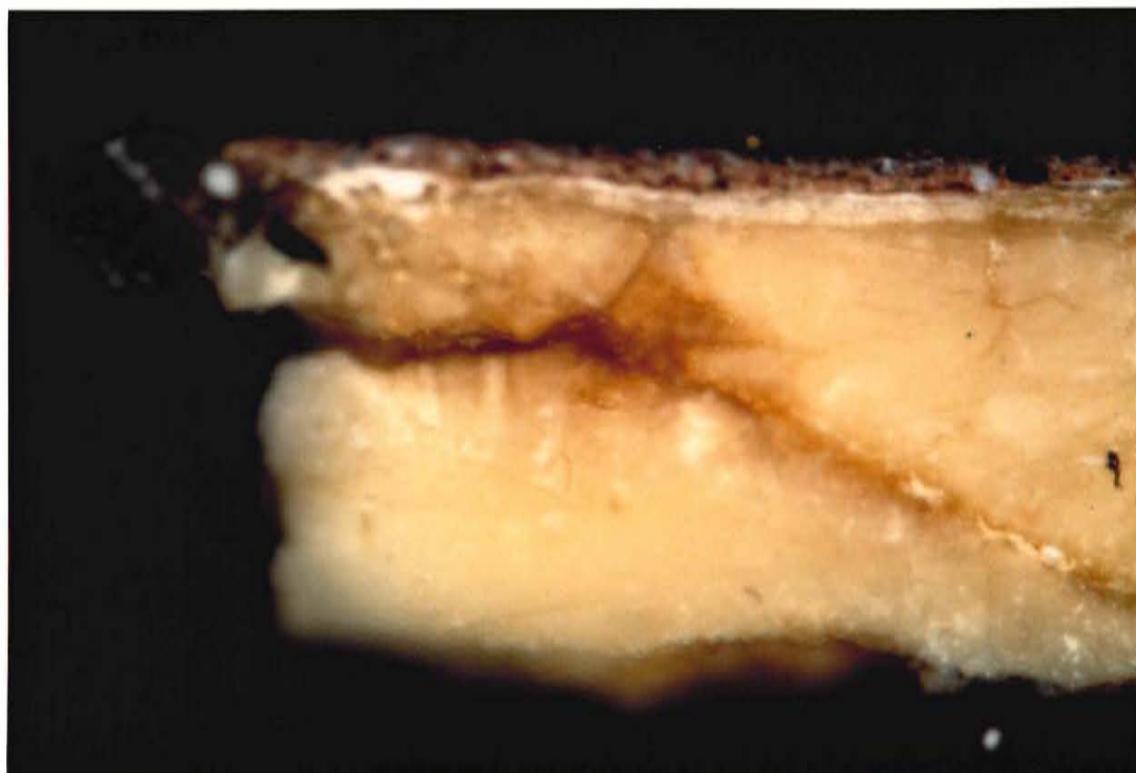
7G - olive

($\sim 80 \times$)



7 G CASEINA

8G - preparazione, imprimitura, colore originale , ridipintura bruna (pavimento/fascia)



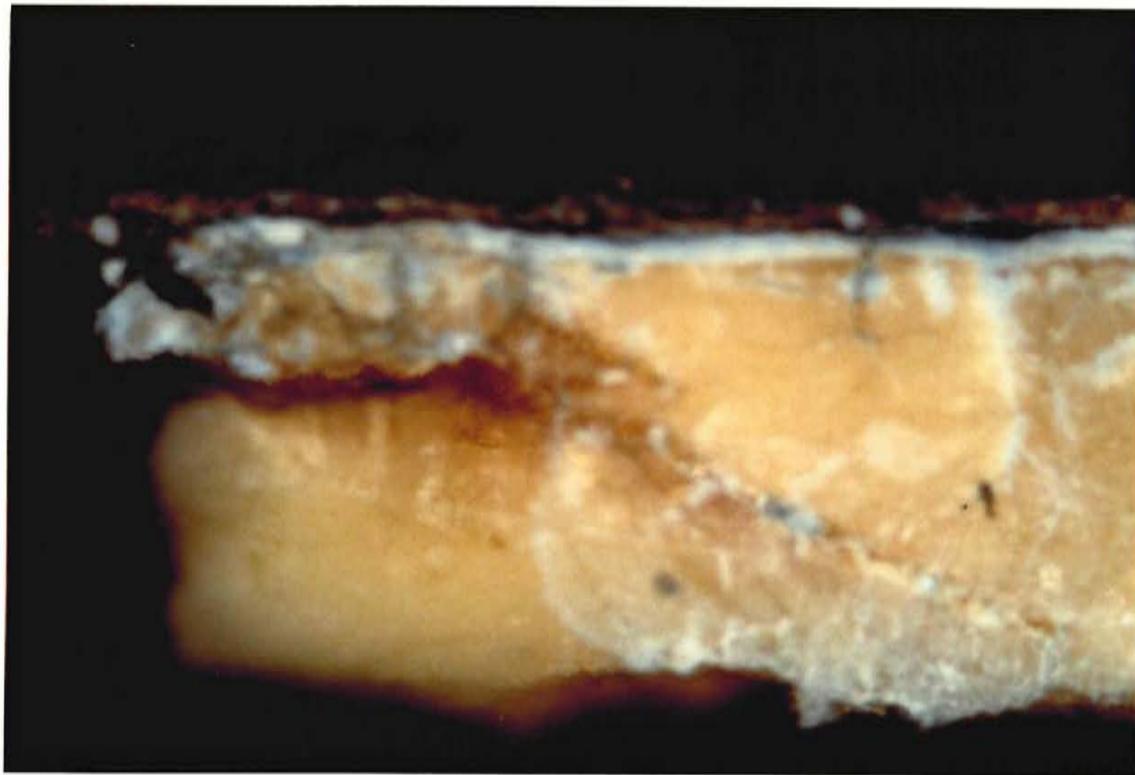
4 - verde-bruno + giallo	Si, K, Al, Cu, Fe,	resinato di rame, ocre gialla
3' - rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocre rossa e gialla, nero vegetale
3 - rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocre rossa e gialla, nero vegetale
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

Osservazioni

Nella sezione si nota sulla preparazione (1) lo strato, qui sottilissimo, di biacca di imprimitura (2). I due strati soprastanti grigio-rosati (2 e 3) sono composti di biacca, ocre rossa e gialla e nero vegetale.

In superficie è visibile uno strato bruno traslucido contenente rame e ferro (resinato di rame con ocre gialla). Nella foto appaiono a destra delle particelle gialle analoghe a quelle osservabili nello strato verde superficiale del campione 9G.

Leganti. Gli strati grigio-rosati (3, 3'), probabilmente originali, hanno spettri di MSFL analoghi con pianerottolo a 445-455 nm e banda larga (olio + uovo); lo strato superficiale n. 4 - verde bruno + particelle gialle - ha una curva spettrale con pianerottolo a 440-455 nm e banda più stretta (colla animale + olio).



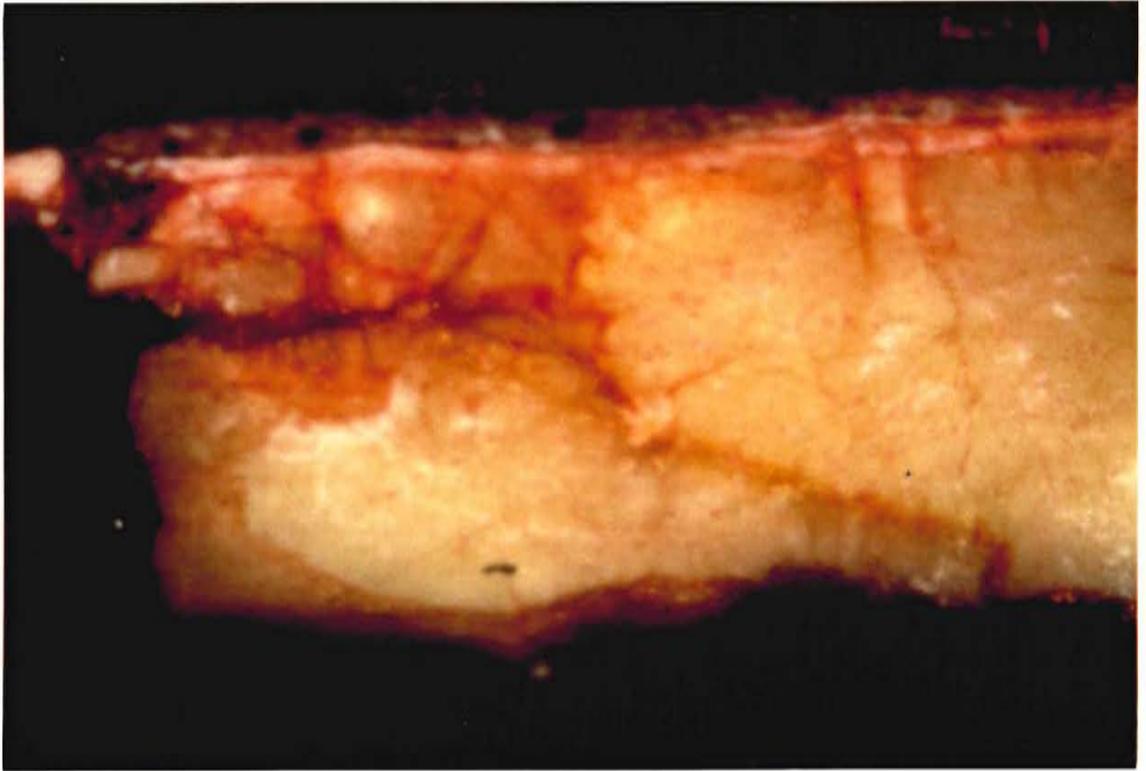
8G - colle

(~50x)



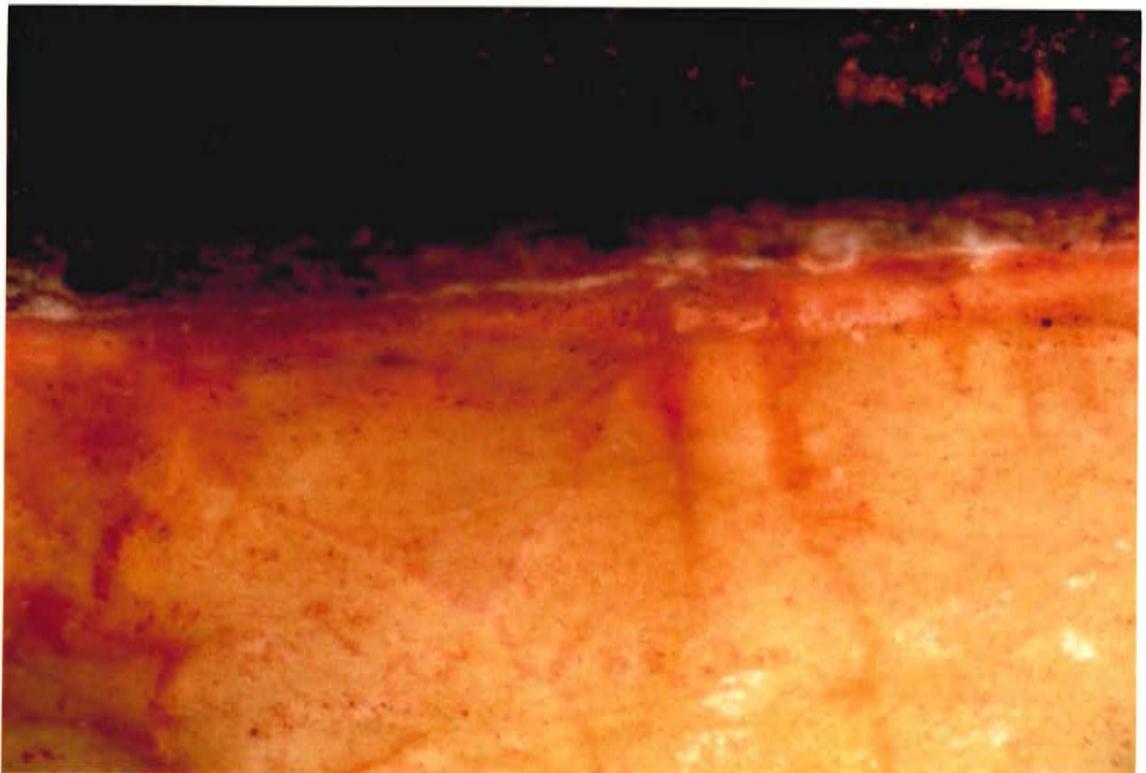
8G - novo

(~50x)



86 - olis

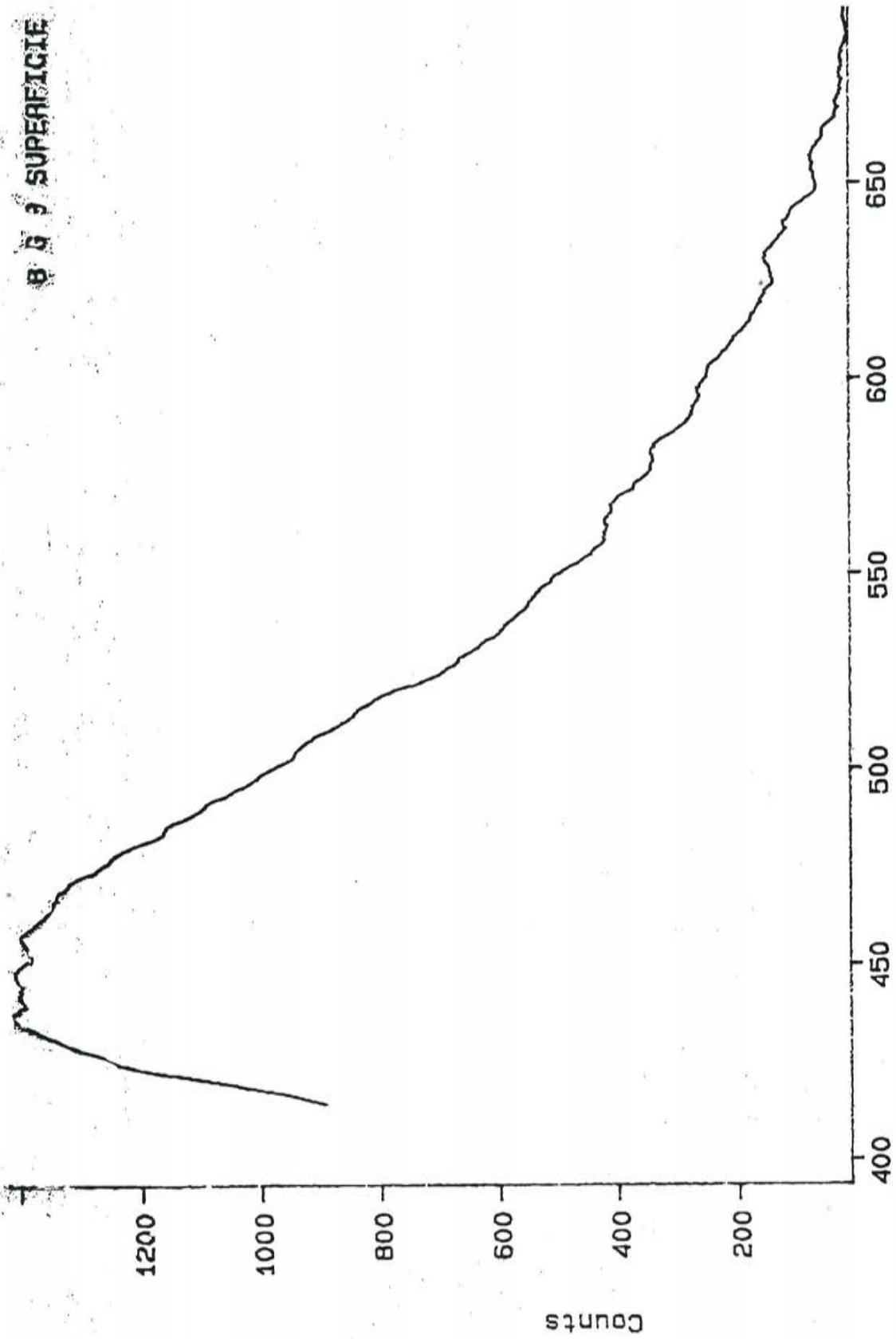
(150x)

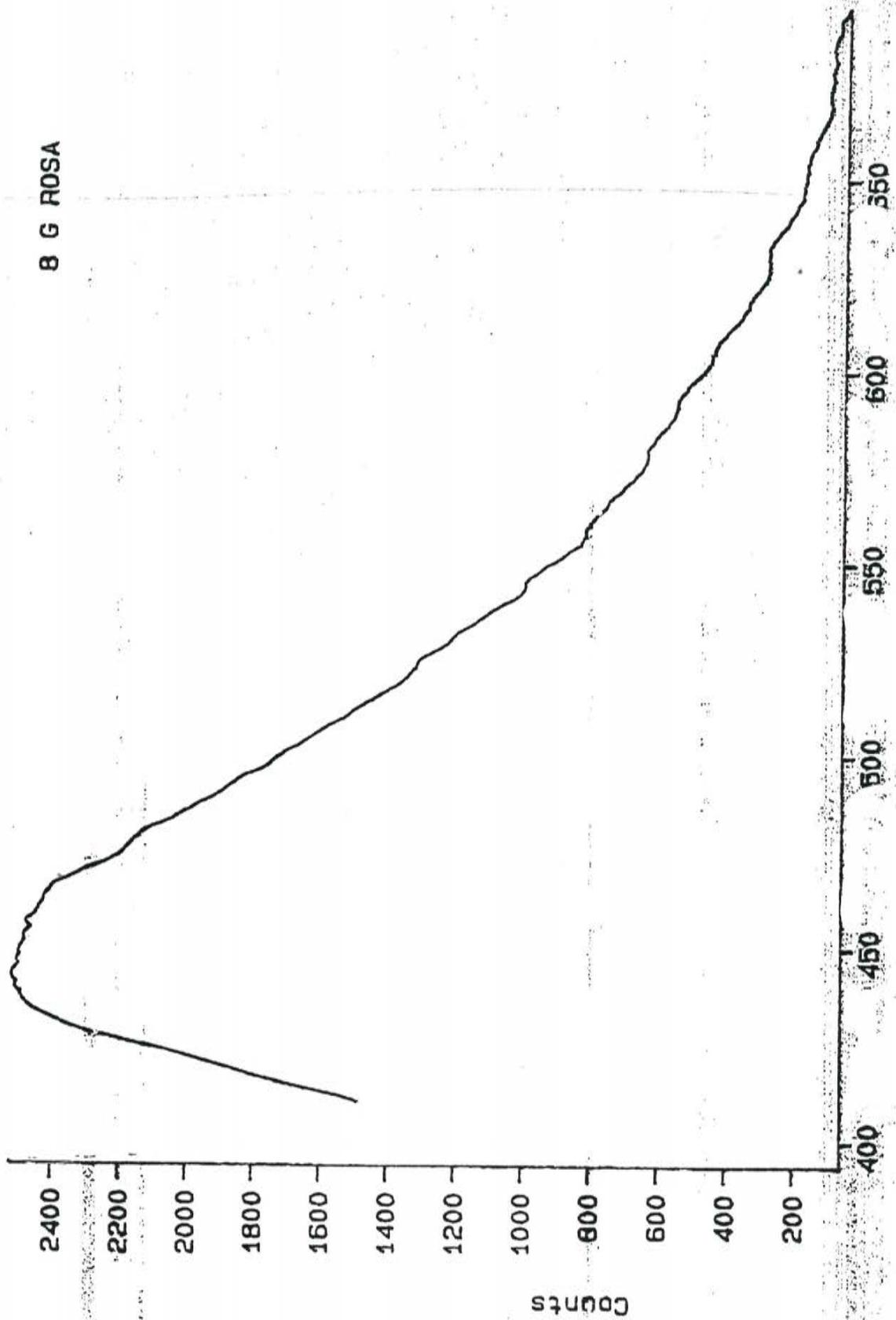


86 - olis

(~90x)

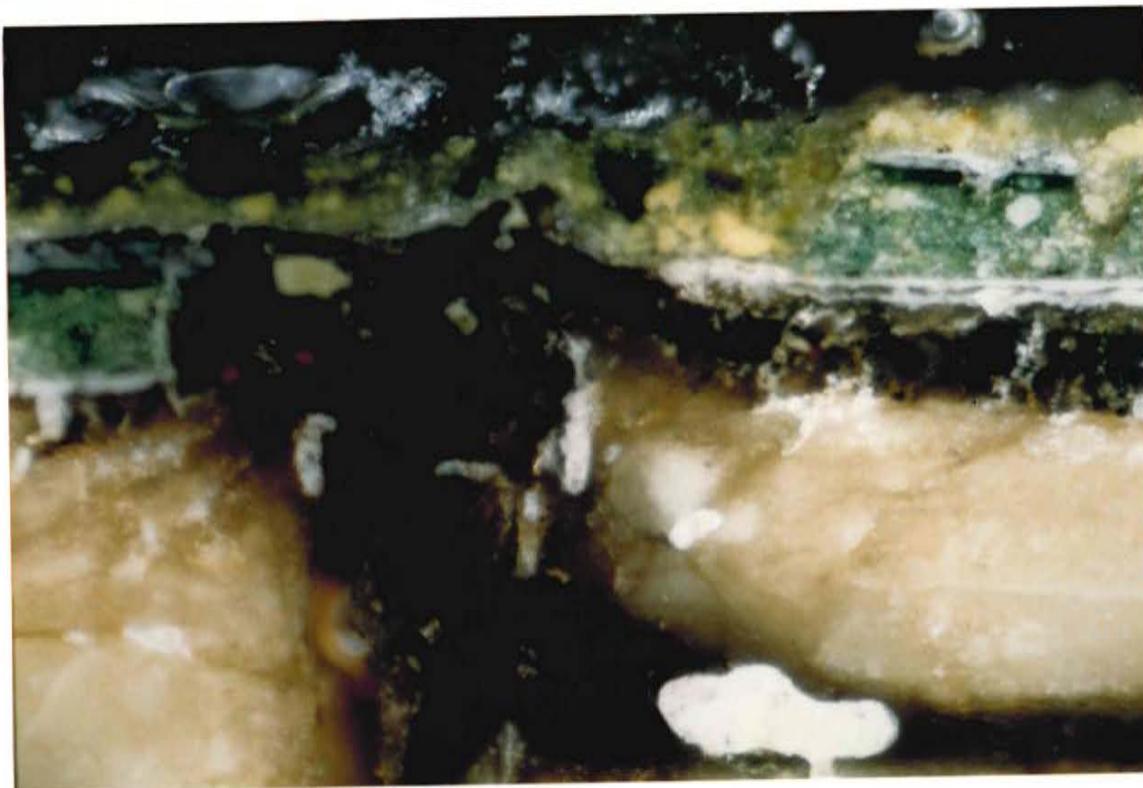
B G 3 SUPERFICIE





8 G ROSA

9G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura grigiastria (Bartolomeo)



5' - grigiastro ridip.	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocra rossa, nero vegetale
5 - verde, part. gialle	Si, Pb, Fe, Cu	biacca, resinato di rame con particelle di ocra gialla
4 - grigio scuro	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocra rossa, nero vegetale
3 - verde	(Si), Pb, Cu"	resinato rame, biacca
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

Osservazioni

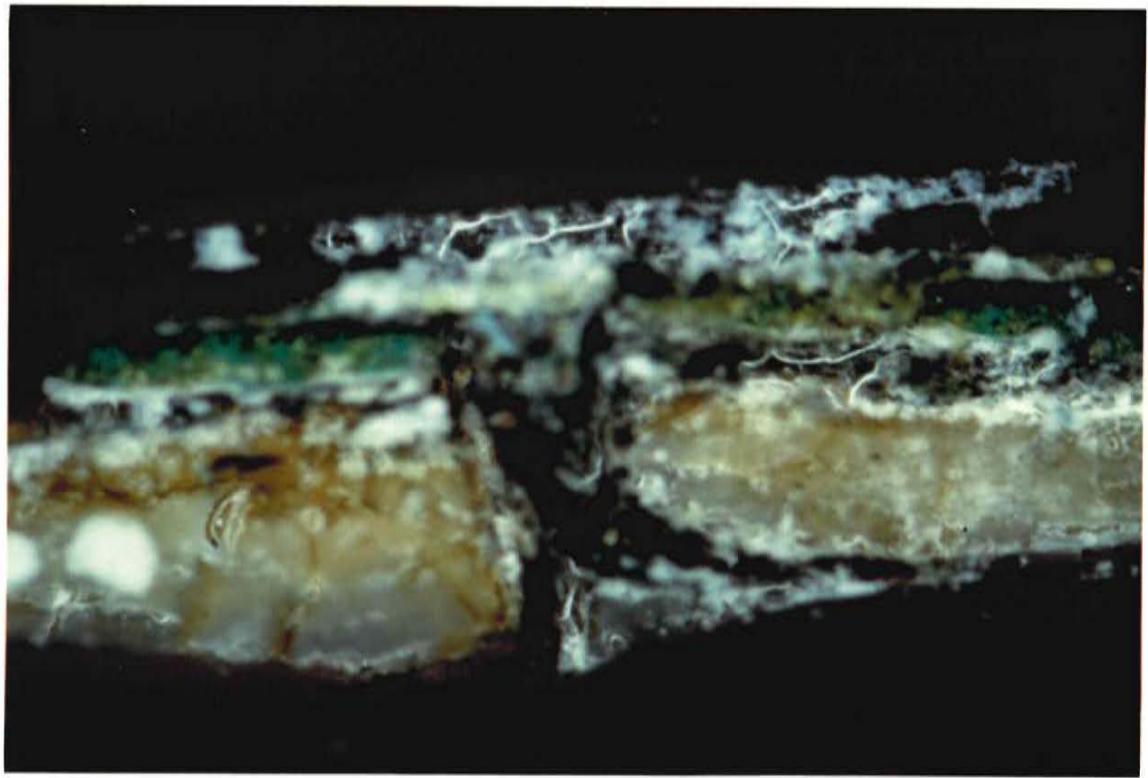
Sulla biacca di imprimitura (2), sottile e distaccata longitudinalmente, si nota uno spesso strato di resinato di rame misto a biacca (colore verde originale) (3). Al di sopra (strato 4) si distingue una pennellata di colore verde chiaro (Cu), di impasto disomogeneo, con grosse particelle gialle globulari (Si, Pb, Fe). Tale verde sembra analogo a quello osservato nel campione n. 6G (strato 5) e nel campione n. 8G (strato 4).

Lo strato superficiale grigiastro (5) è composto di carbonato di calcio, nero vegetale e ocra rossa.

Il materiale grigio scuro, infiltratosi nell'ampia fenditura (4), è formato da carbonato da calcio e nero vegetale con ocra rossa.

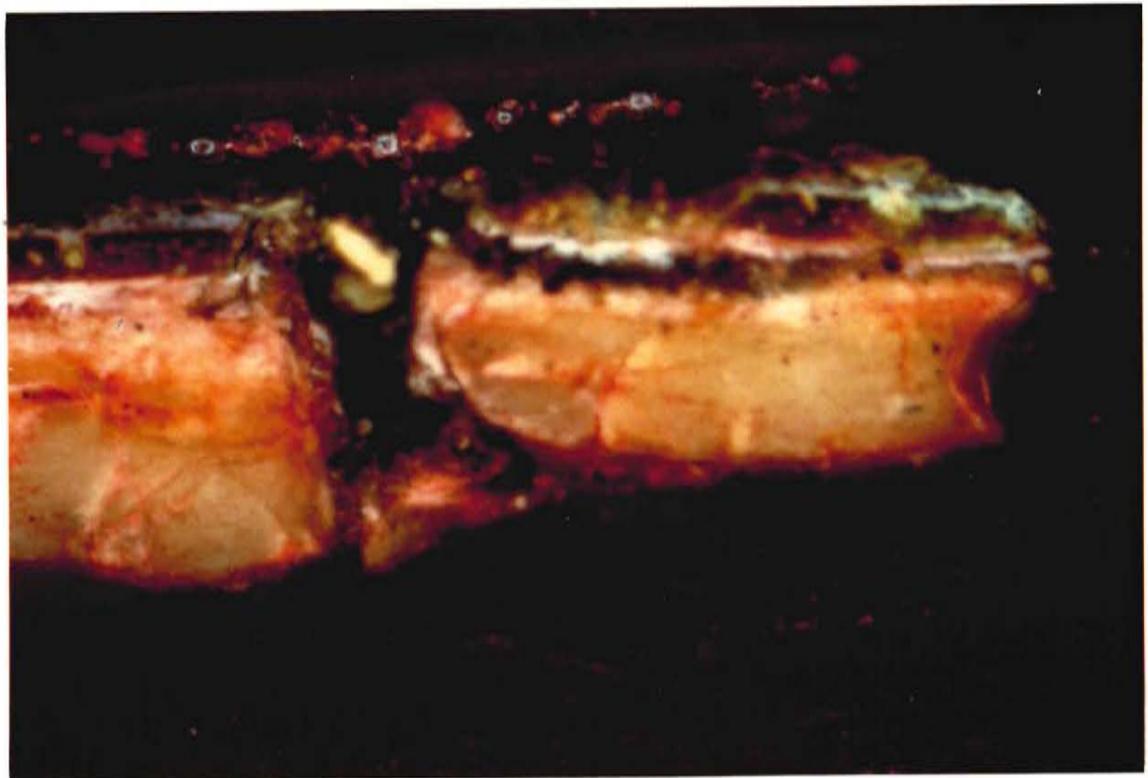
Leganti. Per tale materiale grigio scuro (4) lo spettro MSFL è molto allargato: il massimo a 475 denota un medium oleoso.

Per il materiale grigiastro superficiale (5) lo spettro MSFL è a banda stretta con picco a 437 nm, indicante la sola presenza di legante proteico (colla animale) analogamente a quanto si è rivelato nello strato 6 (grigio scuro traslucido) del campione 5G.



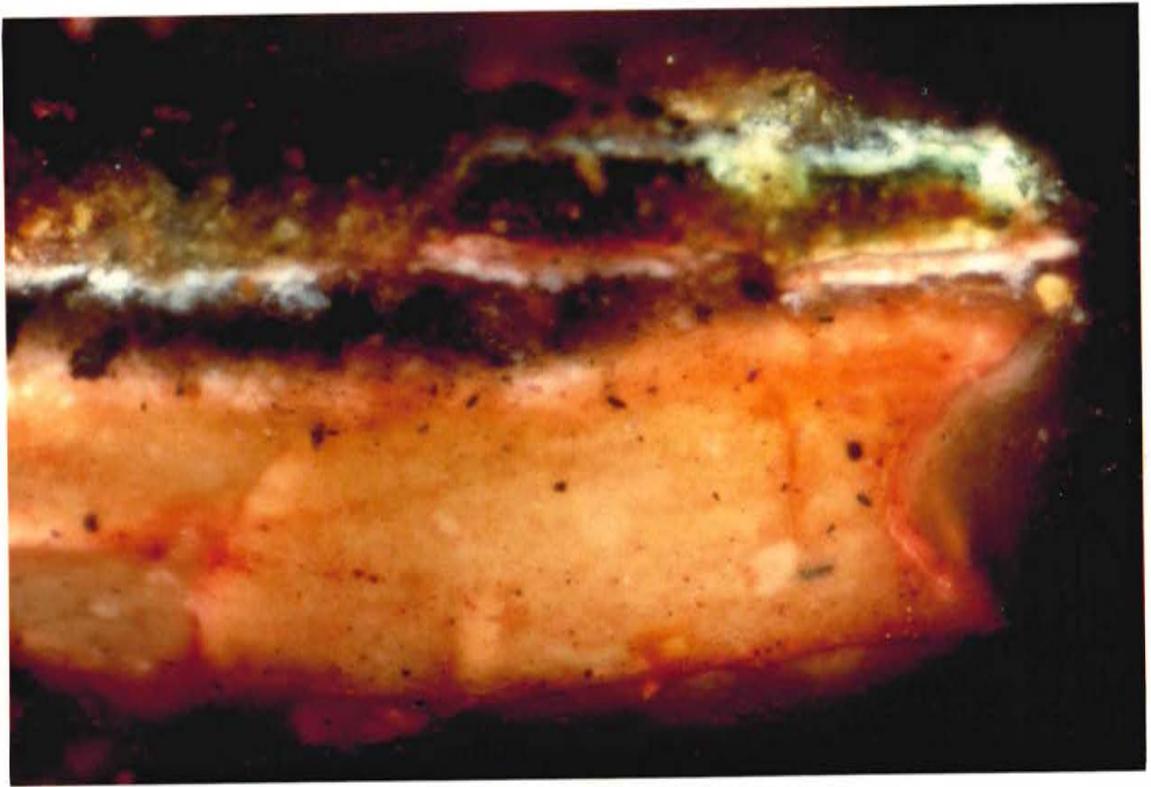
96 - wovo

(~ 50x)



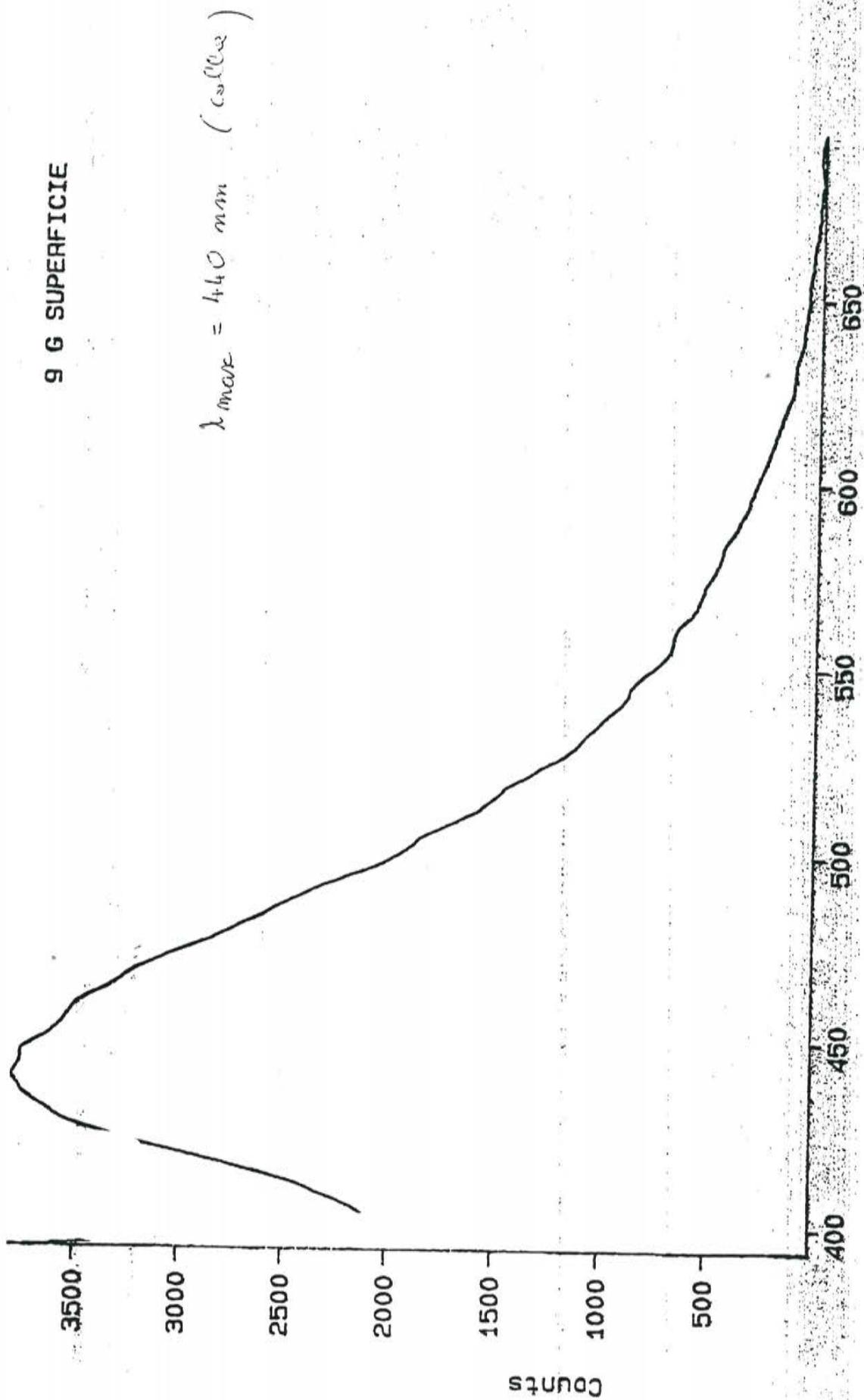
96 - oleis

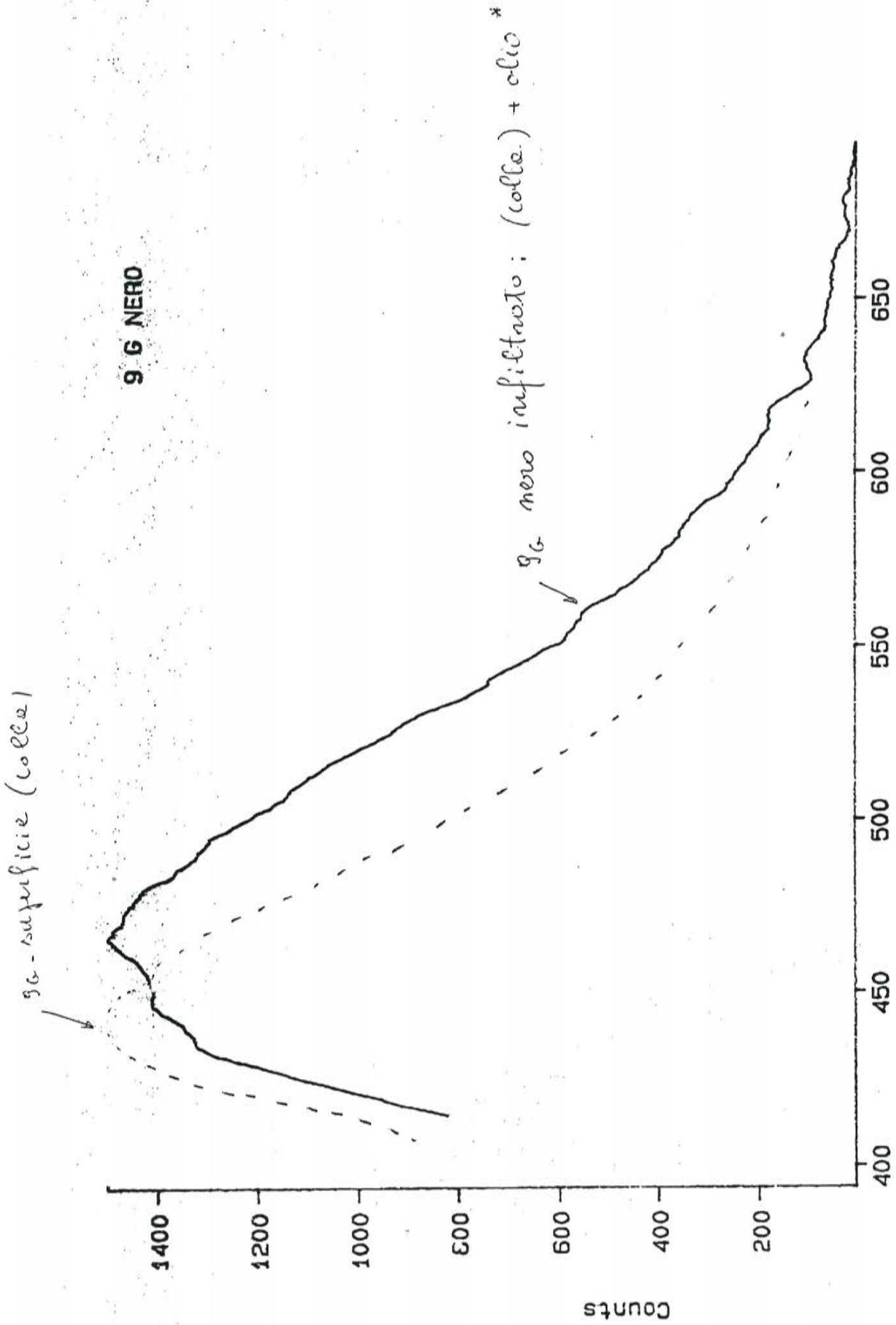
(~ 50x)



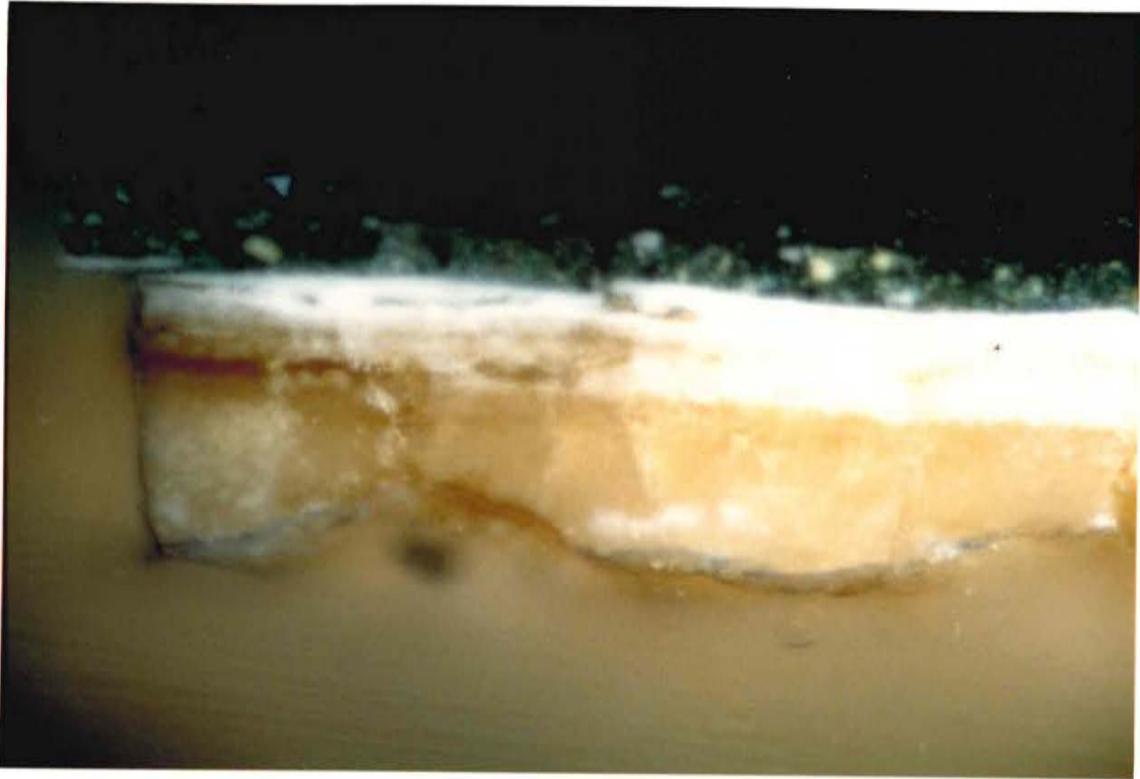
96-oliv

(~90x)





10G -preparazione, imprimitura, colore verde originale (veste Bartolomeo)



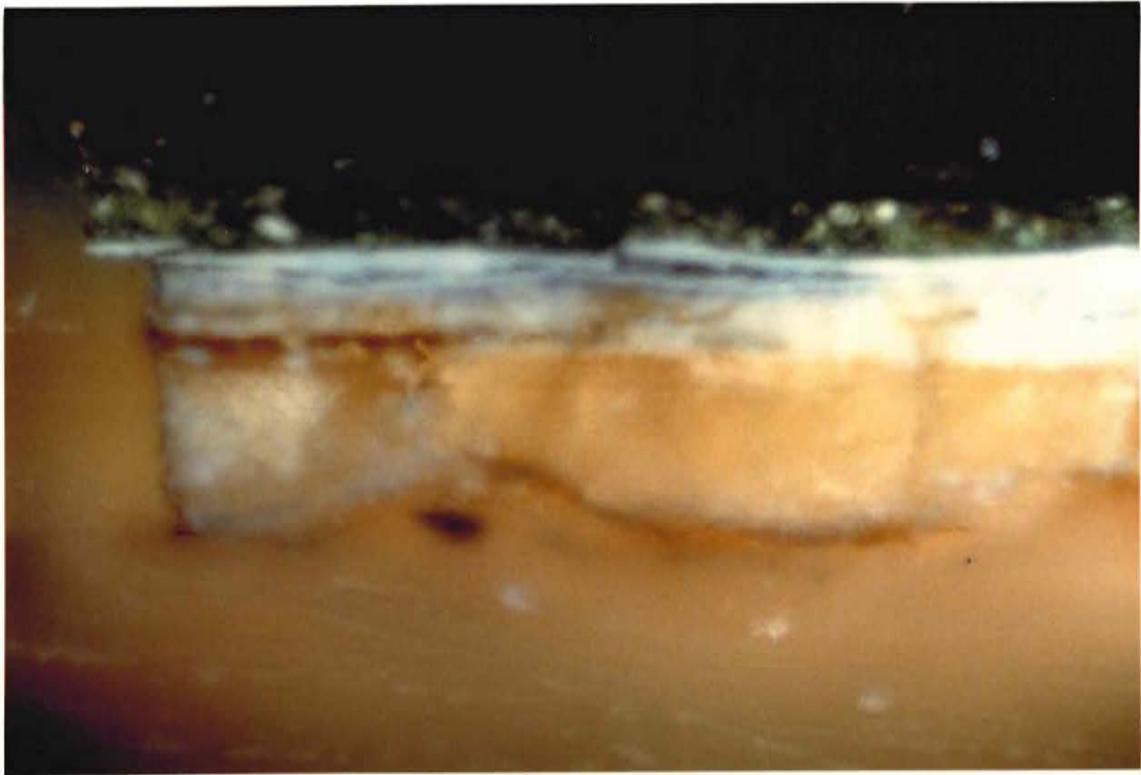
3 - resinato di rame	(Si), Pb, Cu"	resinato rame, biacca
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

Osservazioni

Il campione è stato prelevato dal colore originale. Lo strato verde (3), uniforme e omogeneo, è di resinato di rame e biacca.

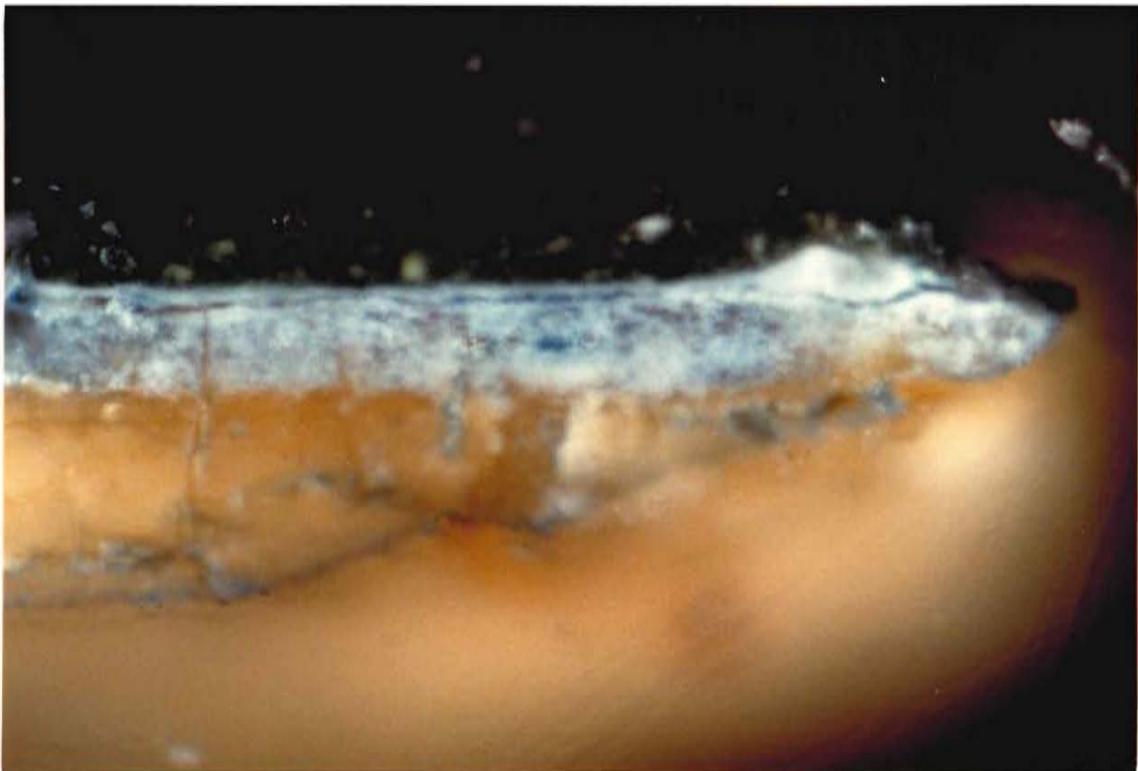
Leganti. Lo spettro MSFL del verde è somma di due bande: il legante proteico è dominante, ma non è possibile distinguere tra la colla animale e l'uovo.

Nello strato di biacca d'imprimitura, particolarmente spesso, le prove di colorazione appaiono positive per l'uovo e per l'olio, deboli per la colla animale e, in alcune zone, negative.



10c - colle

(~50x)



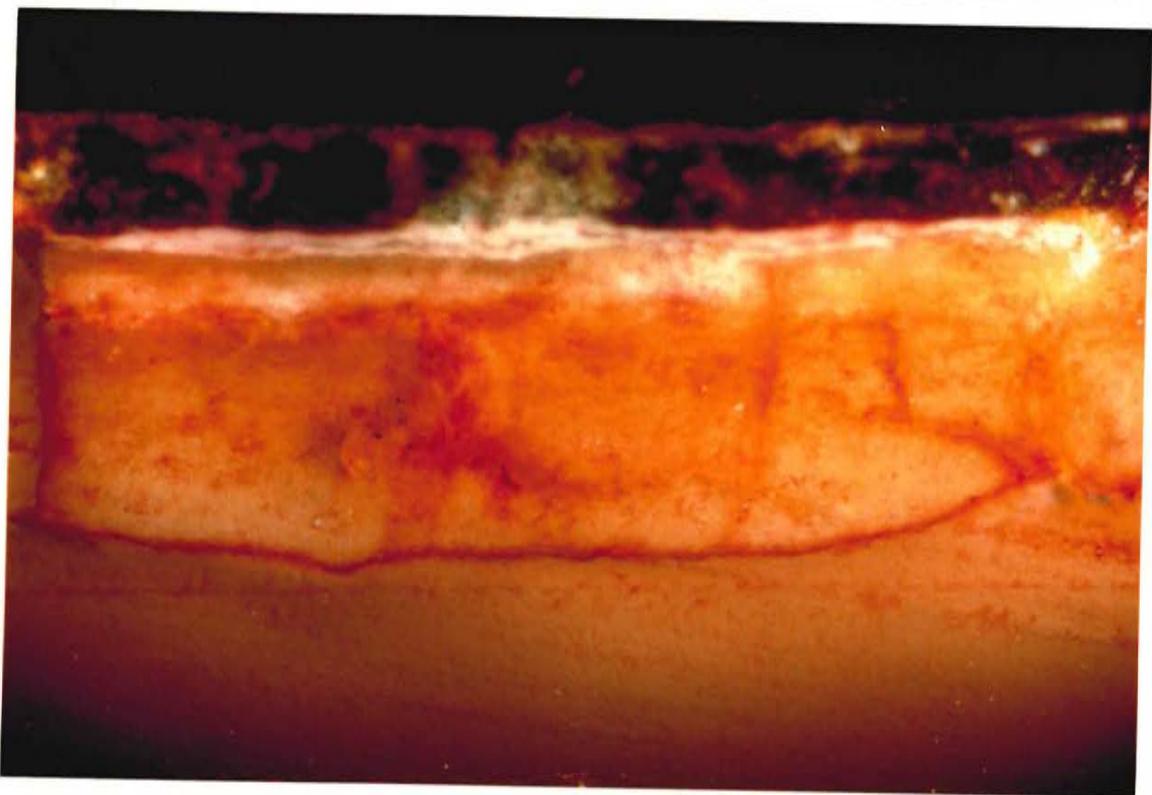
10c - movs

(~50x)



10a - olis

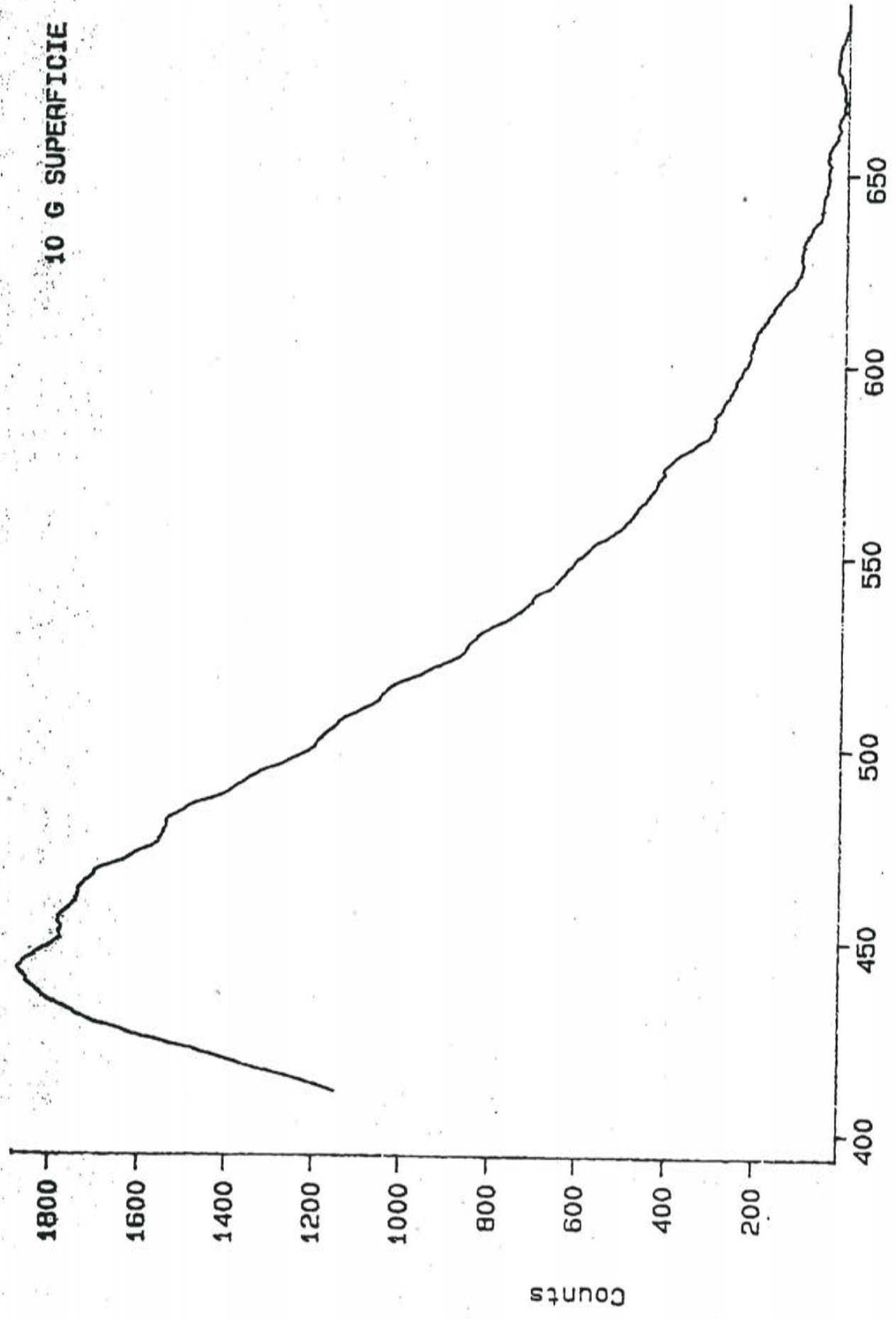
(~50x)

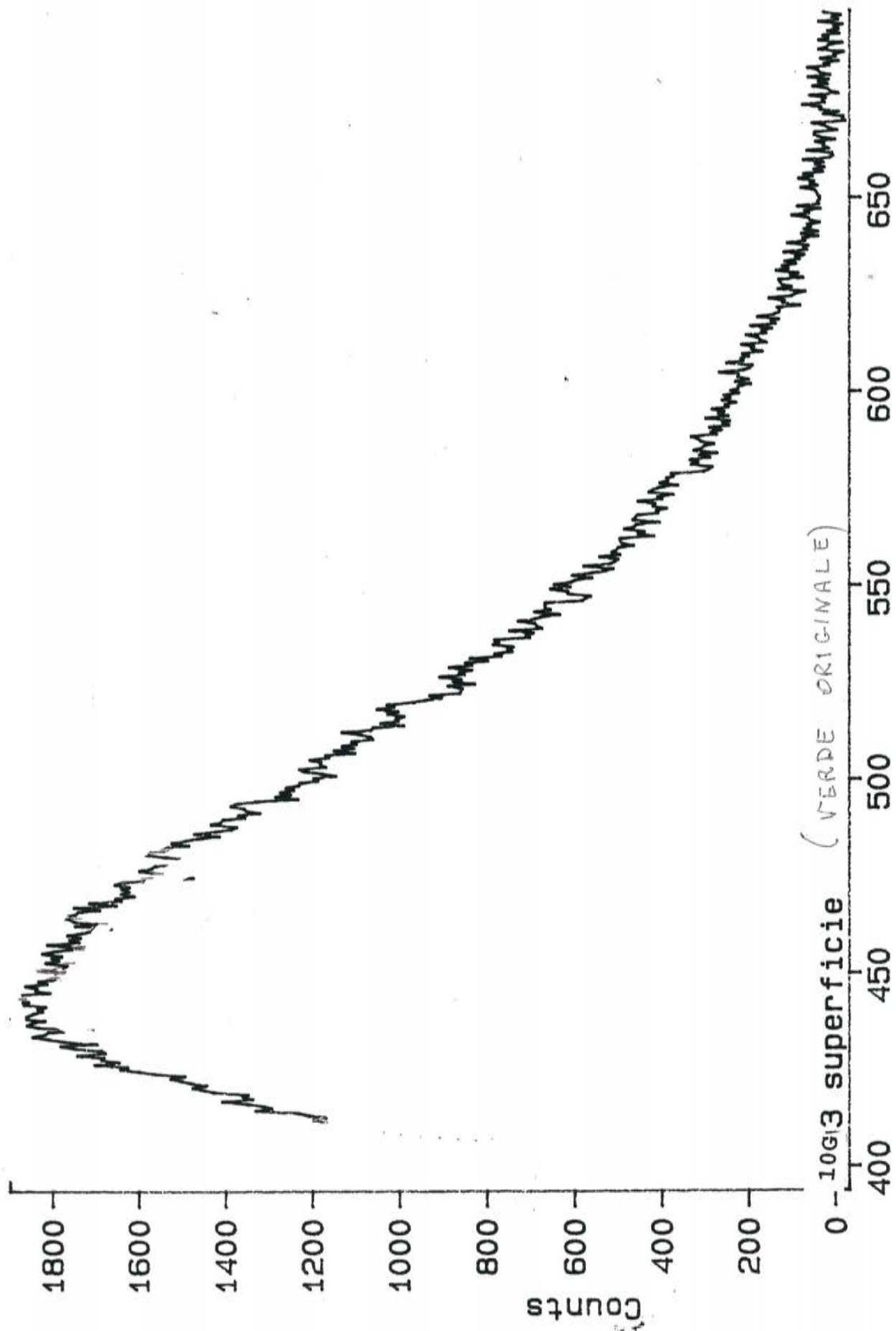


10b - olis

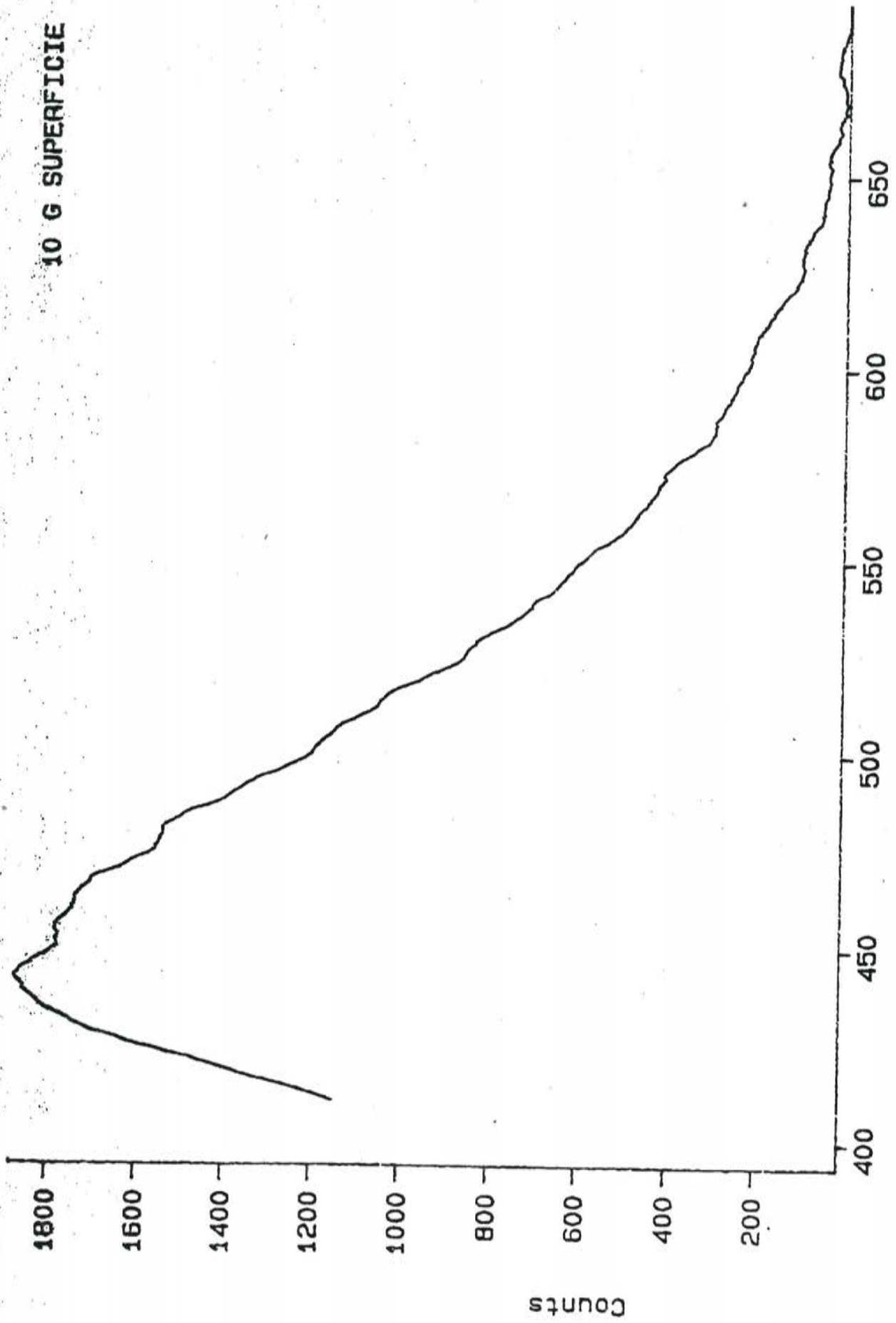
(~90x)

10 G SUPERFICIE





10 G SUPERFICIE



Bacini; etc

ELENCO DEI CAMPIONI

- 5G - preparazione, imprimitura, grigio originale, grigio-bruno traslucido (ridipintura) (tovaglia)
- 6G - preparazione, imprimitura, ridipintura verde su grigio scuro (veste Andrea)
- 7G - preparazione, imprimitura, colore originale, grigio-bruno di ridipintura (pavimento)
- 8G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura bruna (pavimento/fascia)
- 9G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura grigiastra (Bartolomeo)
- 10G - preparazione, imprimitura, colore originale (veste Bartolomeo)

METODI DI ANALISI

Sono state impiegate le seguenti tecniche analitiche:

- esame morfologico al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione (SEM)
- test microchimici
- analisi stratigrafica per fluorescenza di raggi X alla microsonda elettronica (E.P.M.A.) su sezioni trasversali levigate di campioni inglobati in resina poliestere
- prove di colorazione specifiche per colla animale, olio, resine naturali
- analisi microspettrofluorimetrica ($\lambda = 366 \text{ nm}$)

RISULTATI

Si sono analizzati campioni contenenti strati di colore originali e di ridipintura, sulla cui superficie si sono osservati materiali di restauro e di consolidamento, spesso penetrati negli strati sottostanti attraverso le discontinuità della pellicola pittorica.

Sostanze inorganiche

La Tabella I riporta i risultati riguardanti l'identificazione delle sostanze inorganiche ottenuta mediante l'analisi stratigrafica per fluorescenza di raggi X alla microsonda elettronica.

I pigmenti originali identificati sono:

- *biacca + nero vegetale* per il grigio
- *biacca, ocre e nero vegetale* per il bruno rosato
- *resinato di rame e biacca* per il verde, unito anche a particelle di *ocra gialla*

Nelle ridipinture sono stati identificati pigmenti di natura analoga.

Sostanze organiche

La Tabella II si riferisce alle sostanze organiche - proteiche e oleose - individuate nei vari strati della materia pittorica mediante tecniche di analisi microspettrofluorometrica eseguite sulle sezioni dei campioni.

In Fig. 1 si riportano gli spettri di fluorescenza di colla animale, uovo e olio (reference standards) e di campioni prelevati dall'*Ultima Cena* (2).

Gli spettri hanno diversa lunghezza d'onda di picco (λ_{max}) e diversa ampiezza di banda: per la colla animale λ_{max} è spostata verso il blu di circa 30 nm rispetto a quella relativa all'olio e la banda è più stretta. Se sono presenti sia un legante proteico (colla animale, uovo) sia un legante oleoso, si ha per la curva spettrale

un andamento intermedio, la cui entità dipende dai rapporti reciproci dei due componenti, con spostamento del picco più pronunciato verso le lunghezze d'onda maggiori se è presente l'uovo (v. Fig. 1: curva egg + oil).

Le fotografie al microscopio ottico mostrano le sezioni dei campioni prima e dopo le prove di colorazione con reagenti specifici per sostanze proteiche (*blu*) e oleose (*rosso*).

Nei campioni analizzati si ritrova la situazione osservata in precedenza (cfr. Relazione II):

- presenza di uovo (legante originale) nella preparazione e nell'imprimitura
- infiltrazioni di sostanze proteiche di consolidamento (*colle*), limitate alle zone sottostanti il colore e alle fenditure
- abbondanza di olio, molto evidente nelle fenditure

Le fotografie delle sezioni indicano, in alcuni casi, una colorazione blu dovuta alla presenza di sostanze proteiche (colla animale, uovo) negli strati pittorici; le fotografie mostrano inoltre, anche nei medesimi strati, una colorazione rossa causata dall'olio, situazione confermata dall'analisi microspettrofluorometrica (v. spettri allegati).

Osservazioni

Le tecniche analitiche impiegate nel presente studio consentono di rivelare la presenza e la distribuzione spaziale delle sostanze oleose, ma non di identificare il tipo di olio (ad es. di lino o di noce).

Le tecniche di gas-cromatografia con spettrometro di massa consentono invece tale identificazione.

D'altra parte, data la particolare struttura del materiale prelevato - strati originali molto sottili spesso inframezzati a colore tardo - e mancando inoltre un preciso riferimento al colore originale non inquinato da sostanze tarde, la gas-cromatografia potrebbe non dare una risposta risolutiva ai quesiti che ci poniamo:

- dato che l'olio di lino è stato certamente usato per il restauro, l'olio di noce di noce eventualmente rivelato

sarebbe un legante originale o non piuttosto farebbe parte anche dei materiali tardi ?

- è il colore originale solo a tempera o anche a tecnica mista, e in quali elementi figurativi (incarnati, figure, sfondi, tovaglia, ecc.) ?

CONCLUSIONI

Un ultimo studio analitico da condursi con tecniche gascromatografiche - affiancate da quelle sopra illustrate - su una piccola quantità di materia pittorica, scelta in modo opportuno, potrebbe rispondere almeno in parte ai quesiti sorti nel corso delle nostre indagini.

Inoltre un'accurata rassegna dei risultati di tutte le analisi, eseguite da vari gruppi di ricercatori dagli inizi dell'attuale restauro ad oggi, aiuterebbe a chiarire alcuni aspetti rimasti oscuri.

(1) A. Gallone, Lo studio della preparazione e della biacca di imprimitura su alcuni campioni prelevati dall'Ultima Cena di Leonardo da Vinci, Relazione II, Milano 13/6/1995

(2) G. Bottiroli, A. Gallone, Application of Microspectrofluorometric Technique to the Study of Binding Media in Samples from Paintings: the Case of Leonardo's Last Supper, Art '96, Budapest 1996, pp.

TABELLA I

ANALISI PER FLUORESCENZA X (MICROSONDA ELETTRONICA)

campioni	elementi rivelati	pigmenti identificati
5G - preparazione, imprimitura, colore grigio originale, grigio-bruno traslucido di ridipintura (tovaglia)		
6 - grigio-bruno trasl.	Ca, Pb	carb. calcio, biacca, nero vegetale
5 - grigio	Pb	biacca, nero vegetale
4 - grigio	Pb	idem
3 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio + carb. magnesio
1 - grigio infiltrato	Si, Ca, Pb	carb. calcio, biacca, part. nere
6G - preparazione, imprimitura, ridipintura verde su grigio scuro (veste Andrea)		
5 - verde	Ca, K, Pb, Fe, Cu"	resinato rame, biacca, ocra rossa e gialla, carbonato di calcio
4 - grigio scuro	Ca, (Fe)	carb. calcio, nero vegetale
3 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
1 - mater. grigio infiltr.	-----	(v.)
7G - preparazione, imprimitura, colore originale, grigio-bruno di ridipintura (pavimento)		
5 - grigio-bruno	Ca, Pb, Fe, P	biacca, caseato di calcio, ocra gialla, nero vegetale
4 - grigio sottile	(Ca), Pb	biacca, nero vegetale
3 - bruno-rosato	Si, (Ca), Pb, Fe	biacca, ocra rossa, nero vegetale
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
8G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura bruna (pavimento/fascia)		
4 - bruno, part.gialle	Si, K, Al, Cu, Fe,	resinato di rame, ocra gialla
3'- rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocra rossa e gialla, nero vegetale
3 - rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocra rossa e gialla, nero vegetale
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
9G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura grigiastrea (Bartolomeo)		
5'- grigiastro ridip.	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocra rossa, nero vegetale
5 - verde, part. gialle	Si, Pb, Fe, Cu	biacca, resinato di rame con particelle di ocra gialla
4 - grigio scuro	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocra rossa, nero vegetale
3 - verde	(Si), Pb, Cu"	resinato rame, biacca
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
10G - preparazione, imprimitura, colore verde originale (veste Bartolomeo)		
3 - resinato di rame	(Si), Pb, Cu"	resinato rame, biacca
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

TABELLA II

ANALISI MICROSPETTROFLUOROMETRICA (λ eccitazione: 336 nm)

Stuccature, materiali sovrapposti e infiltrati

MATERIALE	COMPOSIZIONE	CAMPIONE	MAX	LEGANTE
grigio-bruno trasluc.	carb. calcio, nero veg., biacca	5G6	440	colla animale
grigio	carb. calcio, nero veg., ocra r.	9G5'	440	colla animale
grigio scuro	carb. calcio, nero veg., ocra r.	6G4	440-465	colla animale + olio
grigio scuro infiltrato	" " " "	9G4		colla animale + olio
grigio-bruno	biacca, caseato di calcio,, ocra r.	7G5	440	caseato di calcio
verde	resin. rame, biacca, ocra r. e g.	6G5	440-465	colla animale + olio
	resinato di rame, ocra gialla	8G4		colla animale + olio
	resinato di rame, ocra g., biacca	9G5	437	colla animale

Strati originali

grigio	biacca, nero vegetale	5G4		uovo + olio
grigio	biacca, nero vegetale	5G5		uovo + olio
grigio	biacca, nero vegetale	7G4		uovo + olio
rosato	biacca, ocra rossa, nero vegetale	7G3		uovo + olio
rosato	biacca, ocra rossa e gialla, nero v.	8G3	445-455	uovo + olio
rosato	biacca, ocra rossa e gialla, nero v.	8G3'	445-455	uovo + olio
verde	resinato di rame, biacca	9G3		uovo + olio
	resinato di rame, biacca	10G3		uovo + olio

NOTA

PREPARAZIONE. Il legante originale è uovo. In alcune zone al confine con gli strati soprastanti è stata rivelata anche la colla animale impiegata nei restauri come fissativo. L'olio contenuto nei materiali tardi sovrapposti si è diffuso quasi ovunque, infiltratosi nelle fessurazioni e le discontinuità della pellicola pittorica.

IMPRIMITURA. Nello strato di biacca d'imprimitura sono stati individuati leganti proteici - sia uovo sia colla animale o entrambi - e leganti oleosi quasi onnipresenti.

Solo in pochissimi casi si è rivelata la presenza del solo uovo, forse il legante originale. Mentre la colla animale è riferibile a interventi tardi, per l'olio vi è ambiguità. Oltre all'olio di restauro, si potrebbe infatti ipotizzare un legante originale proteico-oleoso (uovo-olio siccativo), impiegato al fine di ottenere uno strato d'impermeabilizzazione tra preparazione e colore.

(*) iGk : l'indice i indica il campione
l'indice ik indica lo strato

(**) nello spettro di emissione le grandezze:

- λ max (nm) della curva spettrale
 - larghezza e forma della curva spettrale
- caratterizzano il tipo di legante (proteico o oleoso); se entrambi i leganti sono presenti, possono indicare il legante maggioritario (v. Fig. 1)

5G - preparazione, imprimitura, colore grigio originale, grigio-bruno traslucido di ridipintura (tovaglia)

6 - grigio-bruno trasl.	Ca, Pb	carb. calcio, biacca, nero vegetale
5 - grigio	Pb	biacca, nero vegetale
4 - grigio	Pb	<i>idem</i>
3 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio + carb. magnesio
1 - grigio infiltrato	Si, Ca, Pb	carb. calcio, biacca, part. nere

Osservazioni

Materiale di restauro. Lo strato grigio-bruno traslucido (6), steso sulla superficie, risulta composto di carbonato di calcio e biacca con nero vegetale.

Il legante è colla animale (v. spettro: picco a 440 nm, banda stretta).

Lo stesso materiale è stato identificato lungo il bordo sinistro del campione, non visibile nella foto, infiltratosi attraverso una larga fenditura (1).

Colore originale. Gli strati grigi sottostanti (4, 5) hanno composizione analoga: biacca con particelle di nero vegetale.

In essi sono presenti due leganti: proteico e oleoso (v. spettri). Il legante proteico è dominante (uovo).

Le prove di colorazione (v. foto) hanno messo in evidenza la distribuzione dei vari leganti.

6G - preparazione + imprimitura + ridipintura verde su grigio scuro (veste Andrea)

5 - verde	Ca, K, Pb, Fe, Cu"	resinato rame, biacca, ocra rossa e gialla, carbonato di calcio
4 - grigio scuro	Ca, (Fe)	carb. calcio, nero vegetale
3 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio
1 - mater. grigio infiltr. -----		(v.)

Osservazioni

Il verde (5) di resinato di rame con ocra gialla e nero vegetale (ridipintura) lo si osserva solo in una piccola zona della superficie del campione (a destra nella foto).

Lo spesso materiale grigio scuro di restauro (4), infiltratosi anche sotto il verde, è composto di carbonato di calcio, nero vegetale con tracce di ocra rossa.

Leganti. Le prove di colorazione per leganti proteici sono risultate positive in tutti gli strati.

Lo spettro di fluorescenza U.V. (analisi MSFL) mostra una curva molto allargata (v. spettro) con pianerottolo (440-465 nm) per l'imprimitura e per gli strati nn. 4 e 5 (legante proteico e oleoso).

Il legante del materiale grigio scuro sembra essersi diffuso anche nella piccola zona verde.

Le prove di colorazione indicano la presenza di:

- uovo: nella preparazione e parzialmente nell'imprimitura
- colla animale di restauro + olio: negli strati verde e grigio scuro e nel materiale infiltrato (cretti e strati sottostanti la pellicola pittorica (v. foto).

7G - preparazione, imprimitura, colore originale, grigio-bruno di ridipintura (pavimento)

5 - grigio-bruno	Ca, Pb, Fe, P	biacca, caseato di calcio, ocra gialla, nero vegetale
4 - grigio sottile	(Ca), Pb	biacca, nero vegetale
3 - bruno-rosato	Si, (Ca), Pb, Fe	biacca, ocra rossa, nero vegetale
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

Osservazioni

Nella foto è visibile sulla pellicola pittorica uno spesso strato grigio-bruno di materiale tardo (5), debordante sulla sinistra.

Al di sotto si notano due strati di colore: l'uno grigio (4), composto di biacca e nero vegetale, l'altro rosato costituito da biacca (3), ocra rossa e particelle di nero vegetale originale. Seguono l'imprimitura di biacca (2) e la preparazione (1).

Leganti. Il fosforo, rivelato nello strato grigio-bruno tardo, indica la presenza di caseato di calcio, unito alla biacca e al nero vegetale, confermata dall'analisi MSFL.

Dalle prove di colorazione risulta che negli strati di colore sono presenti sia l'olio sia un legante proteico (uovo).

8G - preparazione, imprimitura, colore originale , ridipintura bruna (pavimento/fascia)

4 - verde-bruno + giallo	Si, K, Al, Cu, Fe,	resinato di rame, ocra gialla
3'- rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocra rossa e gialla, nero vegetale
3 - rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocra rossa e gialla, nero vegetale
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

Osservazioni

Nella sezione si nota sulla preparazione (1) lo strato, qui sottilissimo, di biacca di imprimitura (2). I due strati soprastanti grigio-rosati (2 e 3) sono composti di biacca, ocra rossa e gialla e nero vegetale.

In superficie è visibile uno strato bruno traslucido contenente rame e ferro (resinato di rame con ocra gialla). Nella foto appaiono a destra delle particelle gialle analoghe a quelle osservabili nello strato verde superficiale del campione 9G.

Leganti. Gli strati grigio-rosati (3, 3'), probabilmente originali, hanno spettri di MSFL analoghi con pianerottolo a 445-455 nm e banda larga (olio + uovo); lo strato superficiale n. 4 - verde bruno + particelle gialle - ha una curva spettrale con pianerottolo a 440-455 nm e banda più stretta (colla animale + olio).

9G - preparazione, imprimitura, colore originale, ridipintura grigiastra (Bartolomeo)

5' - grigiastro ridip.	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocre rossa, nero vegetale
5 - verde, part. gialle	Si, Pb, Fe, Cu	biacca, resinato di rame con particelle di ocre gialla
4 - grigio scuro	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocre rossa, nero vegetale
3 - verde	(Si), Pb, Cu"	resinato rame, biacca
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

Osservazioni

Sulla biacca di imprimitura (2), sottile e distaccata longitudinalmente, si nota uno spesso strato di resinato di rame misto a biacca (colore verde originale) (3). Al di sopra (strato 4) si distingue una pennellata di colore verde chiaro (Cu), di impasto disomogeneo, con grosse particelle gialle globulari (Si, Pb, Fe). Tale verde sembra analogo a quello osservato nel campione n. 6G (strato 5) e nel campione n. 8G (strato 4).

Lo strato superficiale grigiastro (5) è composto di carbonato di calcio, nero vegetale e ocre rossa.

Il materiale grigio scuro, infiltratosi nell'ampia fenditura (4), è formato da carbonato da calcio e nero vegetale con ocre rossa.

Leganti. Per tale materiale grigio scuro (4) lo spettro MSFL è molto allargato: il massimo a 475 denota un medium oleoso.

Per il materiale grigiastro superficiale (5) lo spettro MSFL è a banda stretta con picco a 437 nm, indicante la sola presenza di legante proteico (colla animale) analogamente a quanto si è rivelato nello strato 6 (grigio scuro traslucido) del campione 5G.

10G - preparazione, imprimitura, colore verde originale (veste Bartolomeo)

3 - resinato di rame	(Si), Pb, Cu"	resinato rame, biacca
2 - bianco	Pb	biacca d'imprimitura
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio

Osservazioni

Il campione è stato prelevato dal colore originale. Lo strato verde (3), uniforme e omogeneo, è di resinato di rame e biacca.

Leganti. Lo spettro MSFL del verde è somma di due bande: il legante proteico è dominante, ma non è possibile distinguere tra la colla animale e l'uovo.

Nello strato di biacca d'imprimitura, particolarmente spesso, le prove di colorazione appaiono positive per l'uovo e per l'olio, deboli per la colla animale e, in alcune zone, negative.

ANALISI STRATIGRAFICA DI CAMPIONI DI COLORE PRELEVATI
DALL' "ULTIMA CENA" DI LEONARDO DA VINCI A SINISTRA DEL
CRISTO

(Antonietta Gallone)

Dalla zona del dipinto a sinistra del Cristo sono stati prelevati dalla materia pittorica alcuni campioni da analizzare con metodi chimico-fisici per determinare la natura e l'ubicazione dei materiali originali e di quelli tardi: ridipinture, stuccature, adesivi.

ELENCO DEI CAMPIONI

- 5G - rosso + adesivo (tovaglia)
- 6G - preparazione + colore (tovaglia)
- 7G - preparazione + colore + ridipintura (veste Andrea)
- 8G - materiale biancastro (pavimento)
- 9G - preparazione + ridipintura + particellato (pavimento)
- 9G - preparazione + ridipintura (pavimento)
- 11G - stucco + sporco (pavimento)
- 12G - preparazione + colore + ridipintura (pavimento/fascia)
- 13G - colore originale ? + ridipintura + particellato
- 14G - colore originale + ridipintura (Bartolomeo)
- 15G - colore originale (Bartolomeo)
- 16G - azzurro originale + ridipintura (Bartolomeo)

Frammenti con rosso (varie ubicazioni)

- 17G - rosso su grigio *originale*
- 18g - rosso su grigio + nero *originale*
- 19G - grigio su rosso su grigio *(O + O + R?)*
- 20G - nero su bianco su nero / *di stucco + R*
- 21G - grigio *2 frugli*

METODI DI ANALISI

Sono state impiegate le seguenti tecniche analitiche:

- esame morfologico al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione (SEM)
- test microchimici
- analisi stratigrafica per fluorescenza di raggi X alla microsonda elettronica (E.P.M.A.) su sezioni trasversali levigate di campioni inglobati in resina poliestere
- prove di colorazione specifiche per colla animale, olio, resine naturali
- analisi microspettrofluorimetrica ($\lambda = 366 \text{ nm}$)

RISULTATI

.....

La TABELLA I riporta i risultati delle analisi stratigrafiche che hanno condotto all'identificazione dei:

- composti inorganici : fluorescenza X alla microsonda elettronica
- leganti : fluorescenza all'U.V.
prove di colorazione (in corso)

La TABELLA II raggruppa i campioni che contengono strati di composizione simile, secondo quanto risulta dalle analisi eseguite.

Per ogni campione si riporta una scheda con la fotografia al microscopio ottico della sezione, con i risultati delle analisi e le relative osservazioni.

PRIME CONCLUSIONI

Materiali sovrapposti

Si sono individuati sette tipi di materiale sovrapposto, differenti fra loro per composizione: due dei quali contenenti caseina, due un legante proteico (colla animale), i rimanenti un legante "misto" (proteico + oleoso) in proporzioni diverse.

Colore

In cinque campioni si è osservato uno strato di colore verde (resinato di rame), in alcuni originali, in altri dubbio.

In un campione è visibile una piccola area di azzurro originale (azzurrite + lapislazzuli con biacca).

In due campioni si notano strati rosati e rosa-arancio (biacca e ocre), in un campione strati di grigio (biacca con nero carbone).

Il legante è sempre "misto", ad eccezione del colore rosato, in cui il legante è proteico.

TABELLA I

Analisi per fluorescenza X (microsonda elettronica)

campioni	elementi rivelati	pigmenti identificati	NA ₃ (colla an.)	MSPL: max (nm)
<i>5G - rosso + adesivo (tovaqia)</i>				
3 - rosa sottile	Si, K, Pb, Fe	biacca, ocra rossa	+ (tra 2 e 3)	430 (poco fluor.)
2 - bruno spesso	Si, Ca, Pb	carb. calcio, biacca	-	430-450 (due bande)
1 - bianco	Si, Ca, Pb	carb. calcio, biacca	-	430-450 (due bande)
<i>6G - preparazione + colore (tovaqia)</i>				
6 - strato superf.	Ca, Pb	carb. calcio, biacca		460 ..?..
5 - grigio	Pb	biacca, nero carbone	+ -	450
4 - grigio	Pb	<i>idem</i>	-	450
3 - biacca	Pb	biacca imprim.		
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio + c. magnesio	+	
1 - grigio infiltrato	Si, Ca, Pb	carb. calcio, biacca, part. nere		
<i>7G - preparazione + colore + ridipintura (veste Andrea)</i>				
5 - verde	Ca, K, Pb, Fe, Cu ⁿ	resinato rame, biacca, ocra	+	440-45 (b. larga)
4 - grigio scuro	Ca, (Fe)	carb. calcio	+	440-45 (b. larga)
3 - biacca	Pb	biacca imprim.		
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	+	
1 - mater. grigio	-----	-----		
<i>8G - materiale biancastro (pavimento)</i>				
3 - grigio trasl./pelucchi	Si, Ca	carb. calcio	+ /+++	460
2 - biacca	Pb	biacca imprim.		
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio		
<i>9G - preparazione + ridipintura + particellato (pavimento)</i>				
6 - grigio			++	440 (b. stretta)
5 - bianco sottile			++	440 (b. stretta)
4 - rossiccio spesso	Si, Ca, Pb, Fe ⁿ	carb. calcio, biacca, ocra		460
3 - biacca	Pb	biacca imprim.		
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio		
1 - mater. grigio	Ca	carb. calcio		
<i>10G - preparazione + ridipintura (pavimento)</i>				
3 - grigio	Ca, Pb, Fe, P	biacca, caseina	++	440
2 - biacca	Pb	biacca imprim.		
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio		

11G - stucco + sporco (pavimento)

2 - rossiccio spesso	Al, Si, Ca, Fe ^{II}	carb. calcio, ocra	455
1 - intonaco	-----	-----	

12G - preparazione + colore + ridipintura (pavimento/fascia)

4 - bruno, part.gialle	Si, K, Al, Cu, Fe,	resinato (?) di rame, ocragialla	
3'- rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocra	445 (b. larga)
3 - rosato	Pb, (Fe)	biacca, ocra	445 (b. larga)
2 - biacca	Pb	biacca imprim.	
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	

13G - colore originale + ridipintura + particellato

4 - rossiccio spesso	Ca, Pb, Mg, Fe	carb. calcio, biacca, ocra rossa	465 (campanone)
3 - bruno ch. discont.	-----	-----	
2 - biacca	Pb	biacca imprim.	
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	

14G - colore originale + ridipintura (Bartolomeo)

5'- grigiastro ridip.	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocra	440 (b. stretta)
5 - part. gialle	Si, Pb, Fe	biacca, ocra gialla	(due bande: intens. rovesc. risp. preced.)
4 - nero infiltrato	Si, Ca, Fe	carb. calcio, ocra	
3 - resinato di rame	(Si), Pb, Cu ^{II}	resinato rame, biacca	
2 - biacca	Pb	biacca imprim.	
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	

15G - colore originale (Bartolomeo)

3 - resinato di rame	(Si), Pb, Cu ^{II}	resinato rame, biacca	(due bande)
2 - biacca	Pb	biacca imprim.	
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	

16G - azzurro originale + ridipintura (Bartolomeo)

4 - nerastro ridip.	Si, Ca, Mg, Fe, Mn	carb. calcio, ocra, terra d'ombra	430-465 (due bande)
3 - azzurro	Si, Pb, Cu	biacca, azzurrite, lapisl.	
2 - biacca	Pb	biacca imprim.	
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	

Frammenti con rosso (varie ubicazioni)

17G - rosso su grigio

5 - rosso spesso	Si, Ca, K, Mg, Fe ^{II}	carb. calcio, ocra rossa	(poco fluor/ spettro quasi piatto)
4 - grigio (poco)	-----		
2 - biacca	Pb	biacca imprim.	
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	

18G - rosso su grigio

4'- rosso (a cristallini)	Si, Ca, K, Mg, Fe"	carb. calcio, ocra rossa	440-465 (due bande)
4 - cristallino	Al, Ca", Fe		
3 - grigio	-----	-----	
2 - biacca	Pb	biacca imprim.	
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	

19G - grigio su rosso su grigio.

5 - bruno-ross. spesso	Si, Ca, Pb, Fe	carb. calcio, biacca, ocra rossa	440 (banda stretta)
4 - rosa, part. arancio	Si, Al, Pb, K, Ca, Fe	carb. calcio, biacca, ocra, (cinabro ?)	(due bande)
3 - biacca	Pb	biacca imprim.	
2 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	
1 - mater. bruno-rossiccio	(analogo al 5)		

20G - nero su bianco su nero

3 - bruno-rossiccio	Ca", Pb", Fe", Si, Mg, K	carb. calcio, biacca, ocra rossa	430-65 (due bande)
2 - biacca	Pb	biacca imprim.	
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	

21G - grigio

2 - grigio spesso	Si, Ca, Pb, P	carb. calcio, biacca, caseina (analogo al 10G)	440
1 - preparazione	Ca, Mg	carb. calcio, c. magnesio	
