

## **Le analisi spettroscopiche sul *Diario spirituale* di Sant'Ignazio in occasione del suo restauro**

Alfonso Zoleo

(Università degli Studi di Padova, Italia)

**Abstract** In this work, a step-by-step approach is proposed, where each level of a conservation treatment on Saint Ignatius' spiritual diary, a valuable XVI c. manuscript, is monitored through non-invasive spectroscopic techniques: UV-VIS reflectance (FORS) and X-Ray fluorescence (XRF). FORS and XRF allowed us to evaluate the potentially dangerous ink or iron migration in each step. The acquisition of many FORS and XRF spectra all over the manuscript allowed us to make considerations about the type and nature of the iron-gall inks. Finally, Raman, FORS and XRF were used also to characterise the materials used to decorate the XVIII c. precious cover.

**Sommario** 1 Premessa. – 2 Introduzione e obiettivi del lavoro. – 3 Panoramica delle tecniche. – 4 Parte sperimentale. – 4.1 XRF: analisi e risultati. – 4.2 FORS: analisi e risultati. – 4.3 Analisi dei materiali della coperta. – 5 Conclusioni.

**Keywords** Spectroscopy. Conservation. Saint Ignatius. Spiritual diary. Manuscript. UV-VIS. XRF. Raman. Iron-gall. Ink. Pigments.

### **1 Premessa**

Nel quadro di interventi conservativi mirati al recupero e alla protezione dei materiali d'archivio di interesse storico o culturale, è oggi condizione imprescindibile un'adeguata conoscenza della natura chimica dei materiali impiegati, così come dei loro prodotti di degrado, formati durante il naturale invecchiamento del manufatto. I metodi della chimica tradizionale, basati sul prelievo di materiale e sulla successiva analisi in laboratorio, sono molto informativi, ma, in generale, non adeguati al bene culturale, la cui integrità rappresenta un elemento fondamentale irrinunciabile. Inoltre, il bene culturale è spesso inamovibile dalla sua sede, o perché troppo pesante, o perché voluminoso, o per ragioni di sicurezza e protezione. L'indagine spettroscopica, combinando non-invasività, praticità di impiego e velocità di esecuzione, rappresenta la scelta di elezione nello studio tecnico-scientifico di beni di valore storico-artistico. Del resto, queste caratteristiche rendono le spettroscopie preminenti anche in molti altri settori della chimica

analitica. Infatti, l'indagine spettroscopica si basa semplicemente sull'uso della luce, e quindi è, in generale, di impatto basso o nullo sull'integrità dell'oggetto: la radiazione è inviata al campione, che riflette o riemette una radiazione caratteristica, identificativa del materiale utilizzato.

A seconda dell'intervallo di frequenze della radiazione emessa, lo spettroscopista può sondare con maggiore o minore profondità di campionamento il bene indagato, può focalizzarsi di più sulla composizione elementare, oppure può fare luce sul tipo di composti presenti. Data la natura multimaterica del bene culturale, cui si aggiunge la formazione, in seguito all'invecchiamento, di miscele di prodotti di degrado (patine, imbrunimenti, ecc.), l'indagine spettroscopica deve essere, in generale, condotta in un ampio intervallo di frequenze della radiazione utilizzata, così da avere il massimo delle informazioni possibili, che vanno dall'analisi dei singoli elementi al tipo di gruppi chimici caratteristici presenti nel materiale.

In linea teorica, un composto chimico ha un'unica 'impronta spettroscopica', cioè un andamento unico della luce riemessa o riflessa in funzione della frequenza della radiazione inviata. Anche miscele relativamente complesse di composti chimici hanno, in generale, un'impronta quasi unica, chiamata *spettro del campione*. Tuttavia, se lo spettro racchiude, in linea di principio, tutta l'informazione di cui abbiamo bisogno, altra cosa è riuscire a estrarla. La preparazione di sistemi modello da utilizzare per la costituzione di database, l'uso di tecniche di correlazione statistica e l'impiego di metodi matematici di deconvoluzione di segnali sono comuni strategie adottate per analizzare ed estrarre il massimo dell'informazione chimica possibile dallo spettro del campione. Fortunatamente, il progressivo arricchimento dei database di riferimento, il raffinamento dei metodi matematici di analisi, lo sviluppo sempre più rapido delle tecniche spettroscopiche, rendono questi tipi di indagine sempre più efficienti, affidabili ed esaustivi.

## 2 Introduzione e obiettivi del lavoro

Nel progetto di restauro del *Diario Spirituale* di Sant'Ignazio di Loyola si è adottato uno schema di lavoro innovativo nel campo della conservazione dei materiali d'archivio: non gli effetti complessivi dell'intervento ma l'impatto di ogni singola operazione (rimozione del velo di seta, trattamento di umidificazione con Sympatex, l'impiego di adesivi, ecc.) è stato valutato con un confronto spettroscopico 'prima e dopo' su bifogli scelti del manoscritto. Questo tipo di approccio fu già sperimentato con successo nell'intervento sugli *Esercizi Spirituali* di Sant'Ignazio (Zanetti et al., in corso di stampa), e si rese necessario per la delicatezza dell'intervento richiesto, poiché gli *Esercizi*, vergati con inchiostro ferro-gallico, presentavano molti bifogli in pessime condizioni, sicché si ritenne opportuno procedere con cautela, sorvegliando ogni singolo passo. In effetti, la corrosività degli

inchiostri ferro-gallici è un problema ben noto, poiché gli ioni Fe(III) e Fe(II) sono molto attivi nelle reazioni di degrado (Hey 1979) e interventi di deacidificazione a base acquosa possono far migrare questi ioni al di fuori delle aree inchiostrate, inducendo una più estesa degradazione del supporto cartaceo (Kolar, Strlič 2006). Per minimizzare gli spostamenti, si sono proposti anche interventi di deacidificazione basati su miscele idroalcoliche, partendo dall'assunto che l'inchiostro ferro-gallico è meno solubile in alcool, ma anche questi interventi si sono dimostrati non del tutto affidabili (Rouchon et al. 2009), e attualmente non c'è consenso sul miglior tipo di intervento. Per evitare l'uso diretto di mezzi acquosi, per la rimozione del velo di seta nel restauro degli *Esercizi* si è ricorsi alla applicazione di idrogel di gellano, abbastanza ritentivo da non bagnare il foglio ma capace di rilasciare vapore acqueo evitando il passaggio del solvente liquido nel foglio e la conseguente migrazione di ioni. Successivamente, si è adottato un trattamento deacidificante basato sull'applicazione di gelatina addizionata di nanoparticelle di idrossido di calcio (Poggi et al. 2016; Domingues et al. 2013; Baglioni et al. 2013): la gelatina è ben nota come sistema tamponante, garantendo l'omeostasi sia dei metalli sia del pH, proteggendo le fibre dagli agenti esterni e permettendo al contempo il rilascio dei dannosi composti organici volatili.

La bontà dei trattamenti fu provata nel monitoraggio spettroscopico, che evidenziò l'assenza di spostamenti di ioni rilevanti per il degrado, quali ferro o rame, dalle aree inchiostrate, così come l'assenza di variazioni cromatiche, e al contempo mise in luce la sensibilità delle tecniche spettroscopiche, in grado di cogliere variazioni anche piccole delle caratteristiche del foglio prima e dopo l'intervento, impercettibili alla semplice ispezione visuale.

Rispetto al caso precedente, tuttavia, per il *Diario Spirituale* ci si è posti l'ulteriore obiettivo di approfondire, a fini storici, la conoscenza dell'inchiostro, o degli inchiostri, utilizzati nelle varie parti del manoscritto, e a tal fine l'indagine è stata condotta in più di trecento punti, situati in varie parti del manoscritto, sia nelle zone inchiostrate che nelle aree bianche al margine dei bifogli.

### 3 Panoramica delle tecniche

#### XRF

Si è fatto uso della tecnica di fluorescenza dei raggi X (XRF) per la determinazione di ferro e rame, rilevanti per il degrado, così come di altri elementi importanti nella composizione di carta e inchiostri, quali calcio, potassio, sodio. La fluorescenza dei raggi X si basa sull'invio di raggi X sul campione da esaminare, che inducono l'emissione di elettroni da parte degli atomi irradiati, con formazione di ioni elettronicamente eccitati.

Gli ioni eccitati ritornano allo stato fondamentale riemettendo radiazione X caratteristica (radiazione di fluorescenza), la cui rilevazione permette l'identificazione certa degli elementi presenti (Janssen 2004). La tecnica è limitata a elementi di numero atomico maggiore dell'alluminio, poiché per elementi più leggeri l'emissione di fluorescenza è troppo debole per essere rilevata all'aria. Inoltre, la tecnica è solo semiquantitativa, poiché la risposta varia con il tipo di elemento (elementi più pesanti danno una risposta maggiore) e con il tipo di matrice sondata; in altre parole l'intensità del segnale associato a un determinato elemento, riconducibile alla quantità di esso, è influenzata, in piccola misura, anche dall'ammontare di altri elementi presenti insieme all'elemento indagato. Pertanto, la quantificazione dell'elemento richiederebbe una calibrazione dei segnali basata su standard di composizione elementare nota e simile a quella del campione incognito.

## FORS

La spettroscopia di riflettanza UV-VIS-NIR in fibra ottica (FORS) è una tecnica portatile, di rapida esecuzione, ed eccellente per valutare, mediante confronto, l'effetto dei trattamenti di restauro. La tecnica consiste nell'inviare radiazioni con frequenze che vanno dal vicino infrarosso (NIR) all'ultravioletto vicino (UV), coprendo tutto l'intervallo del visibile (VIS) (Bacci 2004). La radiazione retrodiffusa dal campione viene analizzata, registrandone l'intensità in funzione della frequenza. L'analisi dello spettro FORS permette di confrontare inchiostri diversi o verificare con grande sensibilità migrazioni o spostamenti di composti cromoforici. In sé, non è molto adatta, invece, a identificare i composti chimici presenti nel materiale investigato.

## Raman

Nella tecnica Raman radiazione ad alta intensità (luce laser nel visibile, ultravioletto o vicino infrarosso) è inviata al campione, e la debole radiazione, cosiddetta 'anelastica', retrodiffusa dal campione viene analizzata: la radiazione diffusa anelasticamente contiene dettagliate informazioni sulla composizione chimica del materiale.

La sorgente di luce laser è, per sua natura, potenzialmente distruttiva, ma nei moderni strumenti, molto sensibili, si può lavorare con bassissime intensità, tali da non danneggiare in alcun modo il materiale esaminato.

Il Raman rappresenta, ad oggi, la tecnica spettroscopica di indagine più potente nei beni culturali, poiché è non invasiva, permette di cambiare profondità di campionamento (entro certi limiti), di indagare aree microscopiche (cioè di pochi micrometri quadrati), di sondare materiali sia

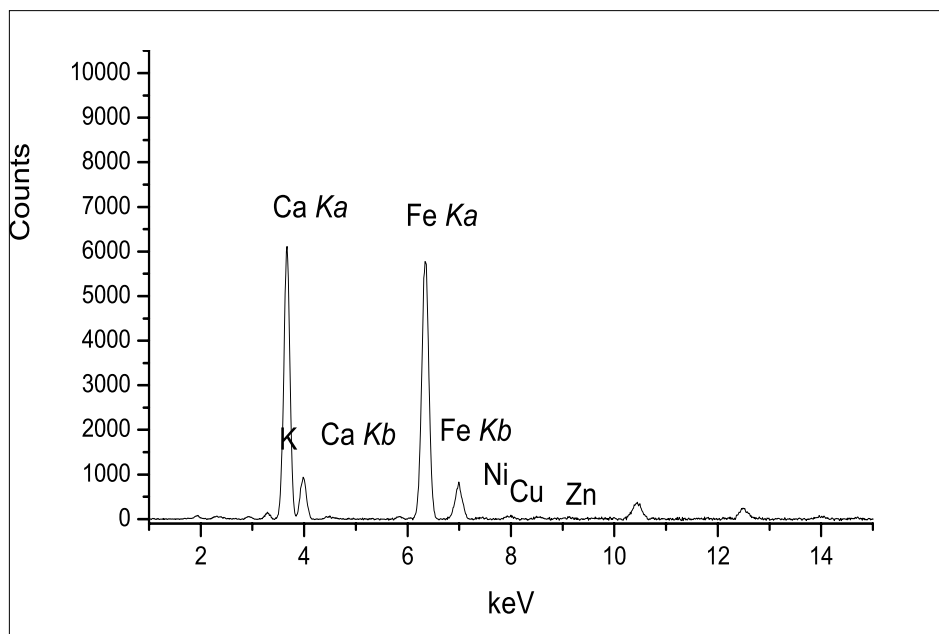


Figura 1. Spettro XRF di un punto inchiostrato, con indicazione dei picchi relativi agli ioni più comunemente osservati: Fe, Ca, K, Cu, Zn

organici che inorganici, di ottenere spettri ben riproducibili e con righe strette e ben risolte.

Sventuratamente, tale tecnica è però raramente applicabile su manoscritti o documenti d'archivio degradati, poiché spesso (come nel presente caso) essi esibiscono una forte fluorescenza: la radiazione di fluorescenza, molto più intensa della radiazione anelastica, la copre completamente, impedendo l'applicazione del Raman. Si è potuto applicare il Raman con successo, invece, all'analisi dei materiali della coperta del manoscritto.

## 4 Parte sperimentale

### 4.1 XRF: analisi e risultati

Per le analisi XRF sono stati selezionati bifogli appartenenti sia alla parte autografa del manoscritto che alla traduzione in italiano, posta al termine della parte autografa. Per la parte ignaziana sono stati scelti sette bifogli, ossia i bifogli formati dalle carte 2-3, 6-13, 9-10, 16-27, 17-26, 19-24 e 21-22, mentre nella parte della traduzione sono stati selezionati i tre bifogli composti dalle carte 30-43, 34-39 e 45-46. I bifogli sono stati campionati

ciascuno in 30 punti, 10 su aree bianche (essenzialmente sui margini dei bifogli) e 20 su aree inchiostrate. I bifogli 2-3, 6-13, 9-10, 16-27, 21-22 sono stati ulteriormente campionati su 20 dei 30 punti dopo i trattamenti, al fine di valutare i singoli passi dell'intervento di restauro.

I principali segnali che emergono dallo spettro XRF dei punti (in fig. 1 è riportato lo spettro XRF di un punto inchiostrato) sono dovuti al calcio (Ca) e al ferro (Fe), mentre più modesti sono i segnali dovuti al potassio (K), e deboli quelli dovuti al rame (Cu).

Uno degli obiettivi del lavoro è il confronto degli inchiostri nei diversi bifogli, per stabilire se e dove è stato impiegato lo stesso inchiostro o inchiostri preparati in modo simile, e dove gli inchiostri sono differenti o frutto di modalità preparative diverse.

Va sottolineata qui la naturale eterogeneità del foglio e della scrittura, la cui profondità ed estensione dipendono, evidentemente, dalla maggiore o minore permanenza della penna in un certo tratto scritto, e dalla maggiore o minore carica di inchiostro presente sulla penna (funzione, quest'ultima, del tempo trascorso dall'immersione della penna nel calamaio). Da questo si evince che la quantificazione di un determinato elemento caratteristico dell'inchiostro (ad esempio, il ferro o il rame) è altamente variabile in relazione al punto di campionamento scelto sul tratto inchiostrato. Inoltre, il segnale XRF di quel dato elemento è certamente proporzionale alla quantità di quest'ultimo nel punto considerato, ma tale proporzionalità dipende dalla natura chimica dell'elemento stesso e dalla matrice, come già menzionato nella sezione precedente. Pertanto, il dato assoluto ha poco significato, ed è opportuno riferirsi a un dato relativo, cioè al rapporto tra le intensità di segnali relativi a elementi diversi campionati sullo stesso punto, o al rapporto tra segnali relativi allo stesso elemento su punti diversi: in tal modo, infatti, si rendono le misure abbastanza indipendenti dalla quantità assoluta di inchiostro presente, dagli effetti di matrice e dalle differenti risposte dei diversi elementi.

Nonostante questo accorgimento, l'errore sperimentale sul singolo punto rimane significativo, potendo arrivare al 20% del valore campionato, ed è necessario accumulare un numero elevato di punti per ridurre statisticamente l'errore.

L'altro aspetto importante è rappresentato dalla scelta dei parametri da utilizzare per il confronto degli inchiostri nelle varie parti.

Come è noto, l'inchiostro ferro-gallico era preparato mescolando all'incirca nelle medesime quantità estratto di galle e vetriolo, cioè solfato ferroso, con l'aggiunta di gomma arabica come stabilizzante-viscosizzante (Reißland, Ligterink 2011). Pertanto, i punti inchiostrati contengono elevate quantità di ferro rispetto alle zone bianche: il segnale XRF nei punti inchiostrati è circa 10 volte maggiore che nei margini.

Naturalmente, inchiostri diversi possono presentare diverse quantità di ferro, potendo essere più o meno diluiti a seconda della preparativa. Inol-

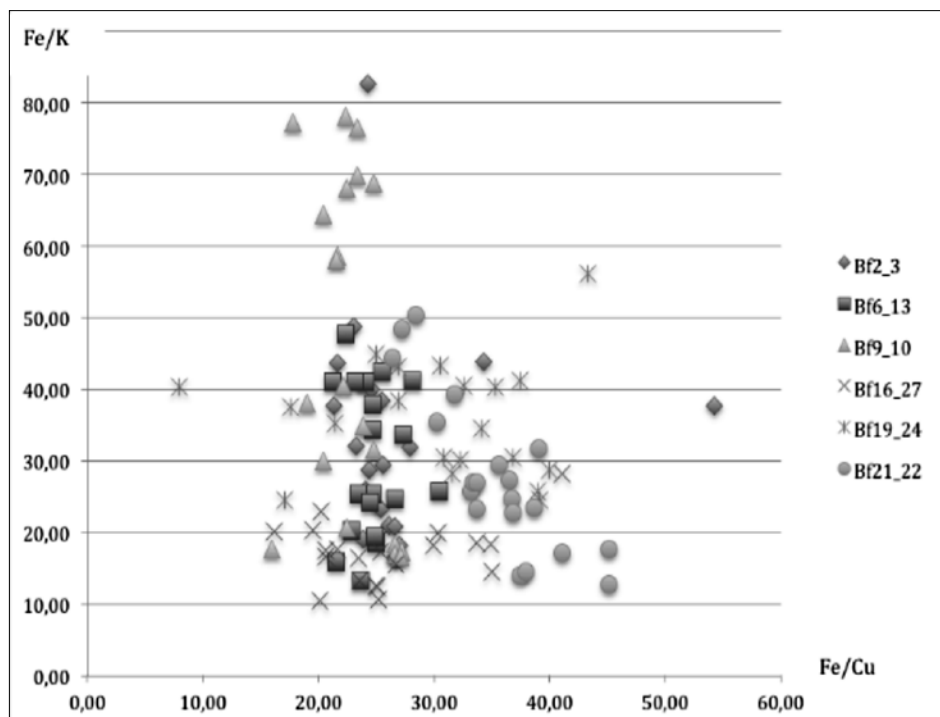


Figura 2. Diagramma di correlazione dei rapporti Fe/K e Fe/Cu per i punti inchiostri del manoscritto acquisiti sui bifogli

tre, anche se vetriolo ed estratto di galla venivano mescolati all'incirca in parti uguali, era frequente l'aggiunta di un eccesso di vetriolo per favorire il rapido imbrunimento dei tratti inchiostri, cosicché il rapporto ferro/estratto di galla può rappresentare un parametro identificativo del tipo di preparativa, e quindi del tipo di inchiostro utilizzato.

Le tecniche da noi impiegate non possono quantificare la parte organica dell'inchiostro, ma si può assumere che lo ione potassio, comunemente presente nei vegetali e relativamente assente nel vetriolo, possa essere adoperato come 'marcatore' della parte organica dell'inchiostro, come già osservato in letteratura (Remazeilles et al. 2005). Pertanto, ci si aspetta che la determinazione del rapporto delle intensità XRF ferro/potassio possa essere usato come parametro identificativo. In effetti, il segnale XRF dello ione potassio negli inchiostri è circa dieci volte maggiore che sulla carta, confermando la provenienza di questo ione dalla parte organica dell'inchiostro.

Il tipo di vetriolo usato può essere identificato sfruttando l'analisi degli elementi in tracce: infatti, i diversi tipi di solfato ferroso presenti nei minerali naturali contengono impurezze caratteristiche, il cui ammontare varia

a seconda del giacimento minerario dal quale il vetriolo è stato estratto. Di particolare rilevanza è il rame, che si presenta come ione vicariante del ferro nel solfato ferroso naturale e che si determina mediante XRF, rispetto agli altri elementi in tracce, in maggiore quantità. Quindi, il rapporto delle intensità XRF ferro/rame potrebbe essere usato per tracciare il tipo di vetriolo impiegato. In effetti, il rame è circa quattro volte più elevato sui punti inchiostrati che nella carta, e presenta una bassa variabilità da punto a punto.

In fig. 1 si vede che anche lo ione calcio dà segnali XRF molto evidenti: tuttavia, questo elemento è presente sia sulla carta (frequente era l'aggiunta di carbonato di calcio) sia nell'inchiostro. L'ammontare di calcio nell'inchiostro risulta, sulla base delle intensità XRF, il doppio di quello presente nella carta, ma il segnale XRF varia molto di intensità in ragione del punto campionato, e si è osservato che, in seguito ai trattamenti, il suo ammontare muta significativamente, sicché l'elevata variabilità rende non idoneo, a fini di confronto, il segnale XRF di questo elemento.

Pertanto, ai fini dell'identificazione dell'inchiostro si è deciso di utilizzare: 1) il rapporto dei segnali XRF Fe/Cu per il tipo di vetriolo e 2) il rapporto dei segnali XRF Fe/K per caratterizzare il rapporto vetriolo/parte vegetale, e quindi il tipo di preparativa.

Riportando in un diagramma a cluster l'andamento del rapporto XRF Fe/K contro il rapporto XRF Fe/Cu per i vari punti dei bifogli ignaziani analizzati si ottiene il grafico mostrato in fig. 2. I punti relativi allo stesso bifoglio sono indicati da marcatori con la stessa forma. Il diagramma permette di cogliere alcuni aspetti importanti relativi agli inchiostri utilizzati, che possono essere riassunti nei seguenti punti:

1. i bifogli ignaziani 2-3, 6-13 e 9-10 presentano rapporti Fe/Cu praticamente identici, indicativi dell'uso dello stesso tipo di vetriolo;
2. anche il rapporto Fe/K, per i primi due bifogli, 2-3 e 6-13, è molto simile: va infatti tenuto conto che lo ione potassio diffonde maggiormente, e quindi le fluttuazioni del rapporto Fe/K possono essere maggiori. La somiglianza nei rapporti è indice di una preparazione simile;
3. Per il terzo bifoglio, 9-10, si ha una dispersione maggiore nel rapporto Fe/K, indice probabilmente di una preparazione leggermente diversa, ma verosimilmente da ingredienti simili ai primi due bifogli;
4. Nei bifogli successivi, 16-27, 19-24, 21-22, i rapporti Fe/Cu sono più distribuiti, con una distribuzione media più spostata verso maggiori rapporti Fe/Cu. Questo indica certamente l'uso di un differente tipo di vetriolo, rispetto a quello dei bifogli precedenti, forse più d'uno, data la dispersione dei rapporti Fe/Cu;
5. I rapporti Fe/K sono localizzati fra 25 e 45 per il 19-24 e fra 10 e 25 per il 16-24, indice di differenti preparazioni per questi bifogli.



	Bf2_3	Bf2_3sv	Bf6_13	Bf6_13sv	Bf6_13da	Bf9_10	Bf9_10sv
<b>Blank</b>							
K	982	1344	546	715	464	354	807
Ca	39667	26230	41334	22918	34493	16818	14820
Fe	4758	4430	5317	4223	3959	6122	6984
Cu	1017	996	811	564	519	941	631
<b>Ink</b>							
K	4042	4468	5229	6577	6092	2679	3800
Ca	56596	48995	45397	37153	41201	28179	38437
Fe	92828	93530	142290	142079	142761	107945	118520
Cu	3520	3767	5637	5971	6053	4649	5317

Tabella 1. Per gli ioni rappresentativi K, Ca, Fe e Cu, si riportano i valori mediati dei conteggi XRF dei punti inchiostri (Ink) e bianchi (Blank) su alcuni bifogli dell'autografo ignaziano prima e dopo specifiche operazioni: 'sv', dopo rimozione del velo di seta; 'da' dopo deacidificazione

Quindi, complessivamente, l'analisi XRF indica l'uso di un inchiostro simile con preparativa simile per il 2-3 e 6-13; con ingredienti simili ma preparativa leggermente diversa per il 9-1; diversi materiali e preparative per i successivi bifogli ignaziani.

Il secondo obiettivo del lavoro era la valutazione dell'impatto dei trattamenti sulla migrazione di ioni cataliticamente importanti, ossia ferro e rame, essenzialmente. A tal fine, si è valutato il segnale XRF del ferro (o rame) su un determinato punto inchiostriato (prima e dopo il trattamento) e ferro (o rame) su un determinato punto bianco (prima e dopo il trattamento), per evidenziare eventuali effetti di diffusione dalle aree inchiostriate. La diffusione dovrebbe risultare in una diminuzione della concentrazione dello ione nell'area inchiostriata e un aumento nelle aree bianche. In questo caso, si assume che i trattamenti, di basso impatto, non modifichino la matrice, ed essendo i punti campionati sempre gli stessi prima e dopo, gli effetti di variabilità legati alla posizione sono, evidentemente, assenti.

La tab. 1 riporta i valori medi dei segnali XRF per K, Ca, Fe e Cu sui punti bianchi (blank) e inchiostriati (ink) per i bifogli 2-3, 6-13 e 9-10 (quelli che presentavano le maggiori criticità ai fini del restauro) prima e dopo la rimozione del velo di seta (*senza velo*, sv), e dopo deacidificazione (*deacidificato*, da).

Con particolare riferimento al ferro, il dato mostra che prima e dopo i trattamenti, entro l'errore statistico medio (che ammonta a circa il 10% sulle aree inchiostriate e circa il 20% sui bianchi), non vi è alcuno spostamento dalle aree inchiostriate (che, anzi, presentano valori molto ben riprodotti). Nessun effetto è anche presente per le aree bianche, relativa-

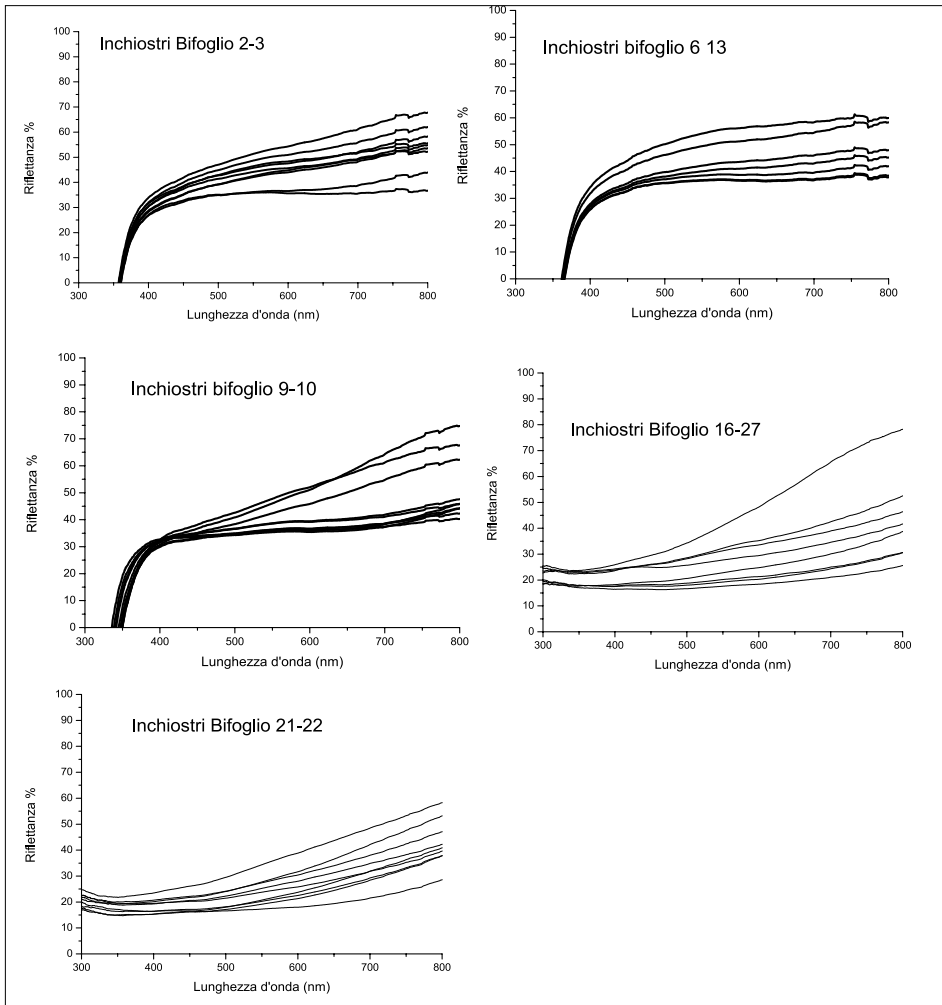


Figura 3. Spettri FORS sui punti inchiostri di alcuni bifogli dell'autografo ignaziano

mente allo ione ferro, per i bifogli 2-3 e 9-10, mentre vi è un lieve effetto per il 6-13 dopo rimozione del velo, che va comunque nel senso di una diminuzione, cioè opposto a quello che ci si aspetterebbe per una migrazione del ferro dalle aree inchiostrate a quelle bianche. La diminuzione potrebbe essere legata a un effetto di matrice, dovuto alla rimozione del velo. Ugualmente, per il caso del rame, non si osserva, entro gli errori sperimentali, spostamento dalle aree inchiostrate, mentre una lieve diminuzione si osserva per il bifoglio 6-13 e 9-10 nelle aree bianche prima e dopo rimozione del velo, probabilmente legato a un effetto di matrice.

## 4.2 FORS: Analisi e risultati

L'analisi del profilo di riflettanza visibile nei punti inchiostri campionati nei bifogli 2-3, 6-13, 9-10, 16-27 e 21-22 è riportata in fig. 3. Appare evidente che i profili per i bifogli 2-3, 6-13 e 9-10 sono piuttosto simili con qualche leggera differenza solo per il 9-10, dove, per esempio, la riflettanza va a zero a lunghezze d'onda sopra 350 nm, mentre in 6-13 e 2-3 è poco sotto 350 nm. Completamente differente è l'andamento per il 16-27 e 21-22, indicativo di una tonalità di colore diversa, legata alla diversa matrice organica usata negli inchiostri per questi due bifogli. I profili 16-27 e 21-22 appaiono, tra loro, piuttosto simili.

Questi dati corroborano i risultati dell'analisi XRF, indicando una simile tipologia di inchiostro per i primi tre bifogli, provenienti dal testo autografo di Sant'Ignazio.

L'analisi FORS è stata utilizzata anche per identificare spostamenti pre- e post-trattamento. Il trattamento con Sympatex è uno dei passi più delicati, implicando l'umidificazione leggera del materiale, e il conseguente rischio di diffusione di ioni o specie colorate (cromofori) a creare aloni. In fig. 4, pannelli (a-d), sono riportati, a titolo di esempio, i profili di riflettanza spettrale presi sul bifoglio 16-27 in punti inchiostri (punti-inchiostro, curve grigie sopra) e punti bianchi a 1 mm di distanza dal punto inchiostro, nell'alone dell'inchiostro (punti-alone, curve nere sotto). Gli spettri sono stati acquisiti prima (curva continua) e dopo (curva tratteggiata) il trattamento. I punti-alone presentano curve di riflettanza prima e dopo trattamento assolutamente sovrapposte. I punti-inchiostro presentano, nel caso specifico del bifoglio 16-27, valori di riflettanza totale leggermente inferiori dopo trattamento, entro il 5% di scostamento. Queste variazioni non sono indicative di variazioni di colore, perché le curve di riflettanza prima e dopo sono parallele, mentre spostamenti di cromofori si accompagnerebbero a mutamenti del profilo. Tali variazioni assolute, in cui la curva si sposta più in alto o più basso, sono legate o a piccoli mutamenti della riflettanza speculare (dovute ad una maggiore o minore quantità d'acqua nella carta o altri effetti legati a strati sottili) o a piccoli errori di posizionamento dell'altezza della sonda rispetto al foglio di carta, poiché la posizione della sonda influisce sulla maggiore o minore quantità di luce retrodiffusa dal foglio.

In fig. 4, pannelli (e-h), sono riportati i profili FORS prima e dopo trattamento di umidificazione con Sympatex per il bifoglio 21-22: come nel caso precedente, l'analisi indica o perfetta sovrapposizione delle curve di riflettanza spettrale prima e dopo il trattamento o uno spostamento sostanzialmente parallelo, indicativo più di errori nel riposizionamento della sonda che di effettivi spostamenti di colore.

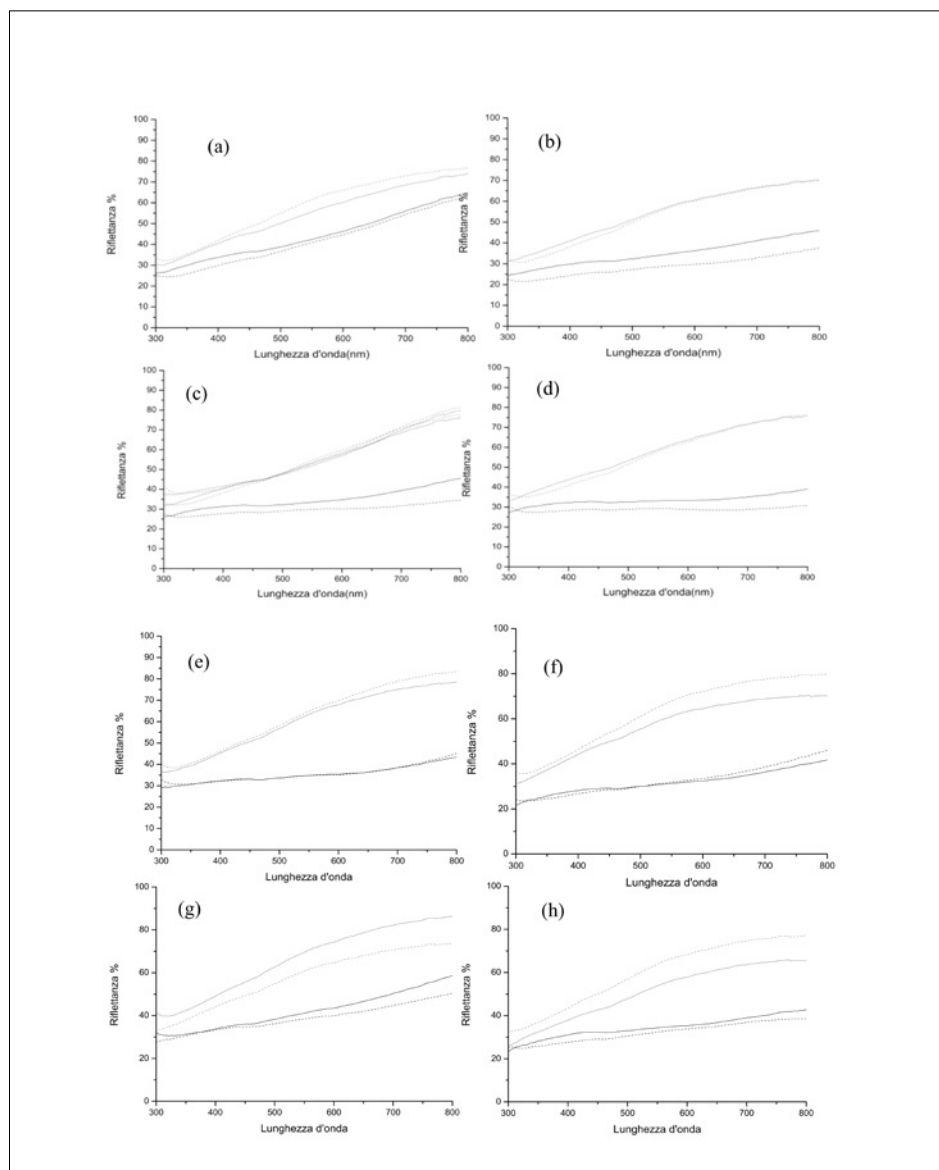


Figura 4. Spettri FORS acquisiti su punti-inchiostro (curve nere) e punti-alone (curve grigie), presi a un 1 mm di distanza dai punti-inchiostro, per il bifoglio 16-27. Curve continue: prima del trattamento. Curve tratteggiate: dopo il trattamento

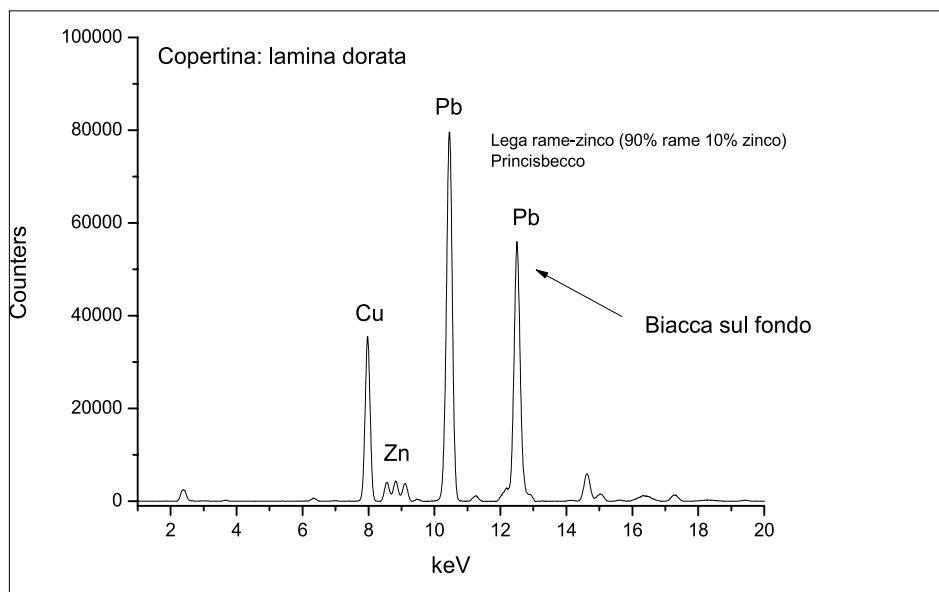


Figura 5. Spettro XRF acquisito sulla lamina dorata delle controguardie

### 4.3 Analisi dei materiali della coperta

Il manoscritto di Sant'Ignazio presenta una coperta preziosa di epoca settecentesca, in tessuto riccamente ricamato e, sui piatti, delle controguardie ornate da fiori colorati e da lamina dorata. Si è deciso, quindi, di procedere alla determinazione del tipo di pigmenti e materiali presenti sulla coperta, ricorrendo alle tecniche XRF, FORS e, nel caso specifico delle controguardie, anche Raman.

In fig. 5 è riportata l'analisi XRF della lamina dorata: appare evidente la presenza di rame, zinco e piombo. La presenza di rame e zinco in rapporti circa 90:10 suggerisce che la lamina sia una lega rame-zinco che, con questi rapporti tra i due metalli, è nota come *princisbecco* o *similoro*, una lega molto in voga nel secolo XVIII proprio come surrogato dell'oro. L'elevato tenore di piombo è legato a un'imprimatura bianca sottostante: infatti, in alcuni punti la lamina in similoro era caduta, e si poteva scorgere uno strato bianco il cui spettro XRF dava i medesimi segnali. Il colore e la presenza di piombo suggeriscono una preparazione a base di biacca (carbonato di piombo) su cui è stata fatta aderire la lamina di princisbecco.

In fig. 6 è riportata l'analisi FORS, XRF e Raman per i punti verdi delle foglie: l'analisi FORS avvalorava l'uso di un oltremare, mentre il Raman conferma la presenza dell'oltremare e la presenza di un verde di rame. L'XRF indica la presenza di rame con intensità di segnale maggiore che per la

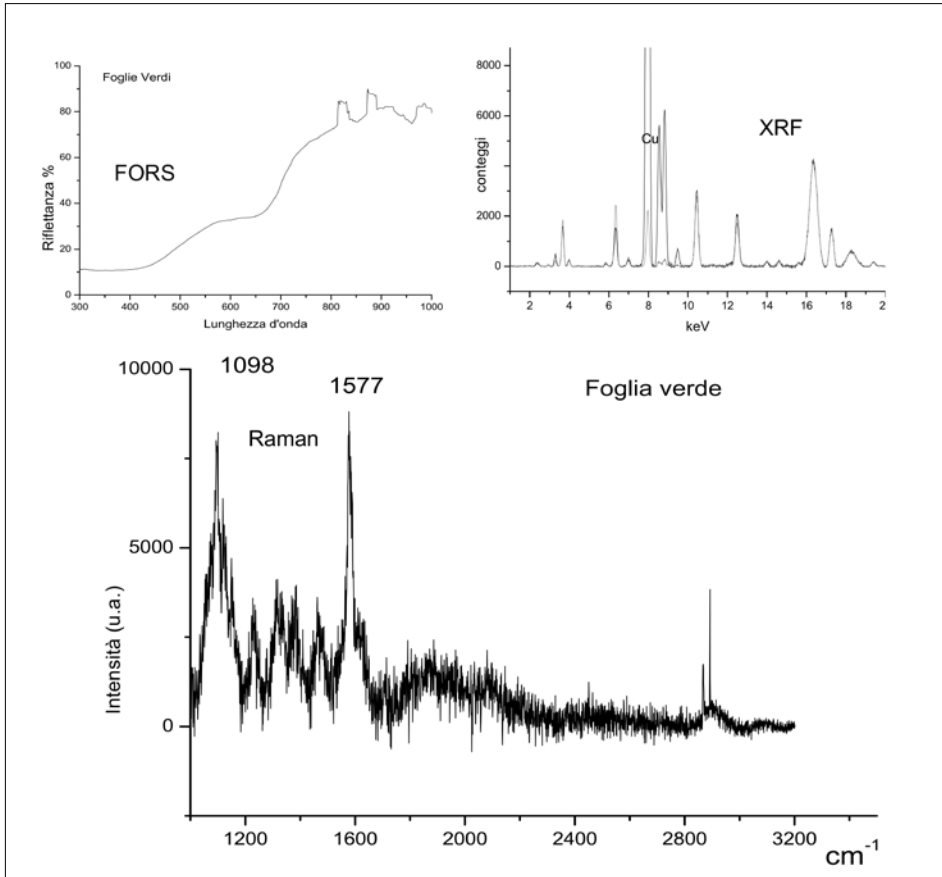


Figura 6. Spettri FORS, XRF e Raman sulle aree delle controguardie dipinte in verde

lamina. Quindi, possiamo ipotizzare la presenza iniziale del blu di lapislazzulo e (forse) di un verde di rame, anche se quest'ultimo potrebbe essere il risultato dell'ossidazione della lamina e non un'aggiunta intenzionale.

Senza equivoci, invece, l'attribuzione del rosso, presente in alcune aree, al pigmento minio: la fig. 7 mostra i segnali FORS e Raman che danno i tipici profili di questo rosso di piombo, dalla bella tonalità aranciata. L'XRF indica la presenza di piombo, ma data la preparativa a base di biacca, tutta la coperta dà segnali XRF del piombo, e il dato in sé è poco significativo.

Più interessante l'analisi delle zone violacee (fig. 8): benché degradato, il pigmento sembra essere una lacca vegetale, probabilmente robbia. Il FORS ha un profilo che assomiglia a quello della lacca vegetale di robbia, e soprattutto, benché rumoroso, lo spettro Raman mostra segnali abba-

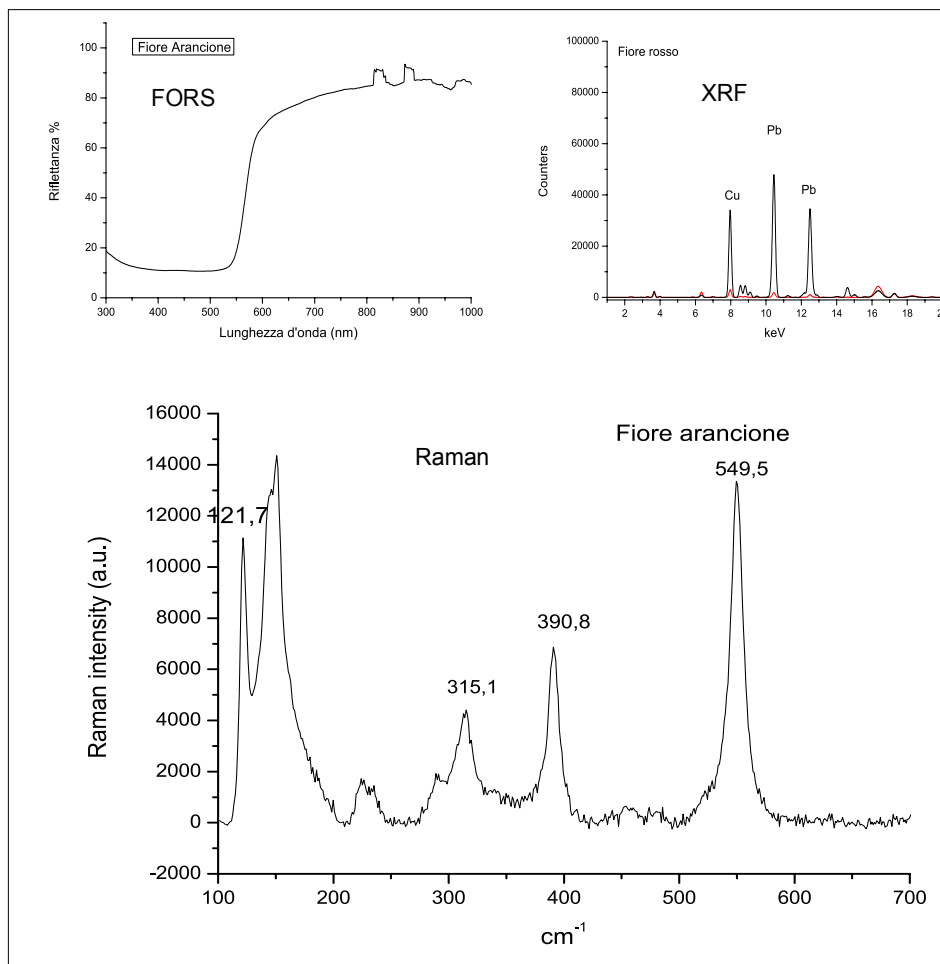


Figura 7. Spettri FORS, XRF e Raman sulle aree delle controguardie dipinte in rosso-arancio

stanza caratteristici di questo colorante vegetale. In questo caso, data la natura di lacca vegetale, e non di pigmento inorganico, l'XRF non dà particolari indicazioni.

Infine, l'analisi XRF del ricamo indica l'uso effettivo di filo d'argento per la tessitura.

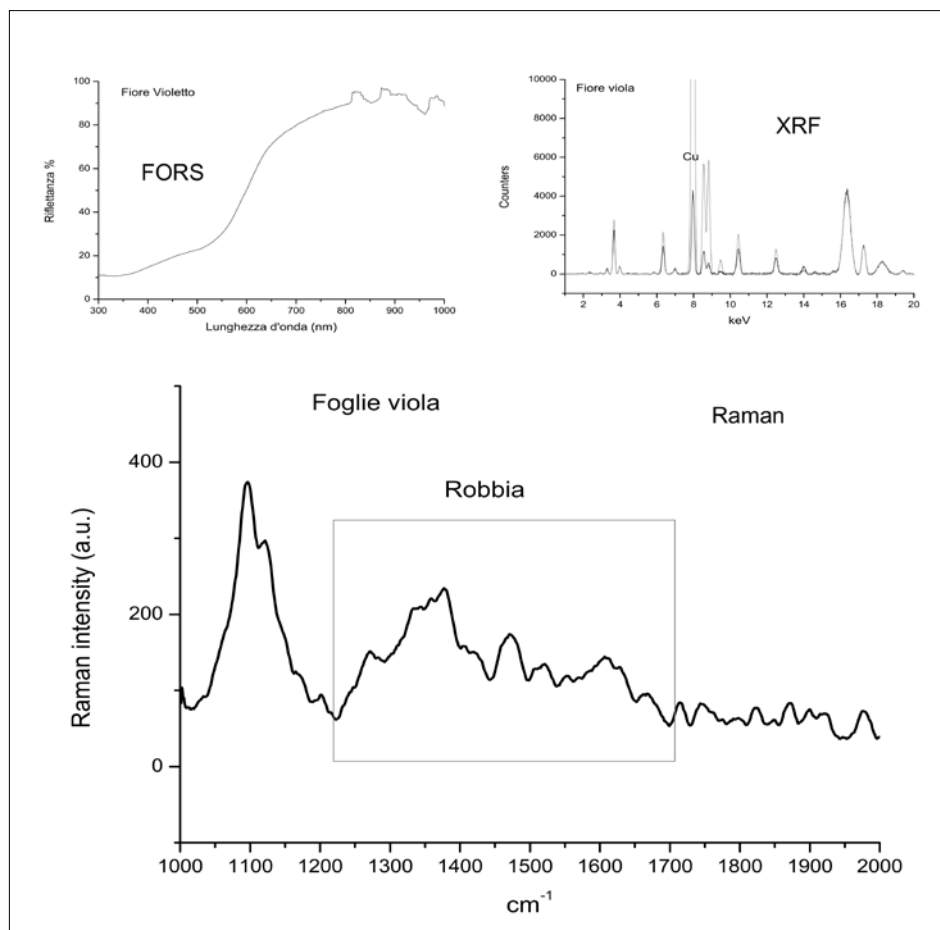


Figura 8. Spettri FORS, XRF e Raman sulle aree delle controguardie dipinte in viola

## 5 Conclusioni

Lo studio spettroscopico ha permesso di evidenziare le diverse tipologie di inchiostro presenti nella parte autografa del manoscritto.

Per la prima volta, un approccio di analisi spettroscopica, prima e dopo i singoli passi dell'intervento, ha permesso di seguire e valutare l'impatto dei singoli trattamenti.

L'analisi della coperta settecentesca ha permesso di conoscere l'insieme dei materiali utilizzati nella manifattura della coperta, evidenziando un contrasto nell'uso di materiali costosi (argento, blu oltremare) accanto a materiali poveri o di imitazione (verde di rame, lamina di princisbecco).



## Ringraziamenti

Sono profondamente grato per la disponibilità mostrata nell'acquisizione degli spettri XRF a Renzo Bertoncello, per gli utili consigli e l'uso del Raman a Moreno Meneghetti; a Cecilia Rossi e Alessia Mancuso per la loro assistenza tecnica nelle operazioni con FORS, XRF e Raman.

Il mio più vivo ringraziamento va a Carlo Federici e Melania Zanetti per avermi coinvolto in un progetto di così grande fascino e importanza.

Infine, ringrazio il direttore del Dipartimento di Scienze Chimiche, Michele Maggini, per il suo entusiastico sostegno alle attività di analisi nei beni culturali.

Il progetto di analisi è stato possibile grazie al supporto finanziario del progetto P-DiSC#02BIRD2016-UNIPD.

## Bibliografia

- Bacci, Mauro (2004). «Optical Spectroscopy and Colorimetry» Martini, Marco; Milazzo, Mario; Piacentini, M. (a cura di), *Physics Methods in Archaeometry*. Bologna; SIF-Amsterdam: IOS Press, 1-16.
- Baglioni, Piero; Chelazzi, David; Giorgi, Rodorico; Poggi, Giovanna (2013). «Colloid and Materials Science for the Conservation of Cultural Heritage. Cleaning, Consolidation, and Deacidification». *Langmuir*, 29(17), 5110-22.
- Domingues, Joana; Bonelli, Nicole; Giorgi, Rodorico; Fratini, Emiliano; Baglioni, Piero (2013). «Innovative Method for the Cleaning of Watersensitive Artifacts. Synthesis and Application of Highly Retentive Chemical Hydrogels». *International Journal of Conservation Science*, 4, 715-22.
- Hey, Margaret (1979). «The Washing and Aqueous Deacidification of Paper». *The Paper Conservator*, 4, 66-79.
- Janssen, Koen (2004). «X-ray Based Methods of Analysis». Janssen, Koen; Van Grieken, René (eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, 42 (Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials). Amsterdam: Elsevier, 129-226.
- Kolar, Jana; Strlič, Matija (2006). *Iron Gall Inks. On Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilization*. Ljubljana: National University Library.
- Poggi, Giovanna; Sistach, Maria Carmen; Marin, Eva; Garcia, José Francisco; Giorgi, Rodorico; Baglioni, Piero (2016). «Calcium Hydroxide Nanoparticles in Hydroalcoholic Gelatin Solutions (Geolnan) for the Deacidification and Strengthening of Papers Containing Iron Gall Ink». *The Journal of Cultural Heritage*, 18, 250-7.
- Reißland, Birgit; Ligterink, Frank (eds.) (2011). *The Iron Gall Ink Website* [online]. URL [https://irongallink.org/igi\\_index.html](https://irongallink.org/igi_index.html) (2018-02-21).

- Remazeilles, Céline; Rouchon-Quillet, Véronique; Bernard, Jacky; Calligaro, Thomas; Dran, Jean Claude; Pichon, Laurent; Salomon, Joseph, Eveno, Myriam (2005). «Influence of Gum Arabic on Iron-Gall Ink Corrosion - Part II: Observation and Elemental Analysis of Originals». *Restaurator-International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 26(2), 118-33.
- Rouchon, Véronique; Stordiau-Pallot, Julie; Durocher, Blandine; Pellizzi, Eleonora (2009). «The Water Sensitivity of Iron Gall Ink and Its Risk Assessment». *Studies in conservation*, 54, 236-54.
- Zanetti, Melania; Zoleo, Alfonso; Nodari, Luca; Bronzato, Maddalena (in corso di stampa). «The Ignatius of Loyola's *Exercitia Spiritualia* Autograph. Analyses and Conservation Treatments». *Natural Sciences and Technology in Manuscript Analysis = Atti del Convegno* (Amburgo, 29 febbraio-2 marzo 2016).