

2. Archaeometric investigations on painted plasters from the excavation of Entella

Emma Cantisani, Francesca Cilenti, Donata Magrini

Abstract This article presents the preliminary results of the archaeometric investigation of painted plaster from the Entella archaeological site. The study of the fragments employed an analytical approach involving an initial phase of characterization of the painted surfaces using non-invasive, multiband imaging and point analysis techniques, followed by microsampling, microstratigraphic, mineralogical, and petrographic analyses of the individual layers. This approach enabled the identification of the raw materials and technologies used in preparing and applying the pigments and different plaster layers.

Keywords Entella; Painted plasters; Multi analytical approach

Emma Cantisani is Senior researcher at CNR-Institute of Heritage Science and member of the Scientific Board of the National PhD in Heritage Science. Her main research interests are the geomaterials used in archaeological and architectural heritage for archaeometric and conservation purposes.

Francesca Cilenti is Master's student in Sciences and Materials for Conservation and Restoration at the University of Florence.

Donata Magrini is a researcher at CNR-ISPC in Florence, she holds an MSc in Heritage Science and a PhD in Chemical Sciences. Her research employs a multi-disciplinary approach across various areas of Heritage Science, with a focus on the archaeometry of polychrome artworks using a combination of imaging techniques and portable non-destructive techniques.



Open Access

© Emma Cantisani, Francesca Cilenti, Donata Magrini 2025 (CC BY-NC-SA 4.0)

Emma Cantisani, Francesca Cilenti, Donata Magrini

Published 30.12.2025

DOI: 10.2422/3035-3769.202502_S10

2. Indagini archeometriche su intonaci dipinti provenienti dallo scavo di Entella (SAS 3/30)

Emma Cantisani, Francesca Cilenti, Donata Magrini

Riassunto In questo articolo sono presentati i risultati preliminari ottenuti dallo studio archeometrico di intonaci dipinti provenienti dal sito archeologico di Entella. Lo studio dei frammenti è stato condotto con un approccio analitico che ha previsto una prima fase di caratterizzazione delle superfici dipinte con tecniche analitiche non invasive di imaging multi-banda e tecniche puntuali a cui è seguito un micro prelievo dei campioni ed una analisi di tipo microstratigrafico, mineralogico e petrografico sui singoli strati. Sono state così individuate le materie prime e le tecnologie usate per la preparazione ed applicazione dei pigmenti e dei diversi strati di intonaco.

Parole chiave Entella; Intonaci dipinti; Approccio multi analitico

Emma Cantisani è Prima ricercatrice al CNR- Istituto di Scienze del Patrimonio Culturale, è membro del Collegio dei Docenti del Dottorato Nazionale in Heritage Science. Le principali linee di ricerca riguardano lo studio dei geomateriali utilizzati nel patrimonio archeologico ed architettonico con finalità archeometriche e di conservazione.

Francesca Cilenti è studentessa magistrale del corso di laurea in Scienze e materiali per la conservazione e il restauro presso l'Università degli Studi di Firenze.

Donata Magrini è Ricercatrice presso il CNR-ISPC di Firenze, ha conseguito una laurea in Scienze del Patrimonio e un Dottorato in Scienze Chimiche. La sua attività è caratterizzata da un approccio multidisciplinare che abbraccia vari ambiti della Scienza del Patrimonio. La sua esperienza si concentra sull'archeometria di opere policrome mediante una combinazione di tecniche di imaging e tecniche portatili non distruttive.



Accesso aperto

© Emma Cantisani, Francesca Cilenti, Donata Magrini 2025 (CC BY-NC-SA 4.0)

Emma Cantisani, Francesca Cilenti, Donata Magrini

Pubblicato 30.12.2025

DOI: 10.2422/3035-3769.202502_S10

2. Indagini archeometriche su intonaci dipinti provenienti dallo scavo di Entella (SAS 3/30)*

Emma Cantisani, Francesca Cilenti, Donata Magrini

2.1 Premessa

I campioni di intonaci dipinti e malte di rivestimento provenienti dagli scavi ad Entella effettuati negli anni 2000, 2007 e 2024 sono stati oggetto di indagini archeometriche condotte presso i laboratori dell'Istituto di Scienze del Patrimonio Culturale, nella sede di Sesto Fiorentino (FI).

Nel dettaglio, sono stati analizzati i frammenti descritti nella tabella (Fig. 1).

2.2 Approccio analitico

I frammenti sono stati indagati tramite un protocollo che prevede due fasi operative: una prima fase basata sull'applicazione di strumentazione esclusivamente non-invasiva e una seconda fase di approfondimento condotta con tecniche micro-invasive.

Il protocollo scientifico adottato è basato su una preliminare documentazione dei frammenti mediante tecniche di *imaging* multibanda per localizzare la presenza di materiali con emissioni caratteristiche negli intervalli spettrali di ripresa e di interesse. Successivamente, guidati dai risultati delle indagini fotografiche, vengono condotte analisi con tecniche spettroscopiche puntuali con la finalità di ottenere informazioni circa le specie organiche e inorganiche presenti.¹

* Le autrici desiderano ringraziare la Prof.ssa M.C. Parra per il coinvolgimento nello studio dei materiali oggetto del contributo e la dott.ssa C. Michelini per il continuo confronto e la condivisione delle informazioni. Foto, immagini e spettri sono stati acquisiti presso i laboratori dell'Istituto di Scienze del Patrimonio Culturale, CNR, Sesto Fiorentino (FI), a cui afferiscono le autrici dell'articolo. Gli spettri FORS di riferimento utilizzati dell'ocra rossa e del blu egizio sono stati estratti dal database ISPC-CNR.

¹ BRACCI *et alii* 2020 e BRACCI *et alii* 2022.

Al fine di approfondire e completare le informazioni ottenute in modo non-invasivo, è effettuato successivamente il campionamento di micro-frammenti analizzati con tecniche di laboratorio, in maniera tale da integrare i risultati ottenuti in modo non invasivo.

Il campionamento risulta utile nello studio delle sequenze micro-stratigrafiche, nello studio degli intonaci e nella definizione della tecnologia impiegata. I micro-frammenti vengono studiati tramite l'allestimento di sezioni sottili per lo studio minero-petrografico e sezioni lucide per lo studio micro-stratigrafico. Questo approfondimento permette di comparare materiali e tecniche esecutive impiegate e, se possibile, confrontare i risultati ottenuti in altri contesti.

Tutte le superfici dipinte dei campioni sono osservate preliminarmente con microscopio digitale portatile. La tecnica permette l'osservazione ad alti ingrandimenti di aree della superficie per valutare e documentare in maniera dettagliata lo stato di conservazione. È inoltre uno strumento di supporto e documentazione della campagna di misure poiché in corrispondenza di ogni area analizzata con le tecniche puntuali permette l'acquisizione dell'immagine ad alti ingrandimenti.

Tra le tecniche fotografiche vengono usate la fotografia della Luminescenza indotta da radiazione ultravioletta (UVL) e la Luminescenza indotta da luce visibile (VIL).²

La tecnica UVL si basa sul fenomeno fisico della fluorescenza, ovvero la ri-emissione della radiazione assorbita da una superficie e riemessa a lunghezze d'onda maggiori. In questo caso la radiazione ultravioletta (UV) incidente sulla superficie da analizzare viene assorbita e riemessa a lunghezza d'onda maggiore, nella regione visibile.

L'osservazione della fluorescenza UV può differenziare e/o evidenziare la presenza di materiali che non risulterebbero altrimenti visibili, a causa della loro trasparenza e/o scarsa colorazione, permettendone talvolta l'identificazione ma soprattutto localizzandone la distribuzione sulla superficie. Il fenomeno riguarda principalmente i coloranti organici (per esempio le lacche rosse), i materiali organici invecchiati, come ad esempio le vernici a base di resine naturali, gli olii siccativi, le sostanze di natura proteica, o i trattamenti conservativi che possono in questo modo essere localizzati sulle superfici.³ Come per la fluorescenza ultravioletta anche la VIL è una tecnica fotografica che si basa sulla riemissione di luce a lunghezze d'onda maggiori. In questo caso sulla superficie viene inviata una radiazione che comprende tutto lo spettro del visibile e viene registrata la

² DYER *et alii* 2013.

³ WARDA *et alii* 2011, MARINGER 2000.

luminescenza emessa a lunghezze d'onda maggiori, nello spettro del vicino infrarosso. Solo alcuni pigmenti, tra cui il Blu Egizio, presentano questo fenomeno di riemissione. Di conseguenza l'osservazione della luminescenza permette di ottenere una informazione spaziale sulla presenza del Blu Egizio, anche se presente in tracce non visibili ad occhio nudo.⁴

Vengono in seguito applicate tecniche spettroscopiche puntuali, quali l'analisi elementare tramite fluorescenza a raggi X (XRF); essa si basa sulla registrazione della radiazione caratteristica emessa da ciascuna specie atomica all'interno del materiale indagato a seguito di irraggiamento con raggi X ed è in grado di fornire informazioni composizionali di tipo elementare. Non si può considerare una tecnica esclusivamente di superficie a causa dell'alta penetrazione dei raggi X, per questo motivo negli spettri che si ottengono possono essere contenute anche le informazioni relative all'intonaco e all'intera stratigrafia presente.⁵ Complementare all'XRF è la spettroscopia di riflettanza nel visibile a fibre ottiche (FORS), tecnica basata sul rapporto tra l'assorbimento di energia da parte del materiale e l'energia della radiazione incidente. Con la strumentazione portatile a fibre ottiche è possibile indagare direttamente la superficie misurando il rapporto tra l'intensità della radiazione riflessa dalla superficie analizzata e l'intensità di quella diffusa da una superficie bianca di riferimento. Lo spettro (lunghezze d'onda nell'intervallo del visibile 380-900 nm) permette l'identificazione dei pigmenti, coloranti e prodotti di alterazione presenti per comparazione con spettri di riferimento.⁶

Sulla base delle indicazioni fornite dalle tecniche non distruttive sono stati prelevati dei microcampioni per le analisi micro-stratigrafiche, minero-petrografiche e chimiche. Il materiale campionato è stato documentato tramite microscopio ottico e successivamente inglobato in resina epossidica e lucidato fino ad ottenere una sezione lucida stratigrafica e una sottile del campione.

Le sezioni così ottenute sono state osservate al microscopio ottico in luce visibile e ultravioletta riflessa e saranno in seguito analizzate con il microscopio elettronico a scansione accoppiato con microanalisi (SEM-EDS).

Con i campioni di intonaco dipinto e malta vengono anche allestite le sezioni sottili di spessore di 30 µm osservate con un microscopio in luce trasmessa polarizzata a diversi ingrandimenti.

La tecnica consente l'analisi dei principali parametri tessiturali-composizionali

⁴ VERRI 2009 e 2020.

⁵ BEZUR *et alii* 2020.

⁶ PICOLLO *et alii* 2000.

dei materiali lapidei naturali ed artificiali. In particolare riguardo all'aggregato di un intonaco/malta è possibile studiare la composizione mineralogica, la granulometria e la forma dei singoli componenti. Relativamente al legante si possono trarre indicazioni sulla composizione ed individuare se si tratta di un legante a gesso, a base di calce aerea o idraulica, sul rapporto di miscelazione con l'aggregato.⁷

Inoltre, polveri selezionate da ciascun livello della stratigrafia degli intonaci sono state analizzate con la diffrazione a raggi X (XRD), tecnica che consente di individuare le componenti cristalline presenti.

2.3 Risultati preliminari

L'applicazione delle tecniche non invasive ha permesso l'identificazione della composizione dei pigmenti utilizzati negli intonaci dipinti.

In particolare per quanto riguarda i rossi la presenza dei segnali del ferro (Fe) come elemento principale nella fluorescenza a raggi X e la presenza negli spettri FORS delle bande di assorbimento a 860-870 nm, caratteristiche dell'ematite (Fe_2O_3), hanno permesso di identificare l'impiego dell'ocra rossa (Fig. 2a-b). Per questi campioni è stato possibile effettuare un micro-campionamento della superficie rossa e quindi utilizzare anche la tecnica XRD su polveri: gli spettri ottenuti hanno dato ulteriore conferma dell'uso di ossidi di ferro tramite la presenza dei picchi di diffrazione della struttura cristallina dell'ematite.

Per il campione di intonaco caratterizzato dalla presenza di una colorazione sui toni del blu (campione 14) (Fig. 3b) la tecnica VIL ha permesso di documentare la presenza e la distribuzione del pigmento noto come Blu Egizio (Fig. 3a, c). Il blu egizio è il più antico pigmento artificiale prodotto dall'uomo, utilizzato, secondo recenti studi, a partire dal 3300 a.C.⁸ Il pigmento sintetico ha la sua controparte nel minerale naturale cuprorivaite $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, estremamente raro in natura e, per questo motivo, il pigmento non veniva ricavato direttamente da sostanze naturali, ma da un processo di cottura di diversi ingredienti. Il pigmento era ottenuto principalmente da ossido di rame e silicato di alluminio, ed era noto per la sua stabilità e resistenza al deterioramento e se finemente macinato poteva acquisire una colorazione variabile dal blu al verde.⁹

⁷ PECCHIONI *et alii* 2020.

⁸ PASTOREAU 2001, ACCORSI *et alii* 2009.

⁹ JOHNSON-MCDANIEL *et alii* 2013.

La presenza dei segnali del rame (Cu) negli spettri XRF (Fig. 3e) e le caratteristiche spettrali che identifichiamo negli spettri FORS come le due bande di assorbimento a ca. 620 nm e 800 nm, consolidano l'ipotesi dell'uso di questo pigmento (Fig. 3d).

Per gli intonaci caratterizzati dalla presenza di uno strato bianco superficiale gli spettri XRF hanno evidenziato la presenza prevalente dei segnali del calcio (Ca), che possono però essere riferibili anche allo strato di intonaco sottostante. Pertanto, al fine di identificare composizione e tessitura degli strati bianchi superficiali sono state effettuate ulteriori analisi: sia tramite prelievo di polveri corrispondenti a questi strati bianchi per analisi XRD, sia tramite prelievo di micro-campioni per analisi in sezione lucida micro-stratigrafica e in sezione sottile.

Le analisi XRD hanno evidenziato prettamente la presenza del minerale calcite (CaCO_3) confermando i segnali di calcio rilevati delle analisi XRF.

Più significative sono state le osservazioni in sezione lucida e sezione sottile, grazie alle quali è stato possibile individuare differenze legate alla tessitura e allo spessore degli strati superficiali: nei campioni 1, 4, 6, 8, 13 e 14 appartenenti agli ambienti G1 e I1 è presente uno strato di composizione carbonatica con uno spessore variabile da 120 a 700 μm con tessitura micritica e presenza, nei campioni con spessore maggiore, di alcuni frammenti di rocce carbonatiche, probabilmente ascrivibili alla pietra cotta per la produzione della calce (Fig. 4a). Nei campioni 21 e 22 appartenenti all'ambiente A2 lo strato carbonatico ha spessore che va da 1 a 2 mm; i frammenti carbonatici sono più abbondanti e presentano dimensioni medie maggiori, fino a 900 μm (Fig. 4b).

Grazie alle osservazioni in sezione sottile sono ottenute ulteriori informazioni sulla micro-stratigrafia che caratterizza i campioni, evidenziando la correlazione tra i diversi ambienti con lo spessore degli strati, il metodo di applicazione dei pigmenti e la composizione dell'aggregato utilizzato.

Tutti i campioni sono caratterizzati da strati di intonaco con legante di calce aerea ed aggregato costituito da sabbie carbonatiche e/o silicatiche. I campioni degli ambienti G1 e I1 si caratterizzano per la presenza di un numero maggiore di strati (tutti presentano almeno due strati di intonaco, il campione 13 ne presenta ben quattro), mentre i campioni dell'ambiente A2 presentano pochi strati e di spessore maggiore (è stato osservato un unico strato di intonaco, tranne che nel campione 22 che ne presenta due). Nel primo macro-gruppo (G1-I1) è stata osservata una successione (non considerando lo strato pigmentato) costituita da: un primo strato con aggregato medio-fine di composizione prevalentemente carbonatica, frequente è la presenza di bioclasti, mentre sono rari i cristalli di quarzo; seguono strati intermedi con un aggregato di dimensioni maggiori e di composizione prevalentemente silicatica sia con cristalli singoli di quarzo

e feldspato che frammenti di rocce silicatiche a cui è associata una frazione carbonatica bioclastica; l'ultimo strato, più interno, è caratterizzato da un aumento delle dimensioni dell'aggregato e in alcuni casi anche da un aumento della componente carbonatica (campioni 10 e 13). Nel macro-gruppo G1-I1, in base all'applicazione del pigmento si possono distinguere: i campioni bianchi dove si ha uno strato bianco applicato direttamente sull'intonaco sottostante (Fig. 4c); i rossi dove il pigmento penetra nel primo strato di intonaco (raggiungendo una profondità massima di 650 µm nel campione 5) (Fig. 5a); il campione 14 blu dove è presente lo strato bianco ma non sono visibili in sezione i granuli vetrosi caratteristici del Blu Egizio, quindi si può solo ipotizzare che il blu sia stato applicato sopra lo strato bianco.

Nel macro-gruppo A2 tutti i campioni presentano uno strato bianco, anche il campione rosso 23 in cui il pigmento penetra per uno spessore massimo di 100 µm (Fig. 5b). Tra questi campioni si notano differenze per quanto riguarda la composizione dell'intonaco: questo è formato da rocce carbonatiche fossilifere, cristalli di quarzo e frammenti di rocce silicatiche, nel campione 21 sono presenti anche granuli di glauconite, nei campioni 22 e 23 si osserva un certo stato di ossidazione dell'aggregato carbonatico e presenza di cocchiopesto (anche finemente tritato) che conferiscono all'impasto una colorazione rosata (Fig. 5c, d).

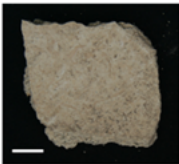
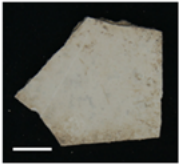
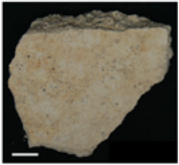
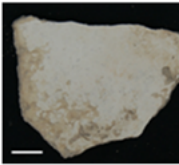
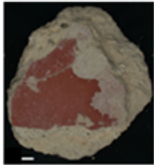
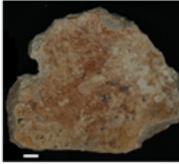
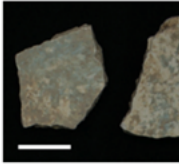
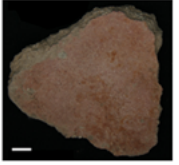
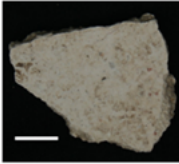
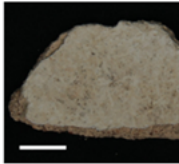
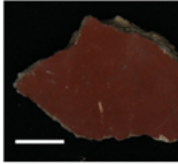
Per quanto riguarda lo stato di conservazione dei campioni analizzati, l'analisi XRD ha evidenziato che tutte le incrostazioni presenti sulle superfici sono formate da gesso, coerentemente al contesto di ritrovamento. Segnali relativi alla presenza di gesso risultano anche negli spettri dei livelli più interni di alcuni campioni, ascrivibili a cristallizzazioni di questo minerale nelle microfessure.

In conclusione, le indagini analitiche condotte sui campioni di intonaco dipinto di Entella hanno permesso di identificare similitudini/differenze tra i campioni analizzati in termini di composizione dei pigmenti e degli strati di intonaco. Ulteriori indagini saranno svolte attraverso l'applicazione di tecniche quali la microscopia elettronica a scansione associata con microanalisi per approfondire la composizione dei pigmenti, le tecniche di applicazione ed individuare le possibili aree di approvvigionamento delle materie prime utilizzate per la preparazione degli intonaci.

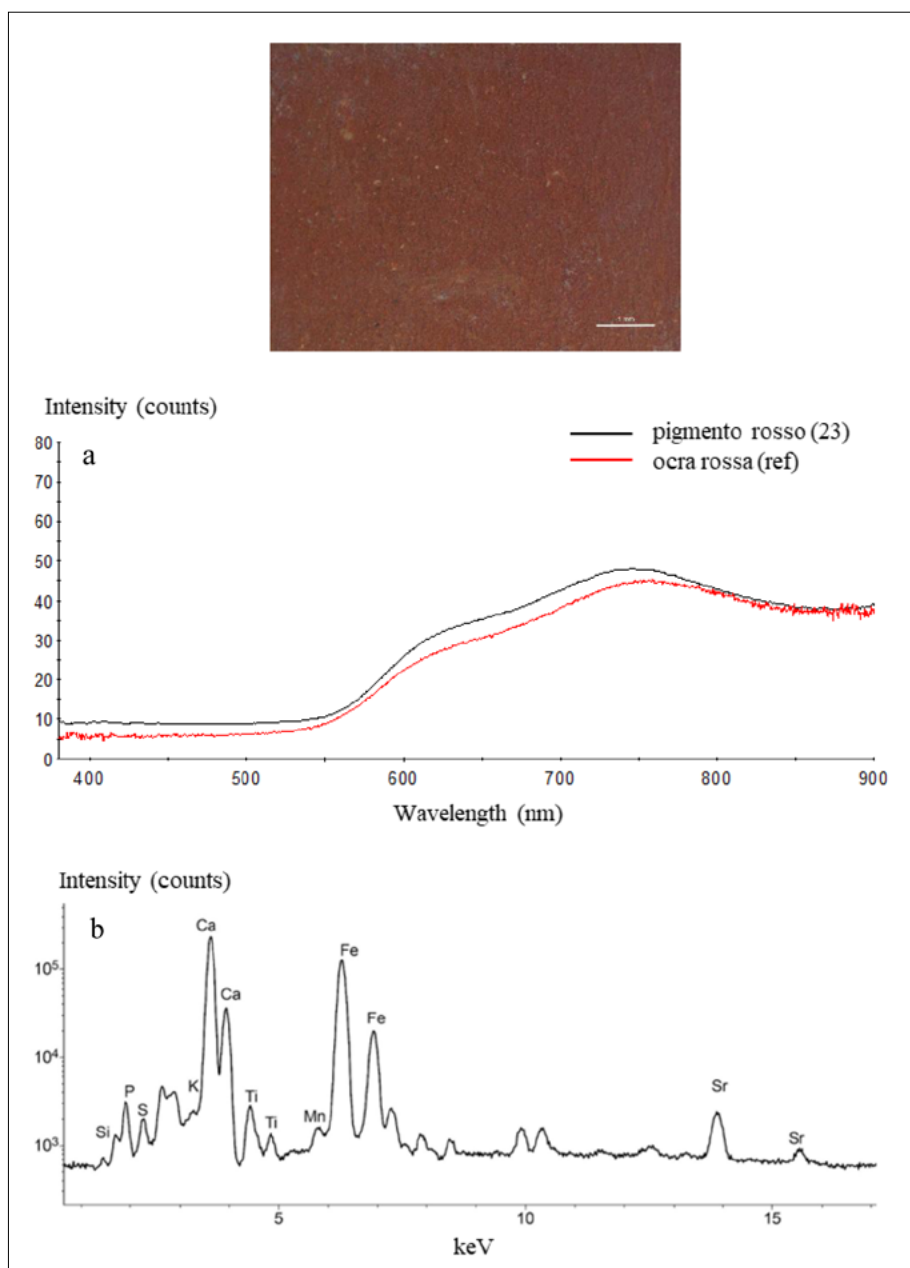
Bibliografia

ACCORSI *et alii* 2009; G. ACCORSI *et alii*, *The exceptional near-infrared luminescence*

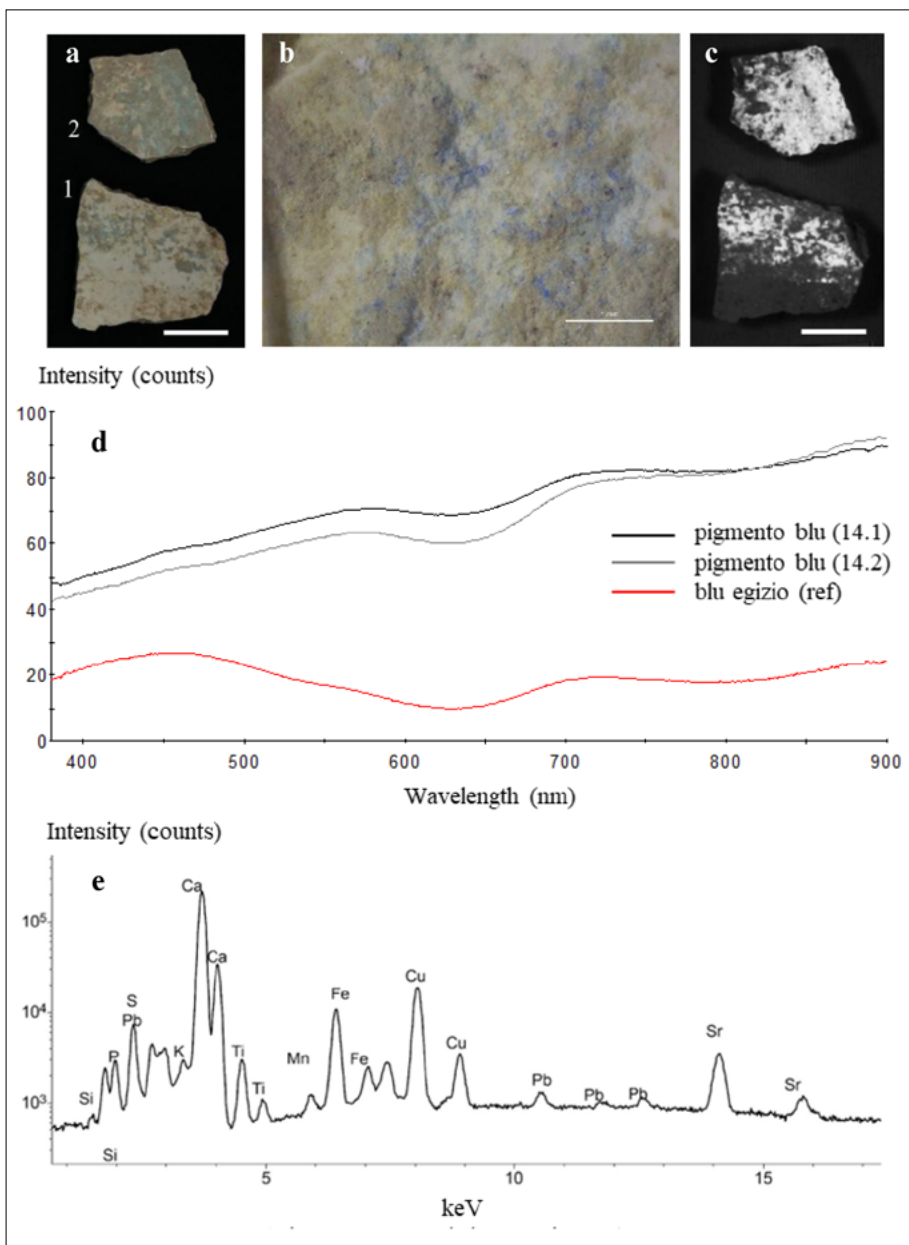
- properties of cuprorivaite (Egyptian blue)*, «Chemical Communication» 2009, pp. 3392-4, <https://doi.org/10.1039/B902563D> (agosto 2025).
- BEZUR *et alii* 2020: A. BEZUR *et alii*, *Handheld XRF in cultural heritage: a practical workbook for conservators*, Getty Conservation Institute, 2020, https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/handheld-xrf-cultural-heritage.pdf
- BRACCI *et alii* 2020: S. BRACCI *et alii*, *Wall paintings—diagnostic and archeometric studies in Chemical analysis in cultural heritage*, ed. by L. Sabbatini, I.D. van der Werf, 2020, pp. 253-71, <https://doi.org/10.1515/9783110457537> (agosto 2025).
- BRACCI *et alii* 2022: S. BRACCI *et alii*, *Enriching the knowledge of Ostia Antica painted fragments: a multi-methodological approach*, «Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy», 265, 2022, 120260, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120260> (agosto 2025).
- DYER *et alii* 2013: J. DYER *et alii*, *Multispectral imaging in reflectance and photo-induced luminescence modes: a user manual*, London 2013, p. 184.
- JOHNSON-MCDANIEL *et alii* 2013: D. JOHNSON-MCDANIEL *et alii*, *Nanoscience of an ancient pigment*, «Journal of the American Chemical Society», 135, 2013, pp. 1677-9, 10.1021/ja310587c (agosto 2025).
- MARINGER 2000: F. MARINGER, *The ultraviolet and fluorescence study of paintings and manuscripts*, in *Radiation in Art and Archeometry*, Elsevier Science B.V (2000), ed. by D.C. Creagh, D.A. Bradley, pp. 56-75, 10.1016/B978-044450487-6/50050-X (agosto 2025).
- PASTOREAU 2001: M. PASTOREAU, *Blue - The History of a color*, Princeton-NJ 2001.
- PECCHIONI *et alii* 2020: E. PECCHIONI *et alii*, *Atlas of Ancient Mortars in Thin Section under Optical Microscope*, Firenze 2020, p. 78.
- PICOLLO *et alii* 2000: M. PICOLLO *et alii*, *Fiber optics reflectance spectroscopy: a non-destructive technique for the analysis of works of art*, in *Optical Sensors and Microsystems*, ed. by S. Martellucci *et alii*, New York 2000, pp. 259-65, https://doi.org/10.1007/0-306-47099-3_23.
- VERRI 2009: G. VERRI, *The spatially resolved characterization of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging*, «Analytical and Bioanalytical Chemistry», 394, 2009, pp. 1011-21, 10.1007/s00216-009-2693-0 (agosto 2025).
- VERRI 2020: G. VERRI, *Broad-Band, Photo-Induced, Steady-State Luminescence Imaging in Practice*, in *Conservation 360°, UV-Vis luminescence imaging techniques*, 1, ed. by M. Picollo, M. Stols-Witlox, L. Fuster-López, València 2020, pp. 61-102, https://monografias.editorial.upv.es/index.php/con_360/article/view/68 (agosto 2025).
- WARDA *et alii* 2011: J. WARDA *et alii*, *Ultraviolet photography*, in *The AIC guide to digital photography and conservation documentation*, ed. by J. Warda, Washington DC 2011.

SAS/Ambiente/US	Campioni		
3-30 Ambiente G1 (2000)	30092		
		1 B	4 B
	30097		
		6 B	8 B
			
		10 R	
Ambiente I1 (2024)	30422		
		13 B	14 Bl
	30426		
		17 R	
30 Ambiente A2 (2007)	30194		
		21 B	22B
			23 R

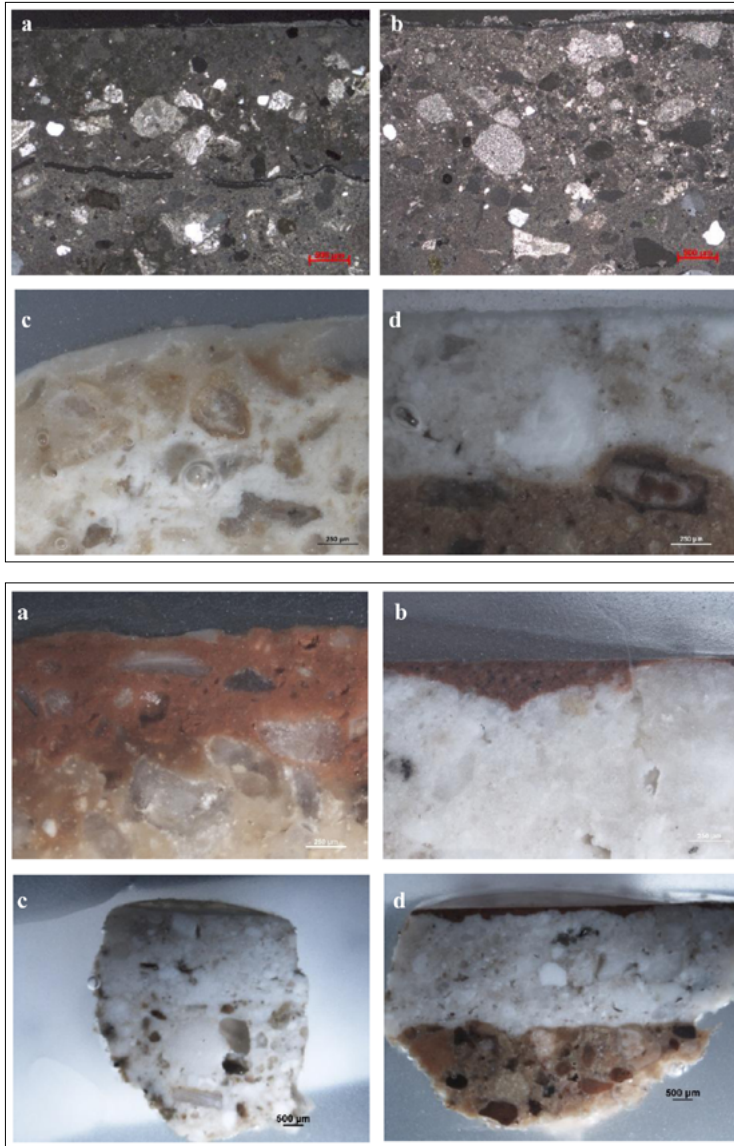
1. Intonaci dipinti da Entella. Elenco dei campioni scelti per le analisi. B: intonaco bianco, R: intonaco rosso, Bl: intonaco blu. La scala di riferimento nelle immagini equivale a 1 cm.



2. Intonaci dipinti da Entella. Analisi effettuate sulla superficie rossa del campione 23 dopo foto documentazione con stereomicroscopio: spettro FORS del pigmento rosso e spettro di riferimento dell'ocra rossa (ref) (a); spettro XRF (b).



3. Intonaci dipinti da Entella. Immagini VIS e VIL del campione 14 formato da due frammenti (a, c); foto della superficie del campione 14(2) acquisita con stereomicroscopio (b); spettri FORS del pigmento blu acquisiti sulla superficie dei frammenti del campione e spettro di riferimento del blu egizio (ref) (d); spettro XRF acquisito sulla superficie del frammento 14(2) (e).



Intonaci dipinti da Entella. Immagini sezioni sottili e lucide.

4. Differenza tra strati bianchi in sezione sottile del gruppo G1-I1 con a) C8 Nx 2.5x e del gruppo A2 con b) C21 Nx 2.5x. Differenza tra strati bianchi in sezione lucida del gruppo G1-I1 con c) C6 4x e del gruppo A2 con d) C22 4x.
5. Differenza applicazione rosso in sezione lucida del gruppo G1-I1 con a) C17 4x e del gruppo A2 con b) C23 4x. Differenza composizione intonaco nel gruppo A2 con c) C21 1x e d) C23 1x.