



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

Dipartimento di Scienze Chimiche

**Corso di Laurea Specialistica in
Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici**

TESI DI LAUREA

**APPROFONDIMENTO DELLA CONOSCENZA
DEL DIPINTO MURALE SITO PRESSO L'EX CONVENTO
DI S. CATERINA DI PADOVA MEDIANTE INDAGINI
SCIENTIFICHE E STORICO-ARTISTICHE**

Relatore: Prof. Renzo Bertoncello

Correlatore: Dott.ssa Dal Bianco Barbara

Laureando: Nicola Crivellaro

ANNO ACCADEMICO 2009 - 2010

SOMMARIO

	Pag.
<i>Premessa</i>	1
CAP. 1 Il dipinto di S. Caterina	3
1.1 Stato di fatto prima del restauro	3
1.2 Il lavoro di restauro	7
1.3 Inquadramento storico dell'ex convento di Santa Caterina	7
1.4 Informazioni ricavabili sul dipinto dai documenti di archivio	12
CAP. 2 Materiali e metodi dei dipinti murali	14
2.2 L'intonaco	14
2.2.1 Il legante: la calce calcica	15
2.2.2 Produzione	15
2.2.3 La calce magnesiaca	17
2.2.4 Le cariche e il confezionamento delle malte per intonaco	18
2.3 I pigmenti	19
2.3.1 Bianchi	19
2.3.2 Rossi	20
2.3.3 Brunni e Aranciati	21
2.3.4 Gialli	22
2.3.5 Azzurri e blu	23
2.3.6 Verdi	24
2.3.7 Neri	25
2.4 Le tecniche esecutive dei dipinti murali	26
2.4.1 Preparazione del dipinto	26
2.4.2 La stesura dei pigmenti	27
2.5 I dipinti murali e gli artisti del XVII secolo a Padova	28

CAP. 3 Tecniche di indagine utilizzate	30
3.1 Spettrofotometria XRF portatile	30
3.1.1 Lo strumento impiegato per le indagini	31
3.2 Microscopia Ottica (MO)	32
3.2.1 Lo strumento impiegato per le analisi	34
3.3 Microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM)	35
3.3.1 Lo strumento impiegato per le analisi	38
3.4 μ-Raman	38
3.4.1 Lo strumento impiegato per le analisi	39
CAP. 4 Risultati delle analisi	41
4.1 Misurazioni in situ con XRF portatile prima del restauro	41
4.1.1 I punti selezionati per le misure	41
4.1.2 Presentazione dei risultati	41
4.1.3 Intonachino	45
4.1.4 Sfondo	45
4.1.5 Giallo	46
4.1.6 Rosso	48
4.1.7 Rosa	49
4.1.8 Bruno	51
4.1.9 Nero / Grigio	52
4.1.10 Verde (contenente rame)	53
4.1.11 Viola	54
4.1.12 Verde scuro (contenente ferro)	55
4.1.13 Conclusioni sulla campagna pre-restauro con XRF portatile	60
4.2 Indagini eseguite in laboratorio	61
4.2.1 Campione 11 (grigio)	62
4.2.1.1 Analisi stratigrafica con microscopio ottico	
4.2.1.2 Indagini ESEM	
4.2.2 Campione 12 bis (verde)	67
4.2.2.1 Analisi stratigrafica con microscopio ottico	

4.2.2.2	Indagini ESEM	
4.2.2.3	Indagini μ -Raman	
4.2.3	Campione 13 (giallo)	70
4.2.3.1	Analisi stratigrafica con microscopio ottico	
4.2.3.2	Indagini ESEM	
4.2.4	Campione 14 bis (bruno)	73
4.2.4.1	Analisi stratigrafica con microscopio ottico	
4.2.4.2	Indagini ESEM	
4.2.5	Campione 15 bis (viola)	75
4.2.5.1	Analisi stratigrafica con microscopio ottico	
4.2.5.2	Indagini ESEM	
4.2.6	Campione 16 bis (rosso)	78
4.2.6.1	Indagini con microscopio ottico	
4.2.6.2	Indagini ESEM	
4.2.6.3	Indagini μ -Raman	
4.2.7	Campione 18 (verde scuro)	80
4.2.7.1	Indagini con microscopio ottico	
4.2.7.2	Indagini ESEM	
4.2.7.3	Indagini μ -Raman	
4.3	Misurazioni in situ con XRF portatile dopo il restauro	84
4.3.1	Differenze dei segnali dopo la pulitura	84
4.3.2	Indagini sui pigmenti utilizzati nel ritocco pittorico durante il restauro	88
4.3.3	Ulteriori pigmenti riscontrati nelle parti di dipinto portate alla luce	91
CAP. 5	Il ritorno alla lettura completa dell'opera	94
5.1	L'iconografia	94
5.2	Le tracce lasciate dal pittore	96
5.3	Lo stile	100
5.4	La data	102
CAP. 6	Conclusioni	107

6.1 La tecnica pittorica	107
6.2 La datazione	108
6.3 L'autore	109
6.4 Prospettive future	114
Bibliografia e riferimenti	116
<i>Ringraziamenti</i>	119

Premessa

I dipinti murali rappresentano senza dubbio per Padova un elemento di prestigio. Sono celebri infatti le grandi opere di Mantegna, Giotto e Tiziano, solo per citare alcuni grandi autori che hanno lasciato il segno in questo capoluogo veneto e che hanno contribuito in maniera eccezionale alla creazione del patrimonio artistico italiano. Parallelamente a questi maestri, operavano figure professionali locali, che praticavano la loro arte senza i cospicui finanziamenti dei loro più noti colleghi ma che offrivano comunque quello che si può dire un “riflesso” delle opere più note della loro epoca; erano i cosiddetti “pittori minori”. La loro formazione generalmente percorreva una strada compresa tra la volontà di riallacciarsi al *modus operandi* degli artisti maggiori e la convivenza con una abilità tecnica spesso non eccelsa che impediva loro di mettersi alla pari con autori più rinomati. Questi artisti agivano in un ambito per così dire “popolare” e la loro produzione era destinata alla devozione privata più che pubblica.

Questo lavoro di tesi ha come scopo quello di aprire una finestra su questo mondo, e per farlo si concentra su un dipinto murale conservato nell'ex convento di S. Caterina a Padova (oggi sede della Facoltà di Statistica). L'occasione per uno studio dell'opera è stato favorito dal contemporaneo lavoro di restauro che ha permesso il ripristino e la rilettura del dipinto, precedentemente celato da numerose tinteggiature. Parte delle ricerche svolte è stato oggetto di un lavoro di tesi complementare al presente e si sofferma maggiormente sulle modificazioni occorse al dipinto, sui fenomeni di degrado e sulle operazioni di restauro, tutti aspetti che nelle prossime pagine saranno perciò solo accennati. Il motivo che ha portato al presente elaborato è stato quello di rispondere ad alcuni quesiti semplici, ma non banali, che si ponevano sull'opera, la quale era del tutto priva di attribuzione. Nel particolare approcciandosi al dipinto nascono spontanee tre domande.

1. Come è stata eseguita l'opera?
2. Chi ha eseguito l'opera?
3. Quando è stata eseguita l'opera?

Il processo conoscitivo eseguito sul dipinto deve necessariamente coinvolgere più discipline che non sempre si trovano a dialogare nel caso di studi analoghi; si sono svolte perciò ricerche storiche, studi artistici e analisi chimico-fisiche in grado di ridare voce ad un dipinto, non solo come prodotto artistico, ma anche come testimone storico di un passato da riscoprire.

Nel capitolo primo si presenterà lo stato di fatto del dipinto prima del lavoro di restauro, seguito poi dalle indagini di archivio svoltesi per ottenere informazioni sull'opera. Nel secondo capitolo si offre al lettore una panoramica dei materiali e dei metodi che caratterizzavano la produzione delle opere pittoriche murali, nonché le peculiarità che contraddistinsero tale forma d'arte nell'epoca nella quale venne eseguito il dipinto di S. Caterina. (XVII sec.). Il terzo capitolo riporta le caratteristiche tecniche e metodologiche delle strumentazioni utilizzate nelle indagini scientifiche svolte sul dipinto. Il capitolo quarto è costituito dai risultati delle analisi sui pigmenti impiegati e sulla tecnica pittorica impiegata dall'artista. Nel quinto capitolo si riportano le conclusioni in merito allo stile dell'artista emerse durante il lavoro di restauro. Infine nell'ultimo capitolo si darà una conclusione del lavoro eseguito e qui presentato e si tenterà di dare adeguate risposte alle tre domande fondamentali citate poc'anzi.

Capitolo 1

Il dipinto di S. Caterina: informazioni preliminari

1.1 Stato di fatto prima del restauro

Il dipinto murale che è al centro di questo lavoro di tesi è presente nell'attuale Biblioteca della Facoltà di Scienze Statistiche dell'Università di Padova, in via Cesare Battisti 241, a poca distanza dalla Basilica di Sant'Antonio e dal Policlinico Universitario. Ma l'edificio che custodisce l'opera non è nato appositamente per ospitare una sede universitaria; infatti il complesso sorse attorno al 1627 per ospitare le Monache di "S. Maria Maddalena delle Illuminate" e subì poi delle modificazioni che saranno riportate nel paragrafo 1.3. L'ambiente interno dove oggi si trova il dipinto (una saletta di 7,17 m di larghezza, circa 3 metri di profondità e 4,8 di altezza) era un tempo parte di un refettorio ma cambiò più volte destinazione d'uso. Il dipinto occupa la lunetta dove un tempo vi era l'ingresso al refettorio. Prima dei lavori di restauro il dipinto si presenta coperto per la gran parte da stesure successive diintonaci e tinteggiature applicate per ridipingere totalmente l'ambiente. Nella fig. 1.1 si possono vedere le porzioni in luce e le zone ancora coperte del dipinto. Le figure 1.2, 1.3 e 1.4 riportano invece alcuni ingrandimenti. Visionare così il dipinto non può dare molte informazioni sull'artista che lo ha eseguito. Con una certa sicurezza si comprende comunque che l'iconografia prevede una Annunciazione (a sinistra della lunetta vi è la Madonna mentre a destra l'arcangelo Gabriele) e probabilmente una Ultima Cena nella parte centrale, che ben si sposerebbe con la destinazione avuta dall'ambiente. Era quasi certo che le scene fossero tra loro separate da cornici decorative e che le due figure angeliche tra di esse fossero non tanto dialoganti con i personaggi raffigurati, quanto utilizzati essi stessi come decorazione. Vi era anche la possibilità che nella parte centrale vi fosse celata la "*Disputa tra Santa Caterina d'Alessandria e i Filosofi*" cioè un avvenimento della vita della Santa martirizzata nel IV secolo d.C. Questa ipotesi trova ispirazione dal fatto che la vicina chiesa era dedicata a questa Santa e allo stesso modo il monastero viene citato storicamente come "*Monastero di Santa Caterina*". Tuttavia ci sono due indizi che portavano ad escludere tale ragionamento: i filosofi che dibatterono con Santa Caterina, a differenza dei personaggi qui raffigurati, raramente vennero dipinti nella storia dell'arte con le aureole; ne è un esempio la *disputa* dipinta da Altichiero da Zevio proprio a Padova nell'oratorio di San Giorgio. In secondo luogo

l'ordine religioso non si rifaceva alla Santa alessandrina, quanto piuttosto a S. Maria Maddalena e a Sant'Agostino e perciò difficilmente le monache avrebbero gradito la rappresentazione di una diversa Patrona, protettrice invece della parrocchia con la quale le esse ebbero non pochi attriti^[1].

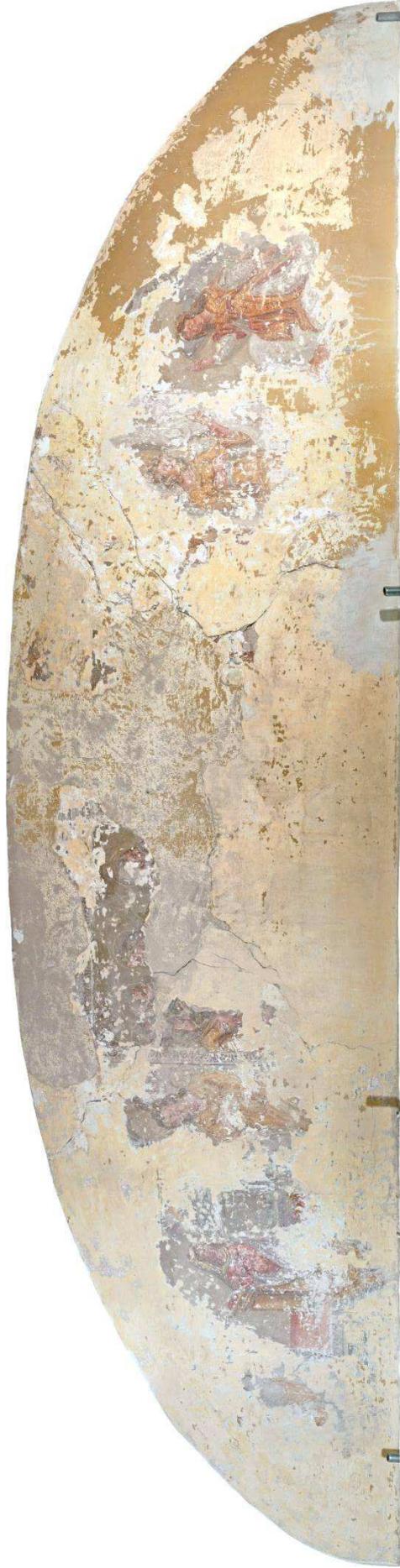


fig. 1.1 Dimensioni lunetta 7,17 x 1,80 metri



fig. 1.2



fig. 1.3



fig. 1.4

1.2 Il lavoro di restauro

Il presente lavoro di tesi si è sviluppato in contemporanea con il restauro del dipinto il quale ha permesso una approfondita e diretta conoscenza dei materiali. Le operazioni che hanno portato al recupero dell'opera hanno visto diverse fasi riassumibili molto brevemente in questo modo:

1. Descialbo della lunetta, cioè l'asportazione manuale tramite bisturi di tutte le varie tinteggiature che ricoprivano l'opera.
2. Consolidamento dell'intonaco dipinto con iniezione di malta idraulica per evitare il distacco di porzioni della superficie pittorica.
3. Demolizione delle malte e dei cementi applicati durante i precedenti interventi di manutenzione.
4. Consolidamento statico della muratura a vista riemersa dopo le demolizioni.
5. Pulitura della superficie pittorica con opportune miscele di tensioattivi e biocidi.
6. Integrazione "a neutro" delle lacune nelle quali il dipinto e l'intonaco sottostante sono andati perduti.
7. Reintegrazione pittorica con acquerelli tramite velatura o rigatino.

1.3 Inquadramento storico dell'ex convento di Santa Caterina

Per ripercorrere la storia del complesso che custodisce il dipinto si deve tornare indietro nel tempo di diversi secoli, almeno fino agli inizi del 1500. In quel periodo esisteva a Padova una congregazione di donne chiamate "Illuminate o Convertite" che vivevano in una privata abitazione nel borgo di S. Croce (una zona a sud della città)^[2]. Cresciute di numero nel 1538 esse si spostarono in un'altra sede più spaziosa nella contrada di S. Sofia, nell'incrocio formato con Borgo Zucco (attuale via C. Battisti). Qui presero il nome di Monache di "S. Maria Maddalena delle Illuminate"^[3], sotto la regola di S. Agostino. Il fine di questa comunità era quello di ospitare le donne e le ragazze abbandonate o dal passato burrascoso che non avevano modo di trovare nella città dell'epoca nessun modo di sostentarsi poiché emarginate socialmente. Le monache e le ospiti di questo convento vivevano però ancora in estrema miseria; l'allora Vescovo di Padova Marco II Cornaro ottenne da Papa Paolo V di poter usufruire delle entrate della vicina chiesa di S. Caterina per l'erezione di un nuovo monastero; chiesa che esisteva (ed esiste ancora oggi in forme diverse) a poche centinaia di metri dall'allora sede delle monache. La conseguenza fu la soppressione della parrocchia che vedeva a capo tale

luogo religioso sin dal '300^[4]. All'inizio degli anni '20 del '600, quindi, si intrapresero i lavori per il nuovo convento proprio nel lotto di terreno a fianco alla chiesa di S. Caterina e terminarono probabilmente attorno 1627, data nella quale il Doge Giovanni Cornaro autorizza il completamento del convento e l'ingresso delle monache a patto di ripristinare la parrocchia di S. Caterina^[5]. Questo complesso, eretto perlopiù con generose donazioni di privati cittadini, è l'attuale sede della Facoltà di Scienze Statistiche e della Biblioteca nella quale si trova il dipinto preso in considerazione. La storia dell'ordine religioso prosegue pressoché senza significativi mutamenti fino alla sua soppressione a seguito degli editti napoleonici del 1810. Dopo questa data il complesso viene abbandonato almeno fino al 1827, anno nel quale si riavvia l'opera di accoglienza da parte di Mons. De Foretti. Il complesso prende nome di "Pii Conservatorii del Soccorso, Santa Caterina e Gasparini" e a partire da questo periodo abbiamo a disposizione progetti di ristrutturazione o perizie catastali conservate in Archivio Comunale di Padova che riportano anche della specifica sala dove oggi è conservato il dipinto.

Da una perizia catastale del 1827, la saletta dove oggi è conservato il dipinto era in realtà parte integrante di una sala adibita a refettorio. Il muro oggi di fronte all'affresco non esisteva e la sala continuava per una lunghezza di circa 15 metri (fig. 1.5). Come si può vedere dall'immagine la porta oggi al centro del muro dove è posizionato l'affresco non c'era, ma probabilmente vi era una apertura sulla destra. Probabilmente di inizio '900, ma comunque pertinente con lo stato di fatto del 1827, è la fotografia in fig. 1.6 ricavata dal libro "Un'opera di redenzione; Pii Conservatorii del Soccorso, Santa Caterina e Gasparini in Padova" edito nel 1931 dalla diocesi di Padova per descrivere storia e opere dei conservatori della città. Nella fotografia si documenta la situazione del refettorio; la parete di fondo inquadrata è proprio quella che oggi presenta il dipinto (all'epoca già occultato dalle dipinture successive). Nel 1926-30 vengono eseguiti dei lavori di adattamento della struttura. Le piante del progetto indicano che il refettorio viene adibito a cappella senza però variarne i volumi. In particolare nella parete di fondo era ospitato un altare sormontato da una architettura presumibilmente marmorea (fig. 1.7). Nel 1940 la pianta dell'edificio eseguita per il catasto di Padova indica che la sala, ancora integra nella sua continuità, ha già cambiato destinazione d'uso dopo appena dieci anni (fig. 1.8). Ora l'ambiente viene definito "Palestra e sala ricreazione coperta". L'altare è stato smantellato quindi tra il '30 ed il '40, e al suo posto è stata aperta l'attuale porta d'ingresso al centro della parete sormontata dalla lunetta dipinta.

Nel 1989 vi sono lavori per l'adattamento del Conservatorio di S. Caterina a centro polifunzionale indirizzato al volontariato (convitto per giovani lavoratrici, alloggi per portatori di handicap e degenti post trapiantati d'organi gestiti dall'ULSS). In questa fase la sala è ancora unitaria e si presenta, allo stato di fatto del 1989, come "Teatro" collegato ad un palcoscenico (già presente nel 1940) utilizzato verosimilmente per piccole recite o incontri nell'ambito delle funzioni della comunità che occupava il complesso. Il progetto di restauro non prevedeva modificazioni di questa parte dell'edificio, perciò non vi sono sostanziali differenze con lo stato di fatto del 1940. Alla fine degli anni novanta dello scorso secolo, l'I.R.P.E.A. (Istituti Riuniti Padovani di Educazione e Assistenza) che gestisce il complesso da alcuni decenni, lascia in concessione l'ex monastero all'Università degli Studi di Padova, la quale trasla in questo luogo il dipartimento di Scienze Statistiche. Seguono lavori di adattamento degli spazi per venire incontro alle esigenze didattiche. La variazione più significativa in questa ristrutturazione per quel che riguarda la sala è il suo sezionamento in 3 parti (quelle ancor oggi riscontrabili). Si può leggere questa modificazione dalle tavole di progetto del 1997 (fig. 1.9). Lo scopo è stato quello di ottenere un passaggio per i veicoli che volessero transitare da un cortile all'altro, una aula didattica (dove precedentemente vi era il palcoscenico) e un ufficio collegato alla biblioteca (ovvero la stanza dove oggi è collocato il dipinto). Con questi lavori di ristrutturazione si è così eliminata l'impostazione architettonica che contraddistinse la sala nei secoli passati.

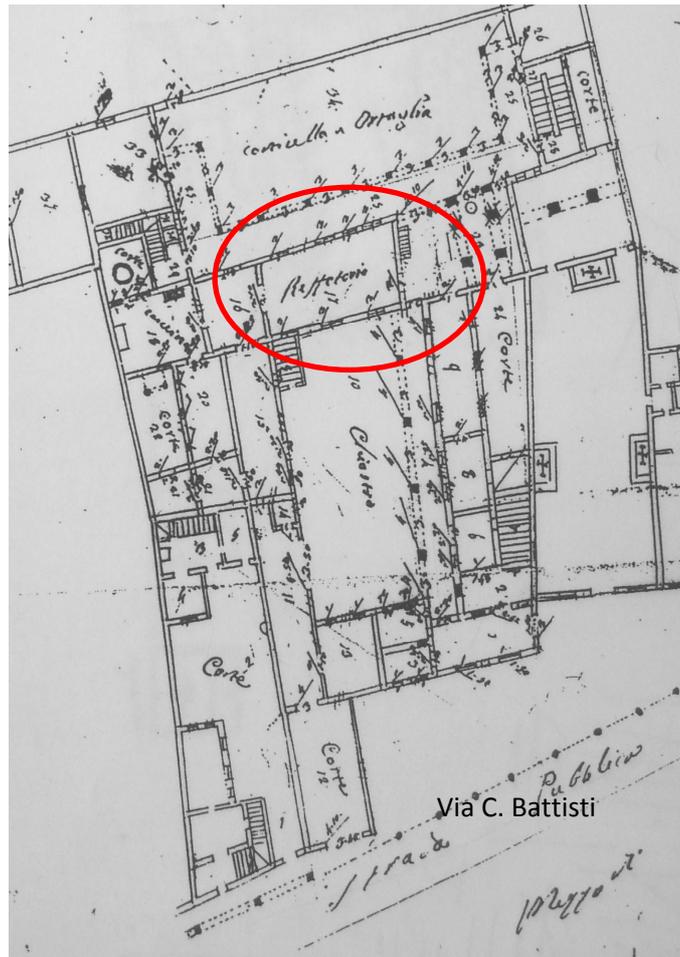


fig. 1.5 Rilievo eseguito nel 1827 dall'ingegnere G.M. Pivetta. In rosso è segnalato il refettorio

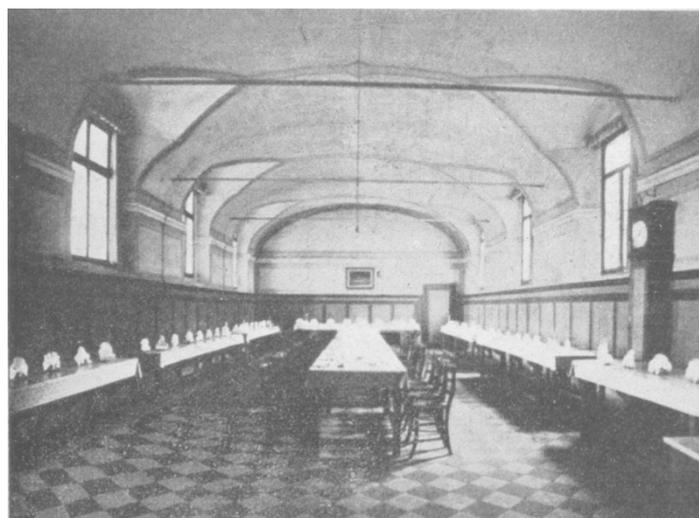


fig. 1.6 Fotografia (priva di data) del refettorio del complesso di Santa Caterina; presumibilmente testimonia la situazione tra fine '800 e inizio '900. La lunetta sullo sfondo è quella che presenta il dipinto.

1.4 Informazioni ricavabili sul dipinto dai documenti di archivio

Dopo essere venuti a conoscenza della storia del complesso ci si è concentrati sulla ricerca di documenti dell'epoca coeva al dipinto (inizialmente si è stimata la data di esecuzione del dipinto tra la metà del 1500 e la fine del 1700). Per fare questo si è utilizzato l'Archivio di Stato di Padova e in esso si è tentato di rintracciare la data di esecuzione o l'autore del dipinto. Nell'archivio sono conservati i documenti civili del comune di Padova a partire dai primi secoli dello scorso millennio fino all'inizio del XIX secolo. In esso sono contenuti anche fondi privati di interesse storico, estimi e soprattutto incartamenti dei vari ordini religiosi che vennero soppressi con la conquista napoleonica del nord Italia. Tra di essi vi è anche il fondo del convento di Santa Caterina. Si tratta di 115 tomi accompagnati da un indice che ne individua in modo generico il contenuto e l'intervallo temporale degli scritti in essi raccolti. Si scopre scorrendo l'indice dei tomi del fondo di S. Caterina ci si rende conto che i documenti possono essere divisi in tre grandi categorie: il primo vede l'insieme delle eredità lasciate alle monache, il secondo le cause legali che esse hanno dovuto affrontare (anche a causa di queste eredità) e i libri di *scosso e speso* o di *dare e avere*^[6] cioè i registri contabili. Vi è poi una piccola parte nella quale si potrebbero raccogliere tutte le scritture più o meno private che le monache intrattenevano con i parrocchiani, con il vescovado e con chi lavorava nei loro possedimenti.

A questo punto si è obbligati fin da subito a dire che non si è riscontrata nessuna notizia diretta né sulla data di esecuzione del dipinto, né sul suo autore; in altre parole non si menziona mai l'intervento di decorazione del refettorio ad opera di un pittore. Si sono però avute interessanti notizie su quello che era il "contorno" dell'epoca, in altre parole il contesto nel quale il dipinto ha preso forma.

Iniziamo dal principio, cioè dall'edificazione del monastero. Si è detto che il complesso è portato a compimento attorno al 1627. Nel tomo numero 11 del fondo vi è la cartella che contiene la documentazione relativa alle spese sostenute dell'ordine per pagare le maestranze che lavoravano al convento. Si tratta di ricevute nelle quali il capomastro ha annotato tutti gli interventi svolti per "*alzar muri*" o le spese per comprare "*mastelli de calsina*" o "*de sabion*" (secchi di calce o sabbia)^[7]. Le figure che operavano in questo periodo nel cantiere del convento sono registrati come *murari* o *marangoni* cioè semplici muratori o carpentieri. Le spese per erigere il monastero erano sostenute dalle religiose soprattutto grazie alle elemosine e ai lasciti testamentari. Fino alla metà del '600 vi è un continuo susseguirsi di testamenti a favore delle madri, e vanno da

semplici offerte di denaro in cambio di messe celebrate in date ricorrenti e prefissate, arrivando fino alla donazione di *livelli* (abitazioni) dai quali si poteva richiedere l'affitto mensilmente ai residenti^[8]. Le monache perciò iniziano a redigere i primi registri dello *scosso e speso* cioè il bilancio di quello che spendevano per il mantenimento delle case in affitto e quanto riscuotevano dagli inquilini. In questi piccoli registri sono presenti le ricevute degli artigiani che venivano chiamati per eseguire opere di manutenzione nei livelli. Vi è ad esempio il *faber* che viene ripagato per una *chiave con seradura* (chiave con serratura)^[9]. Neppure in questi registri appare un pittore pagato per eseguire un dipinto. Si è pensato anche che il dipinto non sia stato pagato direttamente dalle monache ma che la sua esecuzione sia stata un dono rilasciato o in vita o attraverso un testamento alla confraternita. Purtroppo neanche in questo caso non si trovano indicazioni in tal senso. C'era anche una possibilità (rivelatasi ancora una volta vana) che il pittore del dipinto comparisse in qualche causa poiché fosse stato il testimone, mentre stava dipingendo nel complesso, di un litigio o di un fatto che necessitasse della sua deposizione alla giustizia. Le cause in effetti sono ampiamente rappresentate nel fondo di S. Caterina. Si tratta in quasi tutti i casi di cause legate ai testamenti e di eredi "diseredati" dal defunto il quale a loro ha preferito le monache; oppure di parenti lontani che, venuti a sapere di una possibile somma di denaro potenzialmente spettante loro, tentano di sottrarla alle Agostiniane. Nella seconda metà del XVII secolo, quando l'impulso finanziario privato va scemando a causa della morte di quelli che erano stati i fautori della nascita del convento (esponenti delle famiglie Zabarella, Orologio, Speroni, Camposampiero)^[10], le monache dispongono comunque di una quantità rilevante di abitazioni e soprattutto tenute di campagna (Brentelle, Tremignon, Pianiga)^[11]. Per tutto il '700 però si nota una mancanza dello slancio espansivo iniziale fino ad arrivare alla fine del secolo nel quale si riscontrano le suppliche delle madri per avere dal vescovo un aiuto economico^[12]. Alla fine, quindi, si può pensare che se il dipinto è stato eseguito nell'arco di tempo 1627-1800 è molto probabile che il monastero potesse permetterselo solo nel secolo XVII.

CAPITOLO 2

Materiali e metodi dei dipinti murali

2.1 Definizione di dipinto murale

Il dipinto murale ha nelle parole che lo compongono la sua stessa definizione; si tratta di un dipinto, perciò un insieme di forme realistiche o astratte campite con diversi pigmenti, e murale poichè tale dipinto è applicato ad una superficie in muratura, in materiale lapideo o direttamente sulla nuda roccia. Per l'argomento trattato in questo lavoro ci si riferirà con dipinti murali semplicemente a quelle opere eseguite su supporto in muratura (sia essa composta da laterizi o da materiale lapideo).

Una considerazione interessante che nasce dall'unione dei termini "dipinto" e "murale" sta nella intrinseca correlazione tra la stesura pittorica e l'architettura nella quale essa deve inserirsi. Da sempre la pittura murale ha dovuto convivere con l'organizzazione architettonica degli ambienti sui quali doveva essere applicata; in certi casi le soluzioni trovate dagli artisti hanno contribuito ad aumentarne la loro fama. Lo spazio compositivo di una pittura eseguita su di una superficie muraria ha come limiti quelli della muratura stessa. Limite che quindi corrisponde o dovrebbe corrispondere alla cornice dell'opera. Molto spesso però è stata la pittura a modificare l'impatto architettonico degli ambienti attuando la cosiddetta finzione prospettica. Tale illusione, messa in atto sin dall'arte romana dal I sec. a.C. al I sec. d.C. e ripresa poi dall'umanesimo figurativo che prende il via nel XV sec. d.C., consente di creare nello spettatore l'illusione di ambienti fittizi ed in un certo senso di adeguare la rappresentazione al suo punto di vista. La prospettiva ebbe perciò nei dipinti murali un importante stimolo per il suo sviluppo poichè permetteva di organizzare su grandi dimensioni un piano di realtà parallela ma dialogante partendo semplicemente da una piana superficie in muratura. Nei paragrafi seguenti si vedrà come si compone il lavoro per eseguire un dipinto sulle murature e si noterà come l'accezione di "dipinto murale" si arricchirà di termini che andranno a connotare in maniera più dettagliata le sue caratteristiche.

2.2 L'intonaco^[13]

L'intonaco è la superficie che viene predisposta per eseguire la stesura del colore. Rappresenta la base da dipingere sulla quale il dipinto si manifesta ma al contempo è il materiale che ancora la produzione artistica alla muratura. Dal punto di vista materiale

si compone a sua volta in legante e carica come le normali malte ma da essa differisce per l'impiego estetico più che strutturale nella architettura.

2.2.1 Il legante: la calce calcica^[14]

La calce costituisce il maggior componente nell'esecuzione delle pitture murali. Essa è presente nell'apprestamento della malta di allettamento tra i laterizi (o materiale lapideo) che costituiscono la muratura, nella preparazione del dipinto ovvero negli intonaci che venivano applicati prima della stesura pittorica ed infine l'utilizzo della calce interviene talvolta nella stesura della pellicola pittorica con funzione di legante. Ma prima di vedere nel dettaglio come essa venisse impiegata vediamo come si articola la sua produzione e quali siano le sue caratteristiche.

2.2.2 Produzione

La produzione della calce non ha subito sostanziali mutamenti nel corso dei secoli. E' chiaro che con l'avvento della rivoluzione industriale anche questo settore ha potuto disporre di attrezzature e strumentazioni in grado di aumentare la quantità di prodotto e di controllare maggiormente i vari passaggi del ciclo produttivo.

Il primo passo consiste nell'estrazione della materia prima. In questo caso si tratta di rocce cavate o ciottoli di fiume che contengono una rilevante quantità di carbonato di calcio (CaCO_3). Perciò si utilizzavano calcari o più raramente il marmi (spesso prelevato da precedenti costruzioni come si fece ampiamente nell'alto medioevo).

Si passa poi alla cottura del carbonato di calcio. Il calcare si dissocia sotto l'azione del calore e produce ossido di calcio CaO noto anche come calce viva:

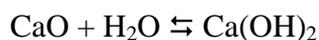


La reazione per poter avvenire necessita di circa 397 Kcal per ogni Kg di calcare. Con la liberazione di anidride carbonica (CO_2) si ha una perdita del 44% in massa rispetto alla calcite. La porosità del carbonato facilita la liberazione dell'anidride carbonica e permette una più completa trasformazione in ossido di calcio del carbonato; viceversa una bassa porosità impedisce l'allontanamento di CO_2 dalla roccia e blocca la reazione di decarbonatazione. Un discorso analogo può essere fatto per la dimensione dei frammenti di pietra da cuocere nel forno, maggiore è la loro dimensione e più difficile risulta la liberazione della anidride carbonica specie proveniente dalla loro parte interna.

Infine anche il calore ha un ruolo importante nel risultato finale. Solitamente i forni storici per la cottura dei calcari non superavano gli 850-900 °C. Questo perchè, se si aumenta la temperatura fino ai 1100 °C (cosa che avviene spesso per le calce moderne) si ha la formazione di grossi cristalli di ossido di calcio i quali sarebbero stati difficilmente in grado di reagire completamente nella successiva fase di spegnimento con acqua.

Questa prima reazione viene fatta in forni da calce che possono essere continui o intermittenti. La calce, prima dell'avvento della industrializzazione nel settore, veniva prodotta con forni intermittenti. Tale tipologia di forni è costituita da una camera a tino costruita con blocchi di calcare a secco. Il calcare da cuocere è disposto nella parte superiore in modo da formare una volta sopra la quale lo si ammassa e sotto la quale viene fatto ardere il fuoco. La cottura può durare da 20 ore fino ad alcuni giorni a seconda delle caratteristiche delle pietre da trasformare in calce.

La calce viva che abbiamo visto formarsi dalla cottura del carbonato di calcio si presenta sottoforma di zolle o di polvere biancastra. Per ottenere la calce spenta è necessario eseguire lo spegnimento (o estinzione) dell'ossido di calcio. Lo spegnimento avviene mescolando calce viva ed acqua in rapporto stechiometrico di circa 3 a 1, secondo la seguente reazione:

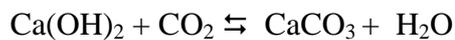


Tale reazione è esotermica e perciò produce un rilascio di energia termica pari a 278 Kcal per Kg di CaO; durante lo spegnimento la calce può raggiungere facilmente la temperatura di 300 °C. Come detto la quantità d'acqua dovrebbe essere di circa il 33 % rispetto alla calce viva ma nella pratica tale rapporto deve essere portato fino al 50% poichè l'innalzamento della temperatura provoca una evaporazione dell'acqua ancor prima che essa reagisca con l'ossido di calcio. Inoltre è necessario che un sottile film d'acqua rimanga a contatto con le molecole di idrossido di calcio in modo tale da mantenere quest'ultimo al riparo dalla carbonatazione.

A questo punto della lavorazione si ottiene quella che viene detta calce spenta o idrata in polvere cioè priva di acqua libera; spesso però si utilizzava, e lo si fa ancor oggi, calce idrata in pasta oppure il grassello. Nel primo caso si tratta di una calce nella quale vi è una ridotta ma significativa quantità di acqua libera ottenuta tramite l'aggiunta un eccesso di acqua durante la fase di spegnimento. Il grassello allo stesso modo contiene il

35-45% di acqua libera. Dopo lo spegnimento si manteneva la calce spenta a stagionare (soprattutto il grassello) per un periodo che poteva variare da 6 mesi fino a 3 anni, al fine di avere la certezza che tutti i cristalli di ossido di calcio si fossero idratati divenendo idrossido di calcio sottoforma di cristalli di portlandite micrometrici. Questi piccoli minerali hanno un abito lamellare che conferisce al materiale le sue proprietà plastiche simili a quelle delle argille.

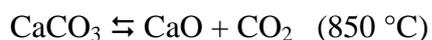
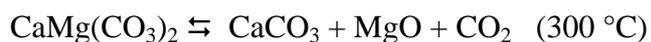
Fin qui abbiamo visto per sommi capi come veniva prodotta la calce. L'utilizzo della stessa prevede svariati impieghi ma la finalità che viene demandata alla calce è quella sostanzialmente di legante per gli intonaci e le malte, e questo avviene grazie alla carbonatazione di tale materiale a contatto con l'anidride carbonica dell'aria:



La reazione avviene lentamente a causa della bassa concentrazione di CO_2 in aria. Si ottiene così nuovamente la calcite (CaCO_3) chiudendo il ciclo. La carbonatazione dell'idrossido di calcio genera un forte sviluppo di calore, rilasciato però in un lungo arco di tempo; al contempo si ha un aumento del volume pari a circa l'11% il quale va a chiudere la porosità superficiale e a rallentare di conseguenza la carbonatazione in profondità. Non è raro perciò rintracciare negli intonaci la presenza di idrossido di calcio non ancora carbonatato a distanza di diversi anni dalla sua stesura. La presa sulla muratura è garantita dalla eliminazione dell'acqua che diminuisce la plasticità e deformabilità del materiale, rendendolo solido e rigido grazie al lavoro sinergico tra i neoformati di calcite e gli inerti come si vedrà in seguito.

2.2.3 La calce magnesiaca^[15]

La calce descritta nel paragrafo precedente è quella nota come calce calcica aerea così chiamate poichè ottenute da carbonati costituiti da calcite e per la loro proprietà di carbonatare solo a contatto con l'aria. Tuttavia nel corso dei secoli passati si produsse e utilizzò ampiamente la calce magnesiaca. Questo tipo di calce prevede come materie prime rocce ricche in dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, un minerale costituente le rocce dolomitiche. Il processo di produzione è del tutto simile a quello descritto pocanzi con qualche differenza. In primo luogo la cottura della roccia vede lo sviluppo di due reazioni:



Si ottiene perciò inizialmente l'ossido di magnesio e poi successivamente, ad una temperatura di 850 °C l'ossido di calcio. Nella cinetica della prima reazione sembra giocare un ruolo fondamentale anche l'acqua presente nell'atmosfera del forno. Infatti secondo alcuni studi, il vapor d'acqua facilita la perdita di anidride carbonica velocizzando la formazione di ossido di magnesio sottoforma di cristalli submicrometrici. Ciò favorisce lo spegnimento della calce e la sua idratazione.

Nel grassello ottenuto dallo spegnimento di una calce magnesiaca viva è spesso presente, oltre ad idrossido di calcio e ad idrossido di magnesio, anche ossido di magnesio (periclasio) poichè esso ha una solubilità in acqua molto inferiore rispetto a quella dell'ossido di calcio. L'abito cristallino fibroso accigliato della brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ rispetto a quello lamellare della portlandite, rende il grassello magnesiaco meno plastico rispetto a quello calcitico.

Durante la stesura e la carbonatazione si verificano le differenze più rilevanti rispetto alle calce calciche. La brucite è poco solubile in acqua perciò tende a rimanere allo stato di deposito nell'intonaco senza mai carbonatare. Tuttavia la magnesite (MgCO_3) che riesce a formarsi a contatto con l'aria necessita di minori concentrazioni di CO_2 rispetto alla calcite e perciò avanza più velocemente della carbonatazione del calcio. Inoltre i cristalli di magnesite nucleano sulle superfici di quelli di brucite che non passano in soluzione. Si ha quindi un effetto sia di legante sia di inerte da parte dei composti del magnesio nel breve termine, in parallelo alla più lenta, ma alla lunga più consistente, presa della calcite.

2.2.4 Le cariche e il confezionamento delle malte per intonaco.

Si definiscono cariche i prodotti naturali o artificiali di grana sufficientemente fine che hanno la funzione di costituire lo scheletro rigido degli intonaci a base di calce. Alcune sono inerti mentre altre possono reagire lentamente con la calce. La sabbia (assieme alla polvere di mattone e a quella di marmo) è l'inerte più usato nella preparazione degli intonaci nei dipinti murali. La sabbia deve essere silicea di fiume o di cava, e mai sabbia marina poichè i sali in essa presenti potrebbero compromettere la durabilità dell'intonaco stesso. I grani dovrebbero essere quanto più ruvidi e irregolari possibili in

modo da aumentare l'attrito fra di essi e, di conseguenza, la resistenza della malta dopo la presa.

La granulometria e la quantità delle cariche è molto importante perchè è da questa che dipende la quantità di vuoti. Se la granulometria degli inerti è uniforme si avrà una porosità elevata; se invece la carica è composta da granuli di diametro variabile e distribuito la porosità sarà bassa. Le proporzioni tra legante (calce aerea) e inerte variano in funzione del tipo di opera a cui la malta o l'intonaco sono destinati: in genere la quantità di calce (o grassello) da utilizzare deve essere sufficiente a riempire i pori tra i granuli di aggregato. Solitamente nella realizzazione degli intonaci per i dipinti gli intonaci contengono una parte di grassello e due o tre parti di carica a seconda dell'utilizzo come arriccio o intonachino.

2.3 I pigmenti^[16] ^[17]

In questo paragrafo ci si soffermerà sulla descrizione dei pigmenti più impiegati nella realizzazione dei dipinti murali tra il XVI e il XVIII secolo poichè è proprio con questi materiali che il pittore del dipinto nel monastero di santa Caterina può essere venuto in contatto nel corso dell'esecuzione dell'opera. Si tratta per la maggior parte di pigmenti naturali minerali o di pigmenti artificiali ottenuti da semplici operazioni di trasformazione.

Si sono suddivisi tali pigmenti in base alle loro colorazioni. Non sono presenti qui tutti i pigmenti di origine organica (coloranti) che difficilmente resistono al contatto con la calce e quelli di origine "chimica" che apparvero dall'inizio del XVIII secolo, i quali però hanno nella quasi totalità una scarsissima resistenza nei dipinti murali. E' presentata quindi solo la ristretta categoria dei pigmenti che presentano una sufficiente resistenza se impiegati su pitture murali e nella fattispecie nella tecnica dell'affresco; nel complesso del lavoro delle indagini e delle discussioni si sono presi sempre in considerazione anche i pigmenti omissi da questa lista perchè troppo recenti per essere stati impiegati dall'autore, anche per individuare eventuali tracce di rifacimenti in epoca moderna.

2.3.1 Bianchi

Bianco sangiovanni

Periodo di utilizzo: dal XIV secolo a oggi

Formula chimica: CaCO_3

E' un pigmento di origine inorganica: si tratta di carbonato di calcio sintetico. Secondo quanto riporta Cennino Cennini nel suo "*Libro dell'arte*" questo pigmento si ottiene dalla calce spenta seccata e ridotta in polvere; essa viene immersa nell'acqua per otto giorni e poi ridotta in piccoli pani che si fanno asciugare al sole. Successivamente viene macinata finemente. La sua origine è medievale ed è tuttora considerato il bianco per eccellenza nella pittura ad affresco.

Bianco di calce

Periodo di utilizzo: dalla preistoria a oggi

Formula chimica: Ca(OH)_2

E' un pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica. E' idrossido di calcio che per carbonatazione si trasforma in carbonato di calcio come si è visto in precedenza. Viene utilizzato prevalentemente nella preparazione della pittura a tempera e per ciò che riguarda l'affresco nella preparazione dell'intonaco, anche se spesso viene utilizzato per le campiture bianche.

Bianco d'ossa

Periodo di utilizzo: dal medioevo al XVI secolo

Formula chimica: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$

Questo pigmento di origine sia organica che inorganica, minerale e sintetica, era conosciuto dai romani ed ampiamente usato durante il medioevo è composto dall'85% di fosfato di calcio e dal 15% di carbonato di calcio in peso. Si ottiene calcinando ossa (costituite da idrossiapatite) in presenza d'aria e miscelando polvere di marmo. Si utilizza sia nella tempera che nell'affresco.

2.3.2 Rossi

Terre rosse

Periodo di utilizzo: dalla preistoria a oggi

Formula chimica: Fe_2O_3 (+ Si e Al dai minerali delle argille)

E' fondamentalmente costituita da ossido di ferro (ematite) mescolato a minerali argillosi e altre impurità che variano a seconda della provenienza. Ha un ottimo potere

coprente e può essere usata con tutte le tecniche: affresco, tempera, encausto ed olio. Vengono suddivise a seconda della loro provenienza (Terra rossa di Venezia, rosso di Pozzuoli ecc.).

Rosso di Marte

Periodo di utilizzo: dall'età classica a oggi

Formula chimica: Fe_2O_3

E' il corrispettivo artificiale della terra rossa. E' un composto di ossido di ferro che si ottiene dalla parziale calcinazione del giallo di Marte. Ha un ottimo potere coprente e si può utilizzare nell'affresco, nella tempera, nell'encausto e nell'olio.

Cinabrese

Periodo di utilizzo: dal medioevo a oggi

Formula chimica: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$

Questo pigmento come appare dalla descrizione del Cennino Cennini era fatto mescolando due parti di terra rossa con una di bianco di San Giovanni. E' una composizione di ossido di ferro più carbonato di calcio. Ha un discreto potere coprente. Il Cennini consiglia il cinabrese per dipingere ad affresco gli incarnati, si può utilizzare anche nella tempera.

2.3.3 Bruni e Aranciati

Terra di Siena

Periodo di utilizzo: dall'età classica a oggi

Formula chimica: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (45-70%) + MnO_2 (1%) + $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

E' un pigmento di origine inorganica, minerale e naturale. Si tratta di un composto di ossidi di ferro al 60% in peso più ossido di manganese e altri minerali in percentuali variabili. Questa terra era già nota ai tempi degli egizi e dei romani, proviene dalla provincia di Siena, ma si trova allo stato naturale anche nella provincia di Roma e in Germania. Il processo di fabbricazione è semplice, consiste nella estrazione della terra e nella sua successiva frantumazione ed asciugatura. Esiste anche la terra di Siena bruciata la quale veniva prodotta calcinando quella naturale; in questo passaggio

l'idrossido di ferro rilascia acqua divenendo ossido di ferro e donando una colorazione più scura alla terra.

Terra d'ombra

Periodo di utilizzo: dalla preistoria a oggi

Formula chimica: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (20-48%) + MnO_2 (7-20%) + $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Conosciuta fin dall'epoca preistorica, questa terra si trova allo stato naturale in molte zone d'Europa e del mediterraneo. La polvere presenta grani piccoli e opachi, per la sua tonalità può essere classificata anche tra i bruni. E' un pigmento di origine inorganica, minerale e naturale. Se calcinata diventa terra d'ombra bruciata. Ha un ottimo potere coprente e si può utilizzare con tutte le tecniche : affresco, tempera, olio, encausto.

2.3.4 Gialli

Giallo di Marte

Periodo di utilizzo: dal XVII al XVIII secolo

Formula chimica: $\text{FeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

E' un pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica, si ricava dalla precipitazione di un sale solubile di ferro e di un sale di allume con una sostanza alcalina che viene successivamente lavato e asciugato accuratamente. Trovò largo impiego . Ha un ottimo potere coprente e diviene solubile in acido cloridrico concentrato, calcinato diventa prima arancio e poi rosso. Può essere impiegato nelle tecniche ad affresco, tempera, encausto ed olio.

Giallo di Napoli

Periodo di utilizzo: dall'età classica al XVIII secolo

Formula chimica: $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

E' un pigmento di origine inorganica (minerale e sintetica). Era conosciuto fin dall'epoca classica; presenta varie tonalità che variano dal giallo limone, all'aranciato. Si altera con colori a base di zolfo e ferro e in acidi. Veniva prodotto sinteticamente attraverso tre ricette principali, le quali davano come risultato diverse tonalità e morfologia ai grani del pigmento.

Terra gialla (ocra)

Periodo di utilizzo: dalla preistoria ad oggi

Formula chimica: $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (limonite) + Al, Si, Fe (dai minerali delle argille)

E' un pigmento di origine inorganica e minerale, si tratta di una terra naturale, che viene macinata, lavata ed asciugata. Può variare tonalità a seconda dei luoghi di provenienza. Le polveri chiare sono più fini delle scure. Calcinandola si ottiene un pigmento rosso. E' solubile in acidi a caldo e ha un buon potere coprente.

2.3.5 Azzurri e blu

Azzurrite

Periodo di utilizzo: dall'età classica al XIX secolo

Formula chimica: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

E' un pigmento minerale naturale conosciuto dal tempo degli Egizi. Trovò largo impiego solo dal medioevo mentre venne lentamente abbandonato già a partire dal XVI secolo a causa dell'invasione dell'Ungheria (fonte principale di questo minerale) da parte dell'Impero ottomano. Si tratta di carbonato basico di rame dalla tonalità variabile da blu oltremare a blu verdastro a causa della progressiva alterazione in malachite. E' solubile in acidi.

Blu di smalto (smaltino)

Periodo di utilizzo: dall'età classica al XIX secolo

Formula chimica: vetro con colorazione al cobalto.

E' un pigmento di origine inorganica, era già noto al tempo degli Egizi, non come pigmento bensì come vetro. Solo nel rinascimento iniziò ad essere utilizzato come pigmento in sostituzione della più costosa e meno accessibile azzurrite; nel XIX secolo venne definitivamente abbandonato a favore. I centri di produzione erano dislocati in Boemia e a Venezia. Si ottiene dal vetro colorato macinato con acqua. Lo smalto essendo trasparente ha un potere coprente molto scarso.

Blu oltremare naturale

Periodo di utilizzo: dall'antichità fino al XVIII secolo

Formula chimica: $(\text{Na,Ca})_8[(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S})$ (lazurite)

E' un pigmento di origine inorganica molto raro ottenuto da una pietra, il lapislazzuli composta da minerali da silicati e dal minerale lazurite il quale rappresenta la

componente maggiormente pigmentante; storicamente tale pietra veniva estratta dall'attuale Afghanistan e tale regione ne era il giacimento quasi esclusivo. Fu usato fin dai tempi antichi in particolare nel continente asiatico (Medio Oriente, Cina, Persia e Arabia). In Europa era conosciuto dall'epoca romana ma se ne riscontra un impiego diffuso solo a partire dal XIII secolo d.C. Fu sempre un pigmento estremamente costoso a causa della distanza dalle aree di produzione e dei fattori politici che ne impedivano spesso l'arrivo in Europa in maniera sistematica e in cospicue quantità. Il suo impiego venne abbandonato all'inizio del XIX secolo con l'invenzione di altri pigmenti blu ottenuti per via sintetica (soprattutto il blu oltremare artificiale). Il pigmento dal colore solitamente azzurro tendente al viola e può avere tonalità sia chiare che scure. E' facilmente alterabile in acidi a contatto con i quali assume tonalità grigio-blu. Ha un buon potere coprente. Rappresenta il blu più apprezzato nella storia sia dagli artisti sia dai loro committenti più facoltosi.

2.3.6 Verdi

Verde di malachite

Periodo di utilizzo: dall'antichità fino al XVIII secolo

Formula chimica: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

E' un pigmento di origine inorganica e minerale, conosciuto dalle antiche civiltà, Egizi, Greci, Romani e Bizantini. In realtà la malachite si rintraccia raramente in natura senza essere accompagnata dalla presenza di azzurrite e crisocolla (silicato di rame). Si tratta di un carbonato basico di rame ottenuto dalla macinazione della malachite; per ottenere un prodotto più raffinato è necessario purificare il pigmento dagli altri minerali di rame presenti nel composto. Si altera e annerisce per riscaldamento, ed in presenza di alcali, acidi e solfuri. Ha un ottimo potere coprente.

Crisocolla

Periodo di utilizzo: dall'antichità fino al XVIII secolo

Formula chimica: $\text{Cu}_4\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Il pigmento di origine inorganica, è un composto di silicato idrato il quale si trova spesso in associazione con malachite e azzurrite. Viene estratto dalle miniere ed è il risultato dell'alterazione di minerali misti di rame. Viene spesso messo in relazione con

il pigmento “verde di montagna” poichè ne costituisce una parte rilevante assieme ai carbonati di rame.

Terra verde

Periodo di utilizzo: dall'antichità fino ad oggi

Formula chimica: glauconite + celadonite

Questo pigmento di origine inorganica, minerale e naturale. Conosciuto dai Greci e dai Romani e frequentemente utilizzato durante il medioevo ed il rinascimento. E' costituito principalmente da fillosilicati e minerali quali quarzo e feldspato come impurezze. La parte pigmentante verde è costituita dai minerali Glauconite $((K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2)$ e Celadonite $(K(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)[Si_4O_{10}](OH)_2)$ entrambi appartenenti al gruppo delle illiti. E' un verde dalla tinta più spenta rispetto alla malachite e ai composti di rame. Non si altera in alcali e acidi; perciò è ritenuto il più stabile pigmento naturale di colore verde se impiegato per i dipinti murali.

2.3.7 Neri

Nero d'ossa

Periodo di utilizzo: dall'antichità al XIX secolo

Composizione: $C + Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3$

E' un pigmento di origine organica, naturale e animale. Si tratta di un pigmento utilizzato fin dall'antichità. Si ottiene calcinando in assenza di aria frammenti di ossa animali. E' composto in peso all'84% di fosfato di calcio, 6% di carbonato di calcio, 10% di carbone e carbonio amorfo. Ha un discreto potere coprente ed è parzialmente solubile in acidi.

Nero fumo

Periodo di utilizzo: dall'antichità ad oggi

Composizione: C

Questo pigmento di origine organica, naturale e vegetale è ottenuto dalla combustione incompleta di sostanze organiche ricche di carbonio come oli o resine vegetali. E' composto al 99% di carbonio elementare e amorfo più impurità contenenti zolfo. Conosciuto dagli Egizi, fu utilizzato soprattutto nel XV secolo. Viene falsificato con fuliggine e con carbone animale e vegetale.

Nero di vite

Periodo di utilizzo: dall'antichità ad oggi

Composizione: C

Conosciuto fin dai tempi dei Greci, questo pigmento di origine organica, naturale e vegetale, è ottenuto dalla calcinazione delle fecce di vino, da cui risulta un carbone puro con piccole quantità di sali di potassio e sodio. E' una polvere leggerissima che ha un ottimo potere coprente.

2.4 Le tecniche esecutive dei dipinti murali

In questo paragrafo si vedrà come si esegue un dipinto murale e le caratteristiche che questo tipo di operazione artistica poteva avere nel periodo nel quale si eseguì il dipinto del convento di Santa Caterina.

2.4.1 Preparazione del dipinto

Le tecniche pittoriche tradizionali sono caratterizzate da una successione sistematica prestabilita delle operazioni di esecuzione, le quali si traducono in una struttura più o meno chiaramente stratificata. L'evolversi del lavoro per eseguire le pitture murali è stata più volte descritta nei trattati sulle tecniche artistiche e in particolare in quelli di Vitruvio^[18], Cennino Cennini^[19] e Andrea Pozzo^[17], tutti trattati presi in considerazione nella seguente discussione sulle tecniche. Il primo elemento che si rintraccia in questa successione è chiaramente il supporto, ovvero la parete composta da materiale lapideo o da mattoni. Ci si riferisce con questo termine anche all'insieme della muratura e dell'intonaco che può essere già presente ancor prima che l'artista inizi la sua opera. In altre parole, non sempre un pittore si trovava nelle condizioni di avere una semplice muratura in mattoni; molto più spesso egli trovava delle pareti già intonacate e tinteggiate; non sono rari poi i casi nei quali una nuova pittura murale venga eseguita al di sopra di una pittura precedente. In base alle sue competenze e alle condizioni del supporto, l'artista poteva decidere di demolire le stratificazioni di tinteggiature o intonaci per iniziare il suo lavoro dall'originaria muratura della parete.

Successivamente si deve confezionare e stendere un primo strato di intonaco sul supporto. Questo è solitamente (ma non sempre) composto da due strati principali. Si distingue allora generalmente un primo strato grossolano (con una maggiore quantità di carica), la cui funzione principale è di livellare la superficie del muro, creare una

superficie aggrappante per gli strati successivi e talvolta, nel caso degli affreschi, di costituire una riserva di umidità; questo strato è chiamato arriccio. Il secondo strato di intonaco, più fine e con polvere di marmo come carica, è detto intonachino ed è destinato a ricevere il colore. Talvolta l'arriccio e l'intonachino potevano contenere piccoli frammenti di legno o paglia con il fine di rallentare l'asciugatura dell'intonaco. A partire dalla fine del 1200 e l'inizio del 1300 si ebbero due innovazioni tecniche di fondamentale importanza, strettamente legate fra loro: l'uso del disegno preparatorio fatto sull'arriccio, detto "sinopia" e la stesura dell'intonaco "per giornate", cioè coprendo con l'intonaco quella parte della sinopia che il pittore pensava di dipingere in una giornata, ovvero con la malta ancora umida.

Nel 1400 all'uso della sinopia si sostituisce quello del cartone; l'artista abbozzava un primo schizzo della composizione su scala minore, questa veniva trasportata in scala definitiva su una serie di grandi fogli di carta che, incollati assieme, costituivano il "cartone". Poi venivano bucherellati i contorni delle figure e quindi, fissato il cartone sul muro, vi si batteva sopra con un sacchetto pieno di polvere di carbone in modo che la polvere nera lasciasse sull'arriccio il disegno dei contorni. Oltre a questa tecnica detta "spolvero" il disegno poteva essere trasportato dal cartone al muro premendo con una punta metallica o di legno i contorni delle figure che rimanevano impressi nella malta fresca.

2.4.2 La stesura dei pigmenti

Dopo tali operazioni si può procedere alla stesura dei pigmenti sulla superficie. Se essi sono applicati quando l'intonachino è ancora fresco la tecnica viene chiamata a *buon fresco* o a *fresco* e il dipinto prende il nome di affresco. In tal caso l'utilizzo di leganti con i quali stemperare i pigmenti non sarebbe necessario (basta dell'acqua) perchè la presa del colore è assicurata dalla cristallizzazione cioè dalla sua carbonatazione, processo che tende a includere i grani di pigmento nella matrice carbonatica. Tuttavia non è raro e anzi molto diffuso nella storia dell'arte che si impiegasse della calce come legante per la stesura dei pigmenti anche a fresco. Se l'intonachino è già asciugato non è in grado di accogliere i grani pigmentanti poichè si forma una sottile pellicola quasi impermeabile che impedisce l'adesione del colore. Si deve così ricorrere necessariamente ad un legante che può essere ancora una volta la calce oppure una resina o un olio. In tal caso il dipinto murale diventa un dipinto eseguito *a secco*.

2.5 I dipinti murali e gli artisti del XVII secolo a Padova^[21]

Fin qui si è visto come si esegue generalmente un dipinto murale; ci sono però delle differenze e delle preferenze che in determinati periodi storici gli artisti hanno maggiormente messo in pratica. Si parlerà di seguito solo del secolo XVII a Padova poichè, come si vedrà nel capitolo 5, il dipinto risale a quell'epoca.

Nel '600 l'arte del dipinto murale subì dei mutamenti rispetto ai secoli precedenti. In primo luogo essa tende sempre più a far spazio alla pittura su tela; e questo per ragioni culturali oltre che propriamente artistiche. In un primo luogo dalla vicina Venezia che controlla la città di Padova arrivano artisti e idee che prediligono la pittura ad olio su tela o tavola, questo perchè nella città lagunare è praticamente impossibile eseguire un dipinto murale. Si pensi ad esempio alle ormai perdute decorazioni a fresco di Giorgione eseguite sulla facciata del Fondaco dei Turchi a Venezia. La pittura su parete viene accantonata anche perchè non può competere cromaticamente con le pitture ad olio, le quali acquisiscono colorazioni talvolta tenui e talvolta sgargianti grazie all'uso sapiente del pittore delle velature. L'affresco in particolare deve essere eseguito con una certa celerità poichè si deve terminare la stesura del colore prima che l'intonachino si asciughi; questo sottintende che l'artista possieda una pennellata decisa nella quale non possono trovare spazio i raffinati chiaroscuri elaborati o i ripensamenti che invece sono presenti nelle tele. Per questi due motivi, da un lato di cultura dominante (Venezia) e dall'altro lato di "innovazione tecnica", la pittura murale subisce un declino. Non si hanno nel XVII secolo dei cicli pittorici parietali a Padova paragonabili a quelli di Giotto, di Altichiero da Zevio e di Giusto da Menabuoi nel XIV secolo o quelli di Mantegna e Tiziano nel XV secolo. Il dipinto murale però trova nuova linfa nelle abitazioni private (non più nelle chiese quindi), ed in particolare nelle "ville venete" che sorgono numerose nel 1600 a Padova e nel suo territorio, votandosi essenzialmente ad un repertorio pagano. Il dipinto dell'ex Convento di Santa Caterina non si può però certo affiancare con tali produzioni se non altro per una difformità di contenuto e una visibile differenza di qualità esecutiva del pittore. Vi è ancora un'altra nicchia nella quale le pitture murali sopravvivono con una certa tenacia; si tratta degli artisti minori che dipingono piccole opere a carattere sacro collocate lungo i portici della città, nelle lunette tra le case e all'interno di luoghi di culto secondari, nonchè, come in questo caso, nel privato degli edifici monastici. Ma questa pittura cosiddetta "popolare" trae inevitabilmente spunto dalle opere e dai maestri che erano presenti a Padova in quel secolo. Per conoscere tale contesto si possono osservare le tele o le tavole eseguite da

artisti di prim'ordine della città, poichè era con queste tecniche che si esplicavano le scuole nel '600 a Padova. Elencare tutti gli autori noti del periodo sarebbe cosa lunga e complessa. E' utile ricordare tra tutti qualche nome. Al principio del secolo si trova attivo Giambattista Bissoni (1574 - 1636), il quale sembra seguire nelle sue opere le più famose orme di Palma il Giovane. A Bissoni sono attribuiti diversi dipinti tra i quali anche gli affreschi presenti sulla facciata del Monte di Pietà di Padova e il complesso di tele già a Ca' Lando, commissionate al pittore nel 1630. Pietro Damini (1592-1631) fu un altro interprete padovano che eseguì numerose opere nella città, rifacendosi allo stile del Veronese. Vi era poi il Padovanino (Alessandro Varotari, 1588 – 1649) che con le sue opere sembra rifarsi al giovane Tiziano. Questi tre sono da considerarsi i più importanti artisti della città fino al 1630 e come si può capire il loro stile è ancora ancorato al tardo manierismo veneto. Nel 1634 arriva a Padova Luca da Reggio (Luca Ferrari 1605 – 1654) e vi rimane per un decennio; in questo periodo avvia una bottega che proseguirà con due suoi allievi (Francesco Minorello e Giulio Cirello). L'arrivo dell'artista a Padova dall'Emilia porta con sé una concezione innovativa delle forme che ora sono più definite, più levigate e la pittura diventa più delicata e descrittiva. Le sue opere si possono ritrovare nella chiesa di San Tommaso Cantuariense. Per tutta la seconda metà del secolo Padova viene investita dall'arrivo di numerosi artisti emiliani o toscani (Domenico Maria Canuti, Antonio Triva e Pietro Ricchi tra tutti), che introducono in città la nuova linea barocca. Gli artisti strettamente padovani verso la fine del secolo sembrano diminuire, unico di cui si ha ancora una sufficiente quantità di informazioni è Francesco Zanella (1666 – 1706) che chiude il XVII secolo senza apportare profonde modificazioni dettate dalla nuova corrente barocca; sembra quindi farsi carico delle esperienze della ormai tradizionale pittura veneta del secolo che si sta chiudendo.

Con questa panoramica si nota che vi è una cesura stilistica tra prima metà e seconda metà del '600; da un lato opere che si rifanno al tardo manierismo veneziano o veneto, quindi guardano in particolare a Tiziano e Veronese, e dall'altro lato (dopo il 1640) la spinta innovatrice del barocco che giungeva dal centro Italia.

Questo “spartiacque” stilistico sebbene non sia così ben definito potrebbe aiutare la periodizzazione del dipinto di Santa Caterina una volta che se ne ricavano gli elementi formali e stilistici.

Capitolo 3

Metodologie di indagine utilizzate

3.1 Spettrofotometria XRF portatile^[22]

La tecnica XRF (*X-Ray Fluorescence*) consente di individuare gli elementi chimici costitutivi di un campione, grazie all'analisi della radiazione X da esso emessa (la cosiddetta fluorescenza X caratteristica) in seguito ad eccitazione atomica con opportuna energia. L'analisi è non distruttiva giacché non richiede alcun tipo di preparazione del campione e può operare in aria. La radiazione X che incide sul campione ha energia massima di qualche decina di KeV e l'informazione che si ottiene proviene dagli strati più superficiali del campione, cioè da quelli che la radiazione caratteristica rimessa riesce ad attraversare. La radiazione caratteristica emessa dal campione può essere rivelata in funzione della sua lunghezza d'onda (tecnica *Wave Dispersive-XRF*: WD-XRF) o della sua energia (ED-XRF). Nell'analisi *energy dispersive*, la radiazione di fluorescenza emessa dal campione viene rivelata, in funzione dell'energia, da un rivelatore a stato solido che permette di individuare in un'unica misura tutti gli elementi rivelabili presenti nel campione. Per le analisi in dispersione di energia è possibile avere spettrometri portatili come nel caso che sfruttano tubi radiogeni a bassa potenza e rivelatori che non richiedono raffreddamento con azoto liquido, accoppiati con schede multicanale e computer portatili; questo tipo di strumentazione trasportabile è stato impiegato in questo lavoro di tesi. Nel campo dei beni culturali la tecnica XRF è una delle tecniche analitiche più usate proprio perché consente analisi strettamente non distruttive e la costruzione di apparecchi trasportabili in situ. Nelle analisi di opere d'arte si ottengono informazioni riguardanti la composizione superficiale e, ai fini della conservazione e del restauro, la tecnica consente il riconoscimento di eventuali rifacimenti posteriori. Nel caso dei dipinti, la scelta dei punti di indagine viene compiuta considerando la varietà di campiture cromatiche presenti, consentendo anche di ottimizzare la scelta dei punti in cui effettuare eventuali prelievi necessari per l'impiego complementare di altre tecniche, come analisi stratigrafiche o microchimiche.

Quando un atomo del campione è esposto a radiazione incidente di energia opportuna, vi è una certa probabilità che un elettrone solitamente di un orbitale interno, inizialmente in uno stato di energia E_1 sia da esso strappato producendo una lacuna;

questo fenomeno è noto come effetto fotoelettrico. Dopo aver perso un elettrone interno, l'atomo viene a trovarsi in una condizione fuori equilibrio; la lacuna creata viene perciò occupata da un elettrone esterno il quale possiede energia $E_2 > E_1$. La differenza di energia tra l'elettrone dell'orbitale esterno e l'orbitale vacante che esso va a occupare ha energia pari a $E = E_2 - E_1$. Tale energia viene rilasciata dall'elemento sotto forma di fotone con lunghezza d'onda corrispondente ai raggi X (fluorescenza); è da notare che tale effetto è competitivo con l'effetto *Auger*.

La radiazione di fluorescenza emessa da un elemento chimico presenta uno spettro caratteristico con righe a energie note e tabulate, che dipendono dal suo spettro di livelli energetici e che lo rendono in linea di principio riconoscibile da ogni altro elemento. I livelli energetici atomici sono indicati con la notazione tradizionale, associando alle *shell* le lettere *K, L, M...* partendo dalla più interna verso la più esterna. Le righe d'emissione si indicano con la lettera della *shell* verso la quale si compie la transizione. Per distinguere le righe della stessa famiglia si assegnano le lettere dell'alfabeto greco $\alpha, \beta, \gamma...$ in ordine di energia decrescente (es. la riga L_α è la meno energetica tra le righe corrispondenti alle transizioni verso la shell *L*).

3.1.1 Lo strumento impiegato per le indagini



fig. 3.1 Lo strumento XRF portatile impiegato nelle indagini.

La strumentazione utilizzata consiste in un dispositivo Bruker ARTAX trasportabile (fig. 3.1). Nello specifico questo strumento si compone di un generatore di raggi X ad anodo al molibdeno con raffreddamento ad aria e un rivelatore al silicio (SDD) con raffreddamento Peltier avente una risoluzione di circa 150 eV a 5,9 KeV e 10×10^3 cps. Le differenze di potenziale applicate al tubo a raggi X sono state:

50 kV con intensità di corrente 700 μ A e 20 kV a 1500 μ A. In entrambi i casi si sono rilevati facilmente gli elementi più pesanti dell'argon ($Z > 18$), scarsamente quelli tra il silicio e l'argon ($13 < Z < 19$) e per nulla quelli al di sotto del silicio ($Z < 14$). L'area di campionamento del fascio è stata impostata sul valore di 1 mm di diametro utilizzando i collimatori forniti dalla casa produttrice. I picchi registrati sono quelli relativi alle linee

energetiche K_α e K_β eccetto il piombo e il bismuto che, con i parametri sopra indicati, palesano solo le linee energetiche L. Le analisi svolte sono da ritenersi solamente qualitative poiché non si avevano standard di riferimento validi per le misure su intonaco. Nel corso della discussione si presenteranno dei valori di conteggio ottenuti dal software ARTAX dello strumento che si riferiscono ai vari elementi. Tali valori sono gli integrali dei picchi presenti negli spettri per i vari punti e sono da considerare puramente indicativi; si presentano ugualmente per sopperire in parte alla mancanza di dati in qualche modo quantitativi legati a questa campagna di indagini.

Nei vari spettri che si sono analizzati si sono evidenziate delle sovrapposizioni di taluni picchi derivanti da segnali di elementi differenti. Nello specifico si sono rilevate due zone di sovrapposizione che possono falsare i conteggi di elementi nel campione:

1. A energia di circa 7 keV cadono sia le linee K_β del Fe, sia le linee K_α del Co. Una lettura attenta dello spettro e un paragone con i conteggi dei due elementi rintracciati in altri campioni possono dire se il picco a 7 keV indica una reale presenza di cobalto oppure una interferenza creata dal segnale del ferro che solitamente è molto intenso.
2. A energia di circa 10,5keV si concentrano le linee K_α del As e quelle L_α del Pb. Per comprendere se uno dei due o entrambi questi elementi sono presenti nel campione si devono ricercare e stimare le loro linee spettrali a più alta energia.

Gli spettri e le tabelle contenenti i conteggi riportati nel capitolo 4 si riferiscono alle misurazioni dei punti eseguite con 50keV; gli spettri raccolti con energia di 20keV non saranno presentati poiché il contenuto informativo legato agli elementi leggeri non è migliorato in maniera apprezzabile.

3.2 Microscopio Ottico (MO)

La microscopia ottica permette un'analisi operativamente semplice ed economica se confrontata con altre tecniche di microscopia. Il campione non richiede particolari trattamenti per l'osservazione, in quanto ciò che si va ad investigare è semplicemente la risposta dell'oggetto all'interazione con la luce visibile. Le sorgenti luminose e gli altri componenti del microscopio consentono un dispendio di energia esiguo e una sicurezza per l'operatore molto elevata rispetto a quello che si può avere con altre tecniche. Inoltre, la facilità di utilizzo permette un rapido apprendimento da parte di chi si

confronta con questa tecnica per la prima volta. Queste prime caratteristiche messe in risalto possono già far capire come mai la microscopia ottica è utilizzata in tutti i campi scientifici, e perché il microscopio trova spazio in gran parte dei laboratori dediti alla ricerca.

Il microscopio ottico è uno strumento che interpone opportunamente delle lenti di materiale trasparente nel cammino ottico tra l'oggetto da osservare e l'occhio dell'operatore. Con una precisa successione di lenti convergenti e divergenti, si ha la possibilità di ottenere un'immagine ingrandita del campione posto nella traiettoria del fascio luminoso. Le posizioni relative delle lenti possono essere modificate per ottenere una maggiore definizione dell'immagine e, quindi, mettere "a fuoco" il campione. Questa descrizione semplificata è applicabile alla modalità in *luce trasmessa*, nella quale il fascio di luce attraversa il campione analizzato.

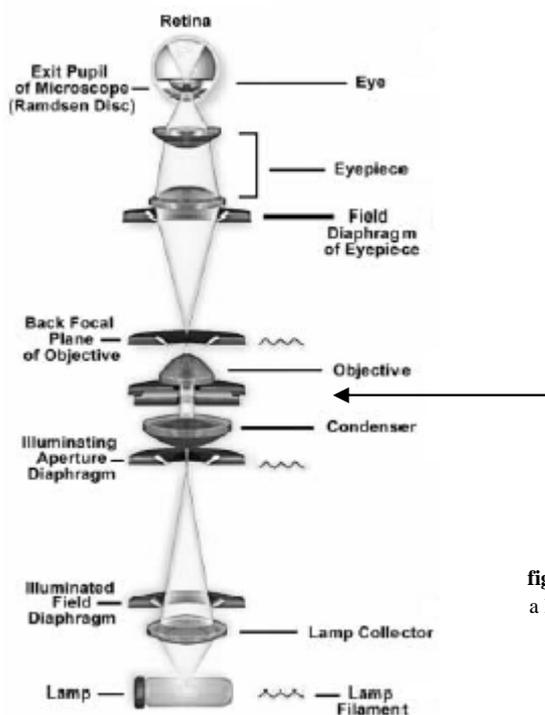


fig. 3.2 Schema semplificato di un sistema microscopico a luce trasmessa. In questo caso il campione viene posto nel punto indicato dalla freccia.

Ipotizzando che il campione non sia trasparente alla luce visibile; è ovvio che il fascio luminoso non potrebbe attraversarlo e, pertanto, non si avrebbe nessuna immagine dell'oggetto in esame. Per questo motivo molti microscopi sono dotati di fonti luminose disposte in modo tale che il campione sia illuminato per ottenerne un'immagine in *luce riflessa*. La fonte di luce consiste in una lampada con filamento in tungsteno che convoglia la luce su un preciso punto del campione con l'ausilio di apposite lenti e specchi; a questo punto la luce che viene riflessa dalla superficie del campione entra

nella serie di lenti viste in precedenza per essere focalizzata e dare un'immagine ingrandita del punto illuminato.

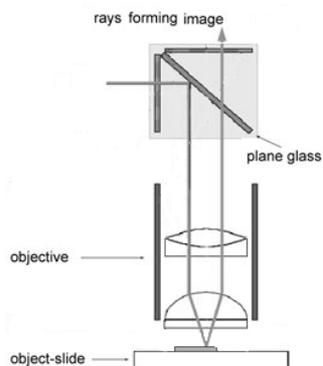


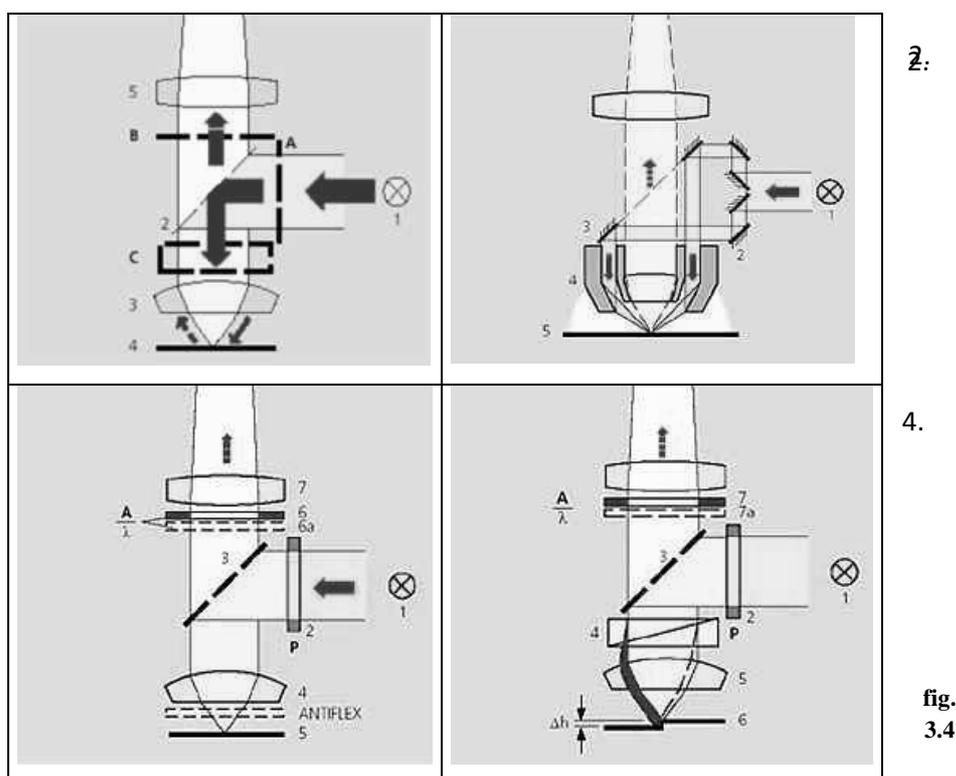
fig. 3.3 Schema del percorso effettuato dal fascio luminoso nella microscopia a luce riflessa.

3.2.1 Lo strumento impiegato per le analisi^[23]

Per le analisi svolte nel presente studio si è utilizzato un microscopio Zeiss Axiotech 100 a luce riflessa dotato di cinque obiettivi con ingrandimenti rispettivamente da 5X, 10X, 20X, 50X e 100X ed un oculare con ingrandimento 10X (ingrandimento complessivo massimo 1000X). Il potere di risoluzione teorico del microscopio permette di distinguere dettagli dell'ordine dei 0,2 micron. Lo strumento è dotato di quattro sistemi ottici di illuminazione diversi:

1. Campo chiaro (**H**): la luce arriva sul campione perpendicolarmente alla superficie del portaoggetti. In questo modo si possono osservare in piena luce le caratteristiche dell'oggetto.
2. *Campo scuro* (**D**): il fascio luminoso è radente rispetto al portaoggetti, quindi è una modalità utile per mettere in evidenza le irregolarità della superficie del campione.
3. Luce polarizzata (**P**): Nel percorso ottico viene inserito un polarizzatore. Questo tipo di illuminazione è particolarmente adatta per superfici con strutture che presentano un comportamento non uniforme durante la riflessione, così è possibile distinguere eventuali cristalli presenti nel vetro, altrimenti difficilmente distinguibili.

4.: Contrasto differenziale di interferenza (**DIC**): Sul percorso della luce vengono interposti due filtri: il filtro polarizzatore prima degli obiettivi ed il filtro analizzatore posto dopo il campione e prima degli oculari. L'oggetto viene così messo in evidenza sfruttandone la birifrangenza. Questa tecnica è utile per studiare la superficie dell'oggetto.



Per questo lavoro di tesi si sono utilizzate solo le prime due modalità (H e D) poiché ritenute le più idonee per osservare le sezioni lucide o i campioni prelevati tal quali.

3.3 Microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM)^[24]

Il microscopio ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) condivide con un normale SEM molte caratteristiche di funzionamento ma permette di eseguire delle analisi su campioni idratati o organici senza pregiudicare pesantemente l'integrità degli stessi. Inoltre è possibile analizzare dei materiali non conduttivi senza doverli precedentemente rivestire di una patina conduttiva, cosa che renderebbe il campione inutilizzabile per altri studi. Con l'ESEM è possibile ottenere delle immagini a video del campione o ottenere analisi semi-quantitative di un punto (*spot*) o di un'area prestabilita.

La sorgente d'illuminazione è costituita da un cannone elettronico che sfrutta l'effetto termoionico di un filamento metallico incandescente. Gli elettroni emessi in tutte le direzioni sono costretti da un campo elettrico generato da un elettrodo di controllo a convergere in un fascio collimato. Un anodo circolare forato al quale viene applicata una tensione positiva variabile da 0 ad alcune decine di kV accelera gli elettroni fino a farli collidere col campione. La dimensione del fascio di elettroni che colpisce il campione raggiunge la decina di nm. Durante il loro cammino gli elettroni vengono deflessi da campi magnetici dovuti alle bobine di scansione in modo da ricoprire una superficie del campione definita come successione di linee parallele ed equidistanti. La raccolta delle radiazioni emesse viene fatta attraverso opportuni rivelatori e presentata su un tubo a raggi catodici (CRT). Esiste una correlazione biunivoca in modo tale che a ogni punto sul campione corrisponda un punto sullo schermo. Quando il fascio di elettroni colpisce il campione avvengono diverse interazioni tra gli elettroni stessi e gli atomi che compongono il materiale.

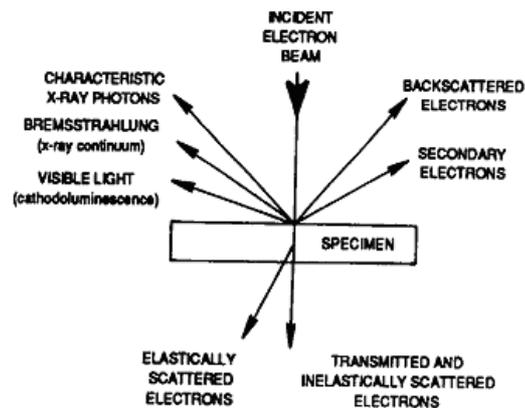
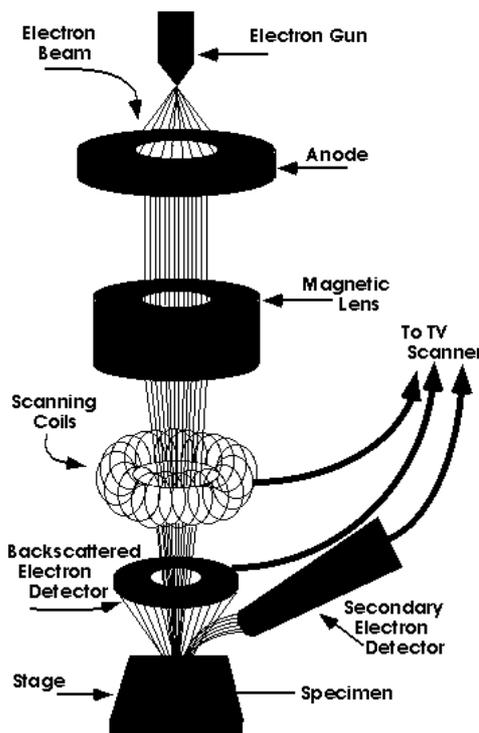


fig. 3.6 I diversi tipi di segnale nell'ESEM

fig. 3.5 Schematizzazione dell'apparato strumentale dell'ESEM

I segnali più interessanti dal punto di vista analitico sono le interazioni che portano alla formazione degli elettroni retrodiffusi, di quelli secondari e all'emissione di raggi X caratteristici:

- Elettroni retrodiffusi o di backscattering (BSE): Il segnale dovuto a questi elettroni è legato a un processo di diffusione elastica. Quando un elettrone impatta contro un atomo viene retrodiffuso con un'energia proporzionale al numero atomico (Z) dell'elemento impattato. Questi elettroni retrodiffusi sono raccolti da un opportuno analizzatore che ne registra l'energia e ciò che si ottiene sullo schermo dell'operatore è l'immagine in scala di grigi dell'oggetto. Più chiaro è un punto sull'immagine più il peso atomico medio in quel punto è elevato.
- Gli elettroni secondari (GSE): L'elettrone incidente colpisce le orbite più esterne dell'atomo producendo l'espulsione di un elettrone debolmente legato mediante trasferimento di energia cinetica dagli elettroni del fascio incidente. L'elettrone espulso chiamato elettrone secondario è caratterizzato da un'energia solitamente minore di 50 eV e può emergere in superficie solo se in prossimità dello strato limite ha ancora un'energia sufficiente per superare la barriera superficiale del materiale (2-6 eV). In pratica sono in grado di emergere solo gli elettroni secondari generati a profondità inferiori a 10 nm. Il segnale dato dagli elettroni secondari è di tipo morfologico di superficie. Anche in questo caso si otterrà un'immagine in scala di grigi sul monitor ma questa volta terrà conto solo della morfologia del campione e non della sua composizione
- Raggi X caratteristici (EDX): Quando un fascio di elettroni con energia sufficiente incide su un solido, gli elettroni incidenti interagiscono con gli elettroni degli stati atomici più profondi degli atomi ionizzando questi ultimi. La vacanza creatasi nei livelli inferiori è istantaneamente occupata da un elettrone di un livello più energetico, con conseguente emissione di un fotone caratteristico di quell'elemento. L'energia emessa dalla caduta dell'elettrone ricade nella banda dei raggi X, i quali vengono registrati da un contatore a dispersione di energia EDS e presentati in uno spettro mostrato a video. Il software correlato all'ESEM provvede a determinare i picchi significativi e a proporre un'analisi semi-quantitativa basandosi sull'intensità relativa tra i picchi stessi.

Fin qui il funzionamento dell'ESEM corrisponde a quello del SEM. Tuttavia il SEM riesce a lavorare solo quando il campione è neutro, ovvero quando sulla superficie non vi siano eccessi di carica. Il contrario avviene molto spesso per campioni non metallici che non riescono a disperdere gli elettroni che li hanno impattati provocando una carica superficiale negativa; ciò costituisce una barriera per il fascio di elettroni. Per ovviare a questo si ricorre alla metallizzazione dei campioni non conduttivi; questa pratica però rende il campione inutilizzabile per nuove analisi. Per ovviare a questo, l'ESEM si avvale di una camera portacampioni nella quale non vi è vuoto assoluto, ma è presente un gas (solitamente vapore d'acqua o altro gas). In tal modo il gas viene continuamente ionizzato dagli elettroni che escono dal campione ed è perciò in grado di neutralizzare la superficie analizzata andando a prendersi in carico gli elettroni che vi stazionano e che impedirebbero una buona misurazione. Con questo accorgimento è possibile conservare il campione per successive analisi con altri strumenti. Per eseguire le osservazioni in microscopia ottica ed ESEM in questo lavoro si sono praticati, con l'ausilio di bisturi, dei microprelievi indicativi e rappresentativi delle colorazioni riscontrate durante la prima campagna di misurazioni con XRF portatile (questi punti di prelievo sono stati indicati con una piccola croce nelle immagini 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4) . Con tali piccoli frammenti di dimensioni non superiori a qualche centinaio di micron, si sono prodotte delle sezioni lucide inglobando i campioni in resina poliestere e lappando il tutto manualmente con carte abrasive al carburo di silicio via via più fini, cioè partendo da quella con grana 240 per arrivare a quella con grana 4000.

3.3.1 Lo strumento impiegato per le analisi

Lo strumento utilizzato per analizzare i campioni è un FEG-ESEM FEI Quanta 200 F, con una risoluzione d'immagine di 20 nm circa. La camera portacampioni sfrutta il vapor d'acqua per la neutralizzazione del campione e permette di lavorare in condizioni di temperatura e pressioni variabili. Il valore limite per la pressione è di circa 10 torr, oltre al quale possono esistere notevoli problemi ad acquisire un'immagine. Il volume investigato dal fascio di elettroni eseguendo le analisi composizionali EDS è di circa $1 \mu\text{m}^3$ mentre l'errore relativo è di circa il 5% rispetto alla misura riportata.

3.4 μ -Raman^[25]

La spettroscopia micro-Raman è una tecnica di analisi locale e non distruttiva mediante cui uno spettro Raman vibrazionale viene registrato su una piccola porzione del

materiale. L'uso di un microscopio ottico consente, infatti, di concentrare l'analisi in una porzione del campione delle dimensioni di pochi micrometri quadri permettendo da una parte l'analisi su campioni ottenuti effettuando micro-campionamenti, dall'altro la caratterizzazione di strutture eterogenee con un'alta risoluzione spaziale. La tecnica è ormai consolidata per la caratterizzazione dei pigmenti sulle pitture in genere. Lo spettro Raman vibrazionale non è altro che una sorta di carta d'identità delle specie molecolari o dei gruppi atomici presenti nella zona irraggiata, attraverso cui è quindi possibile risalire alla composizione chimica. La tecnica è molto sensibile anche a variazioni strutturali/chimiche locali e si presta per questo anche allo studio dei cambiamenti di composizione indotti da un processo di degrado.

Il funzionamento della spettroscopia micro-Raman si basa sull'effetto Raman. In genere un fascio di luce che incide su un campione lo attraversa senza subire modifiche o viene assorbito (a seconda della lunghezza d'onda della luce e della natura del campione). Una piccola parte del fascio incidente (solitamente meno dell'1%) viene diffusa elasticamente, ossia con la medesima frequenza (effetto Rayleigh). Una percentuale di luce ancora minore subisce diffusione anelastica (effetto Raman): viene cioè diffusa con una frequenza più alta o più bassa di quella della sorgente.

Nel particolare, se la radiazione incidente (freccie più chiare in figura 3.2) è sufficientemente energetica, le molecole del materiale passeranno dallo stato fondamentale ad uno stato eccitato non stazionario (linea orizzontale superiore), dal quale tenderà a rilasciare energia per diffusione (freccie più scure) Se energia incidente e diffusa sono uguali si genera una riga di Rayleigh. Se l'energia è minore o maggiore si avranno rispettivamente linee di Stokes o di anti-Stokes. La potenza di queste linee non supera comunque lo 0,0001 % di quella incidente.

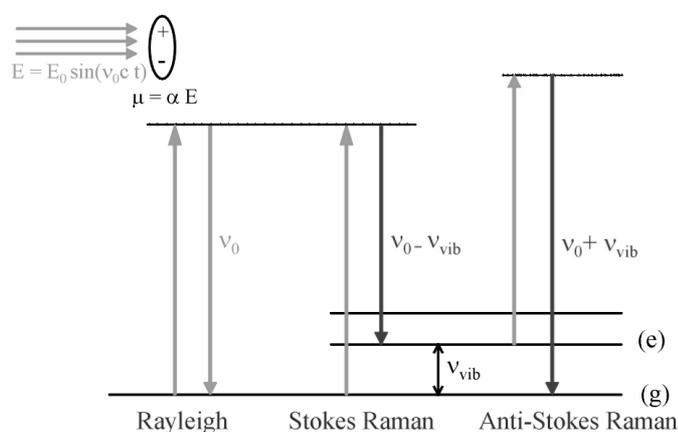


fig. 3.7 Schematizzazione dell'effetto Raman.

3.4.1 Lo strumento impiegato per le analisi

Nel lavoro di tesi è stato utilizzato un μ -Raman confocale della casa produttrice Renishaw. Lo strumento monta una sorgente laser a gas misto He:Ne ed un filtro notch. Il rivelatore è un *CCD camera* con raffreddamento Peltier. I campioni sono stati irraggiati con una lunghezza d'onda di 633 nm e una potenza del fascio di circa 1,8 mW. Il fascio è stato focalizzato utilizzando il microscopio con ingrandimento 50X e area di irraggiamento con diametro di 2 μ m. Il tempo di acquisizione dei dati varia dai 30 ai 90 secondi. Dopo aver acquisito gli spettri, si è proceduto ad eliminarne la linea di base causata dalla fluorescenza attraverso il software *Origin pro 7.0*, al fine di ottenerne una migliore lettura. Per avere degli spettri di riferimento comparabili con quelli raccolti si è ricorsi al database di spettri *RRUFF* del Dipartimento di Geoscienze dell'Università dell'Arizona che comprende gli spettri Raman di numerosi minerali. Con finalità analoghe si sono raccolti anche gli spettri di alcuni pigmenti acquistati per questo lavoro di tesi.

Capitolo 4

Risultati delle analisi

4.1 Misurazioni in situ con XRF portatile prima del restauro

4.1.1 I punti selezionati per le misure

Nel corso del lavoro di tesi si sono eseguite due campagne di misurazione con lo spettrofotometro portatile in situ. La prima aveva lo scopo di ottenere una panoramica dei pigmenti utilizzati dal pittore nelle parti già in luce prima del restauro (i punti campionati sono riportati nelle fig. 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 ed evidenziati da un piccolo cerchio). La seconda campagna è avvenuta invece a conclusione del lavoro di restauro e sarà presentata nel paragrafo 4.3. Per ottenere gli spettri di paragone che verranno presentati in seguito si sono prodotti in laboratorio dei provini di intonaco dipinti con vari pigmenti acquistati per questo lavoro di tesi.

I punti analizzati in questa campagna sono stati scelti perché ritenuti i più rappresentativi dell'intera superficie pittorica. Inizialmente ci si è concentrati nell'individuazione di tonalità tra loro simili in modo tale da creare un gruppo per ogni tipo di colore. Quello che si è ottenuto è una campionatura rappresentativa dei pigmenti visibili nelle parti in luce prima del restauro. Nello specifico si riporta di seguito una tabella con le tipologie di colori e i punti che, almeno a livello visivo, ricadono in queste categorie.

Intonachino	13
Sfondo	6
Giallo	1 22 24 31 34 38 41 46
Rosso	2 40 43 44 45
Rosa	11 15 16 17 16 18 23 25
Bruno	3 4 20 26 27 20 39
Nero/Grigio	12 14 21 35 42 48
Verde	6 19 28 29
Viola	5 32 33 47
Verde scuro	36 37

Tab. 4.1: Tabella riportante la classificazione dei punti analizzati suddivisi per colore in base alle osservazioni eseguite in situ.

Nella tabella mancano i punti campionati dagli intonaci di scialbo; questi ultimi sono oggetto di un parallelo lavoro di ricerca e perciò le loro analisi non saranno qui riportate.

4.1.2 Presentazione dei risultati

Per ogni categoria di colore si sono confrontati gli spettri dei punti di analisi al fine di individuare uno spettro rappresentativo per ogni colore. Questi campioni più rappresentativi saranno riportati di seguito e saranno accompagnati dalla identificazione dei picchi. Il tutto sarà associato alla fotografia del punto campione e a una breve discussione sui dati raccolti per ogni gruppo di colori. Inoltre in tab. 4.2 si riportano i conteggi dei vari punti analizzati.



fig. 4.1



fig. 4.2



fig. 4.3



fig. 4.4

4.1.3 Intonachino

Il punto di analisi 13 corrisponde ad una porzione di dipinto nella quale la pellicola pittorica è assente poiché distaccatasi dall'intonachino. Si è deciso di eseguire una misura in tale regione per osservare quale sia la possibile composizione dell'intonaco di preparazione. Lo spettro ricavato con la tecnica XRF è presentato in fig. 4.6. L'intonaco di preparazione è evidentemente ricco in Ca poiché il carbonato di calcio è la componente principale di tutti i substrati relativi ai dipinti murali. Inoltre si evidenzia un picco piuttosto intenso del Fe, legato probabilmente alla presenza di minerali utilizzati come inerti per la preparazione dell'intonachino; altra ipotesi è che elemento sia stato rilevato perché componente dei pigmenti presenti in quel punto prima del loro distacco. Si riscontrano dei picchi relativi a K, Ti, Mn, Zn e Pb ascrivibili a elementi minoritari dell'intonaco.



fig. 4.5 – Foto relativa al punto di analisi 13.

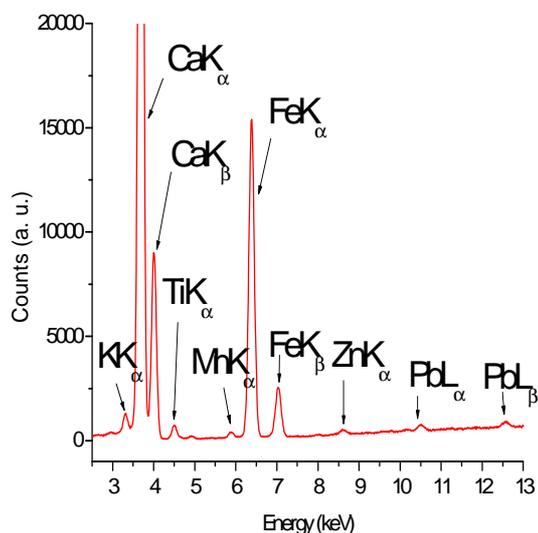


fig. 4.6 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 13.

4.1.4 Sfondo

Questo tipo di pigmento verde/grigio è stato utilizzato in gran parte del dipinto come sfondo retrostante ai personaggi. Il punto di analisi di tale colorazione è il numero 6. Si è notato che il valore di K è più elevato rispetto a quello di gran parte degli altri pigmenti. Per ottenere tale colorazione si potrebbe pensare all'utilizzo di un pigmento a base di carbone vegetale in grado di dare una colorazione scura comunque relativamente calda.



fig. 4.7 – Foto relativa al punto di analisi 6.

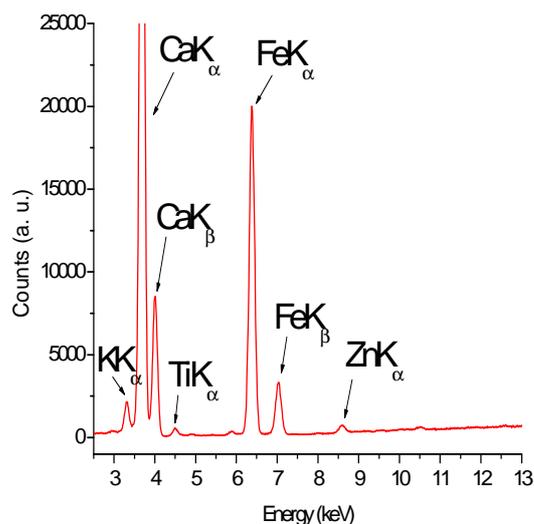


fig. 4.8 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 6.

4.1.5 Giallo

Questo tipo di colore è presente nel dipinto in molte porzioni anche di rilevante estensione. Esso è concentrato in particolar modo nelle vesti dei personaggi, nelle chiome e in alcuni particolari come aureole e decorazioni. Il punto preso come esempio è il numero 1, il suo spettro è visibile in fig. 4.10. I picchi più intensi per quel che riguarda questo tipo di colore sono sempre quelli relativi al calcio; la motivazione di tale preponderanza è dovuta al fatto che il substrato sul quale sono applicati i pigmenti è composto per quasi la sua totalità da CaCO_3 . Inoltre vi è la possibilità che questo composto possa essere stato utilizzato come legante per la stesura della pellicola pittorica (legante a calce). In seconda battuta si può notare come il picco del Fe nei campioni sia più intenso rispetto a quello del campione 13 perciò questo fa presumere che esso sia un componente di rilievo del pigmento giallo. La presenza nel campione 24 di numerosi conteggi relativi al Mn sta nel fatto che il punto di analisi corrisponde ad un ciuffo dell'angelo di destra; qui il pittore ha eseguito la stesura del pigmento giallo sopra a quella del pigmento bruno, che, come si vedrà in seguito, è maggiormente ricco di Mn. Gli elementi come Si, P, S, Cl hanno conteggi molto bassi (negli spettri è molto difficile identificare se vi siano dei loro picchi), sono comunque stati inseriti nella tabella per dare un dato da cui partire per confrontare i valori anche di altri pigmenti e punti di campionamento. Il K presenta valori relativamente elevati nei punti 34 e 38; i due punti corrispondono a porzioni nelle quali il pigmento giallo si sovrappone probabilmente allo "sfondo" del dipinto che contiene maggiori tenori di K, come visto in precedenza.

Si può ipotizzare che tale pigmento possa essere una *terra gialla* o *ocra gialla* ovvero una miscela di argille colorate da limonite ($\text{FeO}(\text{OH})$). I provini contenenti terra di Siena (una varietà di ocra contenente in parte limonite e più impura, perciò più scura) mostrano spettri che si avvicinano molto a quelli individuati nel dipinto murale almeno a livello qualitativo (fig. 4.11); la maggior quantità di Fe e Ti nella terra di Siena può essere dovuta facilmente al fatto che questo pigmento è solo una delle tante ocre esistenti, le quali tra loro hanno composizioni e tenori dei costituenti sensibilmente diversi. L'ocra gialla, come gran parte delle terre, è molto stabile quando applicato con le usuali tecniche per i dipinti murali ed è un pigmento molto impiegato fin dall'antichità. Esiste anche una versione di origine artificiale di tale pigmento ovvero il *giallo di Marte*; la sua invenzione risale al XVII secolo e la sua composizione differisce da quella della terra naturale. Si tratta infatti di $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e presenta tenori più elevati di Al e tenori inferiori di Si rispetto al suo corrispettivo naturale (differenze dovute al processo di preparazione). Con la tecnica XRF utilizzata in situ durante le analisi non è possibile discernere con precisione la natura artificiale o naturale del pigmento giallo rinvenuto nel dipinto, non avendo per di più eseguito prove in laboratorio con giallo di Marte. E' da ritenersi più affidabile l'ipotesi che identifica questo colore con la terra gialla naturale visto il buon *fitting* con lo spettro della terra di Siena, anche se il colore acquistato mostra un picco più elevato del titanio, indice forse dell'aggiunta del produttore di TiO_2 per rendere più brillante la tonalità. Altri pigmenti inorganici di colore giallo hanno alla base elementi come Pb, Sn, Cr, As o Co che negli spettri raccolti in situ non vengono rivelati o sono da ritenersi componenti secondari.



fig. 4.9 – Foto relativa al punto di analisi 1.

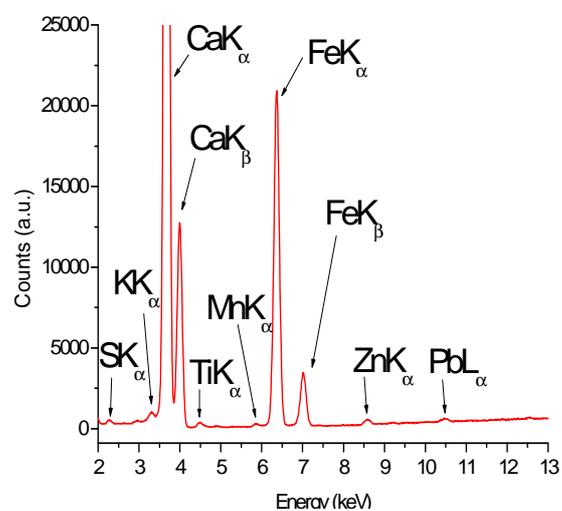


fig. 4.10 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 1.

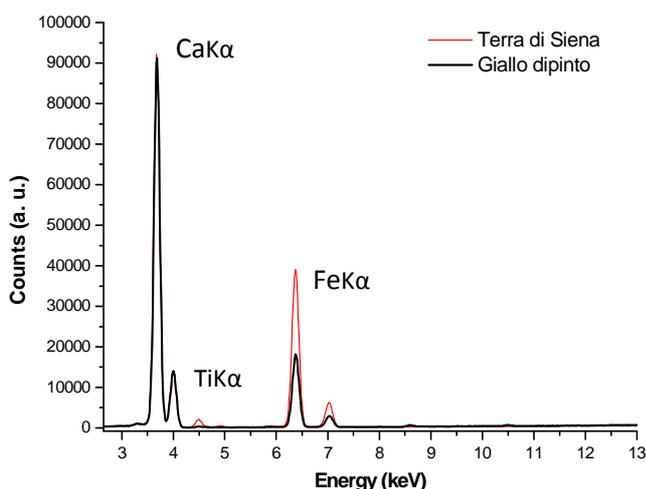


fig. 4.11 – Spettri XRF: punto 1 (linea nera), provino con terra di Siena a fresco (linea rossa).

4.1.6 Rosso

Come nel caso del pigmento giallo, il pigmento rosso è distribuito in tutte le porzioni del dipinto. Si concentra in particolar modo sulle vesti dei personaggi raffigurati. Nei vari punti di analisi non si sono riscontrati elementi diversi da quelli rintracciati già nelle colorazioni gialle. Quel che si osserva è piuttosto un numero elevato di conteggi relativi al Ferro. I punti 43 e 45 presentano picchi del Ferro meno intensi poiché corrispondono a colorazioni rosse più tenui, quasi tendenti al rosa. All'opposto il punto 45, che ad occhio corrisponde a una tonalità più intensa, effettivamente è più ricco di Fe. Da queste premesse si può dedurre che anche nel caso del pigmento rosso la colorazione sia da attribuire alla presenza di Fe.

In questo caso l'attribuzione propende per una generica *terra rossa*, ovvero per un pigmento inorganico naturale o artificiale caratterizzato da una spiccata preponderanza di ematite Fe_2O_3 . Esistono numerose classificazioni di tale famiglia di pigmenti a seconda dell'epoca, della provenienza e della diversa tonalità del colore stesso. Questo tipo di colori sono stati ampiamente utilizzati fin dall'antichità poiché facilmente reperibili ed economicamente vantaggiosi, tanto che rappresentano il pigmento rosso più utilizzato nelle pitture murali. Fin dalle epoche più antiche la terra rossa veniva ottenuta anche dalla calcinazione della terra gialla. Infatti, portando la terra gialla ad una temperatura di 200°C , si sottrae l'acqua alla limonite $\text{FeO}(\text{OH})$ ottenendo l'ematite Fe_2O_3 . Il riconoscimento della differenza tra terra rossa naturale o artificiale non è possibile tramite fluorescenza X. Gli spettri dei campioni preparati con terra rossa di Pozzuoli in laboratorio hanno dimostrato una certa corrispondenza con i pigmenti rossi trovati nel dipinto. In particolare sia nel dipinto sia nei provini si nota un aumento dei conteggi relativi al Fe rispetto al pigmento giallo (fig. 4.14). Altri pigmenti inorganici di colore rosso vedono come componenti essenziali Hg, Pb o As, elementi non rintracciati in maniera rilevante nelle analisi delle colorazioni rosse che si sono eseguite.



fig. 4.12 – Foto relativa al punto di analisi 2.

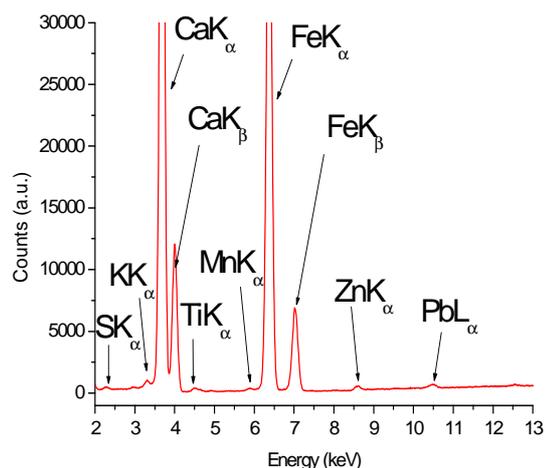


fig. 4.13 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 2.

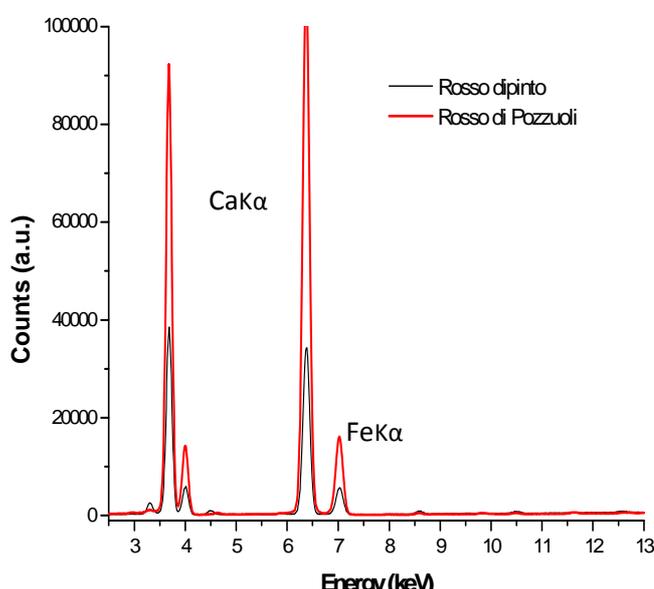


fig. 4.14 – Raffronto tra spettri XRF: punto 35 (linea nera), provino con rosso di Pozzuoli a fresco (linea rossa).

4.1.7 Rosa

In questa categoria sono stati inseriti i colori utilizzati dal pittore per pigmentare le parti dei volti e delle mani dei personaggi. Vi sono molte sfumature diverse di tale colore usate per delineare parti in luce, parti in ombra e contorni (naso, bocca, sopracciglia ecc.). Con le analisi XRF sono stati messi in luce gli stessi elementi visti in precedenza. Unico costituente che sembra aumentare relativamente agli altri pigmenti è il Pb. Anche in questo caso il Fe si presenta comunque come uno dei possibili elementi coloranti del pigmento. I punti 18 e 23 che mostrano tenori minori di Fe sono anche quelli che presentano colorazioni più chiare, quindi una stesura pittorica con un pigmento più diluito. Per ottenere questa tinta è possibile che l'autore abbia unito della terra rossa, che già aveva a disposizione, con un pigmento bianco. Questo pigmento bianco potrebbe essere verosimilmente composto da Ca. Infatti i pigmenti bianchi a base di Ca

sono stati i più diffusi dall'antichità per le pitture murali poiché totalmente affini al substrato; poteva trattarsi di calce, di creta bianca, di polvere di gusci di bivalvi, di bianco di sangiovanni e così via. In effetti negli spettri delle porzioni rosa si nota un aumento dei conteggi relativi al Ca, quasi ad indicare un aumento della sua concentrazione in tale colorazione.

Un altro pigmento bianco utilizzato sin dal periodo romano e caduto in disuso nel XVIII secolo è il bianco di piombo $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Sebbene nei dati raccolti nella campagna di analisi per i pigmenti rosa si sia individuato un aumento di intensità dei picchi del Pb rispetto ad altri colori, il suo segnale si dimostra comunque relativamente debole e non va dimenticato che il bianco di piombo è sconsigliato per le pitture murali in generale e ad affresco in particolare poiché tende ad annerire (situazione non rilevata nel dipinto di santa Caterina). Si può quindi affermare con una certa sicurezza che se è stato impiegato un pigmento bianco inorganico miscelato con una terra rossa questo potrebbe essere un bianco di calce. In tal caso ci sono due ipotesi sul modo di lavorare con tale pigmento rosa. Il pittore potrebbe aver miscelato della calcite CaCO_3 di varia natura in polvere con la terra rossa in fase di stesura ad affresco; oppure potrebbe aver usato della calce spenta $\text{Ca}(\text{OH})_2$ come medium per diluire il pigmento rosso e al contempo come legante per una stesura a secco.

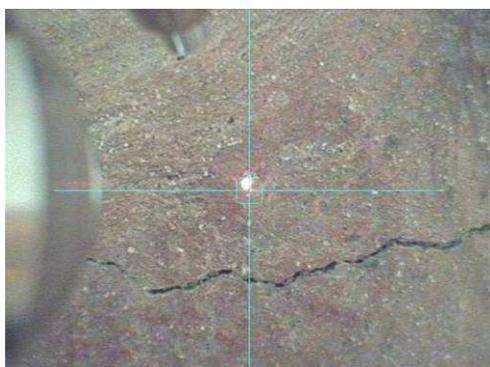


fig. 4.15 – Foto relativa al punto di analisi 15.

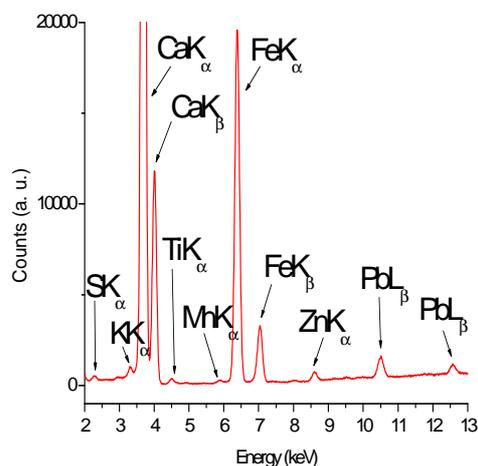


fig. 4.16 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 15.

4.1.8 Bruno

Le colorazioni brune presenti nel dipinto si possono trovare in particolar modo nelle chiome dei personaggi. In generale si notano due diverse tonalità di bruno ovvero una più chiara e una più scura. Gli spettri mettono in evidenza una quantità rilevante di Mn probabilmente legata al tipo di pigmento utilizzato. Si nota anche un aumento di conteggi del Cu, elemento che comunque sembra rimanere minoritario nell'ambito dei vari costituenti. Il punto di analisi 20 contiene verosimilmente più Fe poiché il pigmento è a vista maggiormente concentrato e la porzione di dipinto presenta due strati sovrapposti (giallo sotto e bruno sopra).

Da questi dati e dalla buona correlazione con gli spettri provenienti dai campioni preparati in laboratorio (fig. 4.19), si può ipotizzare che il bruno utilizzato nel dipinto sia una *terra d'ombra*. Infatti tale pigmento è formato da una miscela di argille, di idrossido di ferro e soprattutto di ossido di manganese, entrambi questi ultimi due rintracciati nelle colorazioni brune a santa Caterina. La terra d'ombra può essere naturale o artificiale (bruciata); nel caso del pigmento artificiale si ha sempre una terra d'ombra naturale che però viene calcinata ottenendo una colorazione più scura. Essendo composte da uguali elementi costitutivi, le due varietà di terra d'ombra non sono distinguibili tramite una analisi XRF. Altri pigmenti bruni inorganici e artificiali sono a base di Cr, Cd e Sb, tutti elementi non rintracciati nei punti di campionamento.

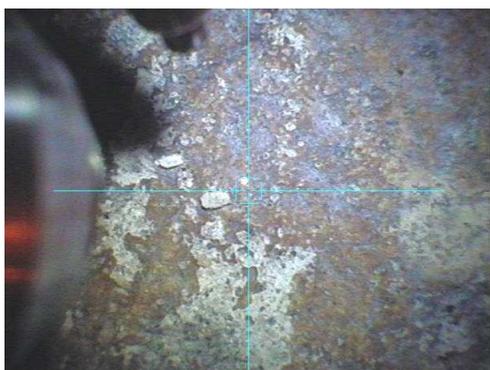


fig. 4.17 – Foto relativa al punto di analisi 3.

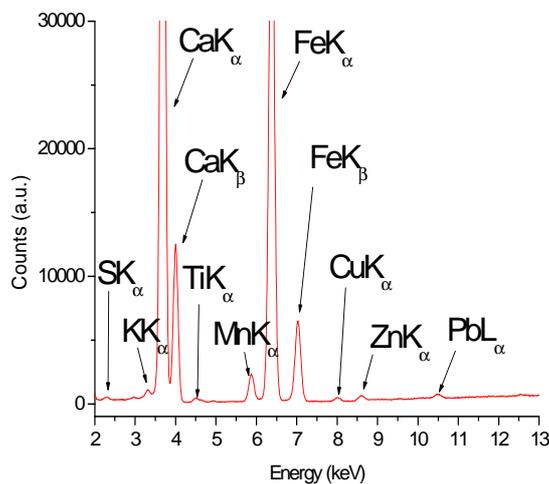


fig. 4.18 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 3.

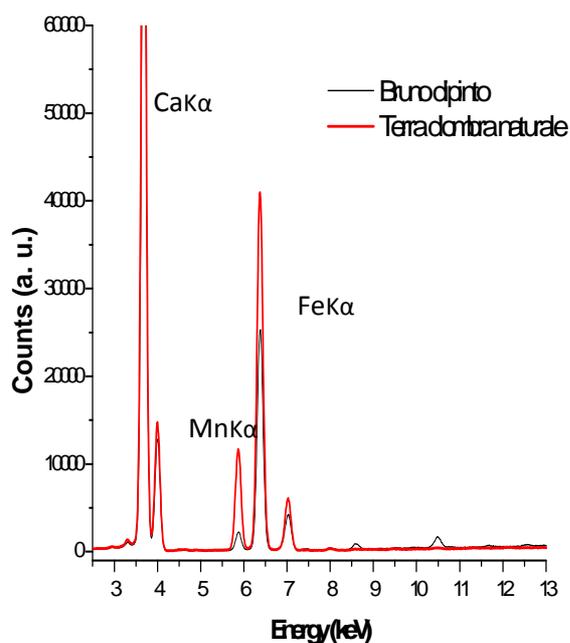


fig. 4.19 – Raffronto tra spettri XRF: punto 3 (linea nera), provino con terra d'ombra naturale a fresco (linea rossa).

4.1.9 Nero / Grigio

In questo gruppo sono stati riuniti entrambi questi colori poiché si ritiene che le colorazioni grigie siano delle derivazioni ottenute partendo dal pigmento nero combinato con un colore bianco o steso con velature più leggere. Si trovano spesso come pigmenti sovrimposti ad altri per ottenere chiaroscuri sulle figure. Questo tipo di impiego interferisce con una corretta stima degli elementi rintracciabili in nel pigmento nero/grigio perciò i valori misurati per questo gruppo sono da ritenersi puramente indicativi ancor più degli altri gruppi. Il punto 12 (una pupilla di un occhio) visivamente si era identificato con un pigmento nero; in realtà il conteggio delle aree del Fe e del Mn suggerisce che esso sia in realtà un pigmento bruno applicato dall'autore con una concentrazione molto elevata. Gli altri punti mostrano un andamento dei picchi molto variabile causato, come detto, dalle varie sovrapposizioni di colori. Unici dati su cui sembrano conformarsi sono i valori delle aree del K e del P. Nel caso del K si nota un incremento abbastanza marcato rispetto agli altri colori analizzati, mentre per il P i conteggi risultano sensibilmente più bassi.

Solitamente i pigmenti neri utilizzati in passato erano spesso di natura organica contenenti elementi leggeri e per questo non rilevabili con la fluorescenza X utilizzata. Esistono anche pigmenti parzialmente non organici come il nero d'ossa composto anche da fosfato di calcio o la grafite, componenti comunque difficilmente rilevabili con la tecnica impiegata. Si capisce quindi che non sia facile comprendere che tipo di

pigmento possa essere stato utilizzato per conferire la colorazione nera nel dipinto. Si è osservato un discreto accrescimento dei conteggi del K per questo colore rispetto ad altri pigmenti; tuttavia questo dato in sé non offre molte informazioni utili per chiarire la natura della sostanza pigmentante. Una ipotesi è che il colore sia composto da particelle carboniose di origine vegetale perciò il K si rintraccia poiché costituente delle eventuali piante combuste. Con una certa sicurezza si può escludere l'utilizzo di ossidi di Mn, Fe o altri composti contenenti elementi più pesanti.



fig. 4.20 – Foto relativa al punto di analisi 35.

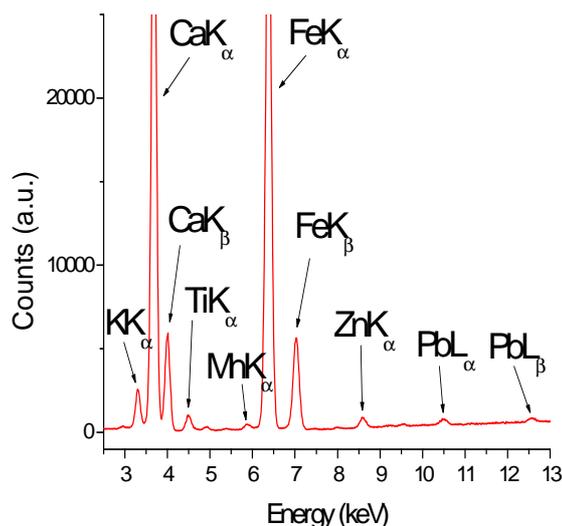


fig. 4.21 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 35.

4.1.10 Verde (contenente rame)

Nel dipinto sono presenti alcuni punti nei quali è presente una colorazione verde. In particolare si tratta di dettagli delle vesti o le punte delle ali delle figure angeliche. Lo spettro per questo gruppo si presenta sensibilmente diverso da quelli visti per gli altri colori. La differenza più vistosa riguarda il Cu che presenta picchi molto intensi. Il punto 19 corrisponde ad una porzione nella quale la colorazione verde è molto degradata e di conseguenza più povera di pigmento; il fatto che in tale punto i conteggi riferibili al Cu siano meno intensi indica che questo elemento è in effetti quello che può meglio identificare questo gruppo di colorazioni. Si nota anche un aumento del picco riferibile a Pb e As.

Con la tecnica XRF non è possibile distinguere con precisione che tipo di pigmento possa essere stato utilizzato. Di certo la malachite è il pigmento verde a base di rame che più venne impiegato nella storia per l'esecuzione dei dipinti murali. Non si può

escludere che vi sia anche una certa quantità di azzurrite poiché la colorazione del dipinto possiede alcune sfumature tendenti all'azzurro.



fig. 4.22 – Foto relativa al punto di analisi 28.

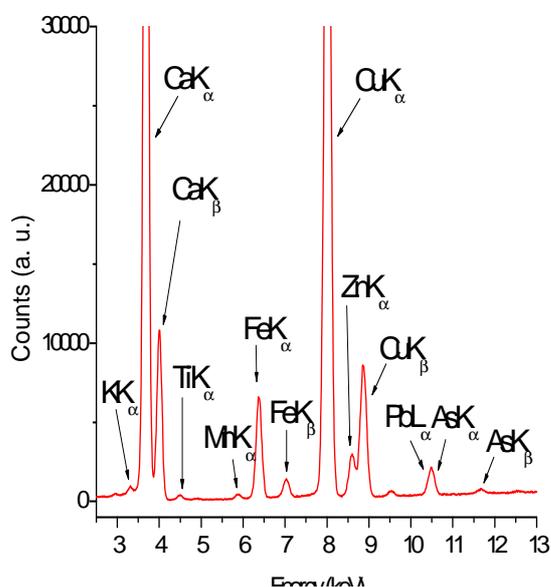


fig. 4.23 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 28.

4.1.11 Viola

In questo gruppo sono riuniti i colori che in apparenza appaiono viola o comunque violacei. Sono stati utilizzati per le ali degli angeli, per alcune nuvole e per la veste della Madonna. Lo spettro in questo caso è molto più complesso di quelli visti in precedenza. Per una sua più facile comprensione si presentano due ingrandimenti delle zone di maggior interesse. L'elemento più caratteristico per questo gruppo di colorazioni è il Co; la sua presenza è facilmente identificabile nonostante i suoi picchi K_{α} si sovrappongano ai picchi K_{β} del Fe. Si hanno inoltre picchi significativi legati al Ni al Cu. Nella fig. 19 si evidenzia la rilevante presenza di As e di Bi. Nella tabella che riporta le aree dei picchi si conferma che questa particolare miscela di elementi è attestata in tutti i punti dove vi sia il pigmento viola, con variazioni quantitative legate alle disomogeneità delle diverse porzioni del dipinto.

Ci possono essere due ipotesi da avanzare su questa colorazione. Essa può essere in prima battuta interpretata come un pigmento viola in sé, cioè composto da minerali pigmentati di viola. Oppure potrebbe essere una mescolanza di due pigmenti, nella fattispecie uno blu e uno rosso. Se ipotizziamo che il pigmento non sia una miscela di più colori, il suo spettro potrebbe suggerire si tratti di violetto di cobalto. Questo pigmento venne prodotto però solamente a partire dal 1859 per via artificiale; la sua composizione prevede la presenza di fosfato di cobalto e di arseniato di cobalto ovvero

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$. Il Bi e il Ni si rintracciano spesso in questo tipo di pigmento poiché sono impurità legate alle materie prime utilizzate. Nel caso si tratti di una combinazione di due colori allora si potrebbe risalire ad una terra rossa (già vista in precedenza) e di un blu di smalto (smaltino). Il blu di smalto è un pigmento prodotto dal XVI secolo ottenuto dalla macinazione dello smalto di cobalto ovvero di un materiale vetroso avente ione cromoforo il Co. Il Ni in questo caso proverrebbe dalla smaltite $(\text{Co,Fe,Ni})\text{As}_2$, così come il Bi, spesso associato al Co in natura. Dalle misure svolte in situ non si è evidenziata una netta presenza di P che anzi sembra in questo pigmento al di sotto della media degli altri pigmenti. Inoltre si sono riscontrati numerosi conteggi relativi al Si il che fa propendere per l'utilizzo di un pigmento a base vetrosa. Se uniamo il fatto che il violetto di cobalto non si presta ad una pittura murale mentre il blu di smalto è utilizzato ampiamente, si può comprendere che l'ipotesi di una mescolanza blu-rosso è quella più probabile.

Questo pigmento (nel caso fosse realmente blu di smalto) ci può offrire anche una ulteriore informazione per datare il dipinto; da analisi eseguite nel corso di studi analoghi su dipinti dell'area veneta, si dimostra come il periodo nel quale si è utilizzato lo smaltino si può racchiudere tra il XVI e il XVII secolo. La sua produzione e il suo impiego infatti subirono un netto declino quando nel XVIII secolo si ideò il blu di cobalto e il blu oltremare artificiale, due pigmenti più economici e con buona durabilità se stesi in presenza di calce.



fig. 4.24 – Foto relativa al punto di analisi 5.

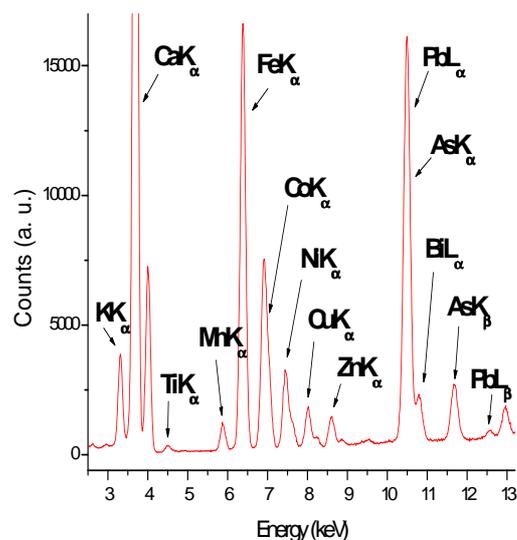


fig. 4.25 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 5.

4.1.12 Verde scuro (contenente ferro)

Una colorazione verde scura è stata rintracciata in corrispondenza della veste di uno dei personaggi raffigurati nel centro della lunetta.

Lo spettro presenta picchi rilevanti di Ca e Fe; gli altri elementi sono identificabili come minoritari. Come si può vedere anche dai conteggi ottenuti, rispetto agli altri pigmenti non sembra esserci nessun elemento caratteristico che possa spiegare la colorazione verde. In particolare non si rintraccia né Cu né Co che sono stati rintracciati nei gruppi verde e viola. E' quindi possibile che sia l'elemento Fe che dona questa tonalità verde. In laboratorio si sono preparati dei campioni di dipinto murale con terra verde di Brentonico ovvero una terra composta essenzialmente da glauconite e celadonite. La terra verde è stato il pigmento verde più utilizzato nella storia grazie alla sua stabilità a contatto con la calce o con altri pigmenti. I suoi due minerali costituenti (glauconite e celadonite) contengono Mg, Si, K e Fe.



fig. 4.26 – Foto relativa al punto di analisi 37.

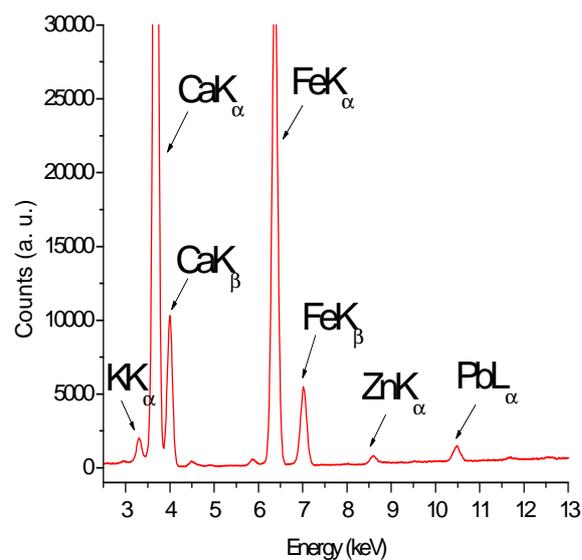


fig. 4.27 – Spettro XRF relativo al punto di analisi 37.

		SiKa	PKa	SKa	ClKa	KKa	CaKa	TiKa	MnKa	FeKa	CoKa	NiKa	CuKa	ZnKa	AsKa	PbLa	BiLa
N. Punto di misura	13	931	601	1714	156	7846	644954	7315	2947	196516	3028	65	596	3563	2464	2525	65
	6	905	726	1469	251	16889	622782	5112	2356	254365	4537	110	352	6789	1778	1127	154
	1	1044	2159	1674	139	3438	930156	3454	1986	267948	9265	205	203	4631	624	2221	235
	22	1582	1625	1400	131	3554	1002727	2774	1603	230910	4719	179	1142	5884	1418	2240	354
	31	1012	1565	1284	21	4492	793088	4733	2355	545592	11226	216	1855	7107	2531	1341	567
	34	1321	948	1439	32	11733	678279	9798	2651	244985	6225	214	1153	6589	3069	1276	289
	38	1579	1133	1586	44	10614	779508	6080	2898	289741	7238	306	712	6387	4543	2193	354
	41	1017	2178	1524	159	5426	864041	3375	2570	401941	16037	51	466	6064	3568	1279	134
	46	1335	1501	1118	51	3921	931535	1686	1785	297534	6736	163	411	5367	4529	2142	527
	2	1286	1792	1803	242	3790	858030	3039	2017	594995	13229	71	448	4744	3110	1825	45
	40	772	1301	1743	467	4997	816225	3767	10190	525726	10625	110	858	6233	6458	7010	123
	43	750	1285	1732	155	2367	911850	4184	1580	166776	4746	223	534	6233	3953	2266	54
	44	822	1295	1436	295	2104	752769	1931	2172	978299	19668	153	1009	5257	9040	5695	85
	45	840	1501	2104	396	2077	978578	1053	1668	132758	5102	390	578	8862	5371	3634	354
	11	432	650	2074	224	4604	874755	2544	6682	262876	6998	577	790	7622	12948	10952	521
	15	894	1265	2012	229	3709	846844	3076	1792	252797	5756	287	982	6619	8532	9491	643
	16	699	1102	1856	70	4660	989985	3408	2095	140799	3612	450	573	7907	5725	5806	543
	17	620	787	2750	221	4588	789585	3802	4699	426477	7517	185	866	9743	9553	12672	145
	18	842	1374	2050	106	3346	959490	3036	2462	97162	2507	329	925	5826	6451	8351	389
	23	773	1094	1678	271	3200	974164	2594	1498	72932	2353	442	1327	10394	2613	2339	576
25	951	1431	1863	441	2988	946115	3151	6375	302964	5783	124	1540	8778	4302	6587	455	
3	1094	1528	1762	99	3963	934336	2236	25417	325981	12063	1118	2818	9216	15538	3492	132	
4	815	1208	1532	-	4676	890109	2313	33466	383381	7144	184	1345	6121	15499	3133	432	
20	996	1646	1824	328	4077	880315	3386	25968	567953	10133	63	4018	5895	4221	1766	342	
26	1002	1415	1751	334	2960	876901	2551	11201	176137	4083	19	1591	5038	987	2920	465	

		SiK α	PK α	SK α	ClK α	KK α	CaK α	TiK α	MnK α	FeK α	CoK α	NiK α	CuK α	ZnK α	AsK α	PbL α	BiL α
N. Punto di misura	27	1155	1394	2042	312	2819	948743	2038	16933	246212	5316	264	2068	7695	2967	1969	387
	39	1747	1467	1902	73	16809	751869	8239	5009	216928	4326	166	1134	9017	2491	4037	378
	12	428	605	1701	50	4999	663396	4922	95109	954947	14842	404	3716	6121	11088	9646	438
	14	858	974	3731	56	11570	873919	3530	5100	99785	1506	474	647	6849	3665	5892	363
	35	1403	650	1594	62	22844	417336	10634	3576	445195	10991	419	816	8282	1589	4063	631
	42	1443	1562	2497	50	12642	741034	5270	2434	168044	5157	307	1386	5564	3088	1580	80
	48	1377	951	2329	-	17861	621528	6623	7937	362226	6991	112	1241	9992	10416	3260	214
	19	827	1125	1561	126	3375	867938	2823	2062	86416	2581	268	90966	12905	5925	2427	251
	28	652	1122	1445	149	4671	768874	3434	3345	88682	2932	-	607092	34459	20075	1150	67
	29	850	1218	1350	144	2777	769507	3371	3116	81879	3659	-	837433	43941	24277	1732	294
	5	1480	465	827	1315	35596	504491	2846	12046	212742	100087	40285	19980	15434	244580	3788	21880
	32	1762	1042	1388	173	12349	557995	5281	11295	146318	53231	20025	34329	10911	110902	-	9446
	33	1802	1002	1533	202	9198	555666	3917	11815	174180	52787	19768	45409	6580	109267	2127	10276
	47	1091	952	1738	457	11783	846198	1286	6986	168624	37986	13648	9487	7759	79852	2476	6753
	36	1471	1121	1711	200	14926	746009	3507	4853	422643	13826	77	560	8217	13715	2009	240
	37	1357	1291	1364	178	24743	708734	4614	5532	490199	11789	-	621	7906	20958	4289	133

tab. 4.2 – Tabella riassuntiva dei conteggi ottenuti dalle misurazioni in situ pre-restauro divisi per colore.

4.1.13 Conclusioni sulla campagna pre-restauro con XRF portatile

Le indagini svolte con l'ausilio dell'XRF portatile hanno potuto identificare solo in parte la natura dei pigmenti utilizzati per la realizzazione del dipinto murale. Con una certa sicurezza si può affermare che il pittore abbia avuto a disposizione nella sua tavolozza una serie di terre (gialla, rossa, d'ombra, verde) composte in varia misura da composti di ferro. Le tonalità nere e grigie sono state ottenute verosimilmente con particelle combuste di origine vegetale. Il pigmento verde è a base di rame ma non è possibile dire con certezza quale esso sia esattamente sulla base esclusivamente dei dati raccolti con la fluorescenza X. Il viola si può attribuire ad una mescolanza di blu di smalto e terra rossa o terra d'ombra.

Per quel che riguarda la datazione del dipinto, non si sono avute informazioni incontrovertibili tali da collocarlo cronologicamente nell'ambito della storia dell'ex complesso monastico di santa Caterina. Infatti gran parte dei pigmenti individuati vennero impiegati fin dall'antichità e alcuni sono in uso ancora oggi; la presenza di blu di smalto potrebbe far cadere la datazione tra il XVI e il XVII secolo, ovvero il periodo nel quale questo pigmento ha avuto il suo più ampio utilizzo.

Ulteriori informazioni potrebbero giungere dalla analisi dei frammenti di pellicola pittorica con microscopia ottica ed ESEM, che andranno a identificare anche la tecnica artistica impiegata e l'eventuale uso di pigmenti artificiali nel dipinto.

4.2 Indagini eseguite in laboratorio

I frammenti prelevati a seguito delle indagini con XRF portatile e preparati in sezioni lucide come descritto nel capitolo precedente, sono stati fatti oggetto di osservazioni al microscopio ottico, ESEM e mirco-Raman; Solo una parte dei 7 campioni hanno dato dei segnali in grado di riconoscere le tipologie di colori in essi presenti con l'ausilio della metodologia micro-Raman. Nello specifico i campioni 13 (giallo), 14 (bruno) e 15 (viola) non hanno consentito l'ottenimento di spettri significativi.

Alcune precisazioni:

- Il campione 11 che sarà ampiamente descritto in seguito, non è stato prelevato con bisturi ma semplicemente raccolto da una fessura della parete in una zona dove il dipinto è presente (si è visto poi essere una porzione della tovaglia dell'Ultima Cena) ma che al momento del prelievo doveva essere ancora ripulita totalmente dalle tinteggiature.
- Il campione 17 non è stato analizzato con nessuna strumentazione poiché si era già visto al microscopio ottico che la sua natura era del tutto simile a quella del campione 15. Si è preferito perciò concentrarsi sugli altri campioni durante il lavoro di tesi.
- Ad alcuni campioni è stata aggiunta la denominazione "bis"; questo perchè per alcuni campionamenti si è deciso di preparare due sezioni lucide con due frammenti comunque prelevati dagli stessi punti riportati nelle fig. 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. Il fine è stato di poter selezionare quello più idoneo per le analisi da svolgere.

4.2.1 Campione 11 (grigio)

4.2.1.1 Analisi stratigrafica con microscopio ottico

Questo campione presenta maggior spessore rispetto a quelli che si vedranno successivamente poiché non è un microprelievo eseguito con il bisturi ma un frammento di maggiori dimensioni (5x5x3mm) distaccatosi dal dipinto a seguito dei dissesti ai quali esso è stato sottoposto. Dal campione si possono identificare anche stratificazioni di intonaco non rilevabili negli altri frammenti. La colorazione ad occhio nudo del frammento 11 è grigia con una generale tendenza al rosato. Nella stratigrafia si nota (partendo dallo strato più profondo): uno strato ambrato (A) di intonaco miscelato con inerte sabbioso, uno strato di separazione bianco (B), uno strato di intonaco bianco (C) miscelato anch'esso con inerte sabbioso ed infine la pellicola pittorica (D). Nello strato D si riscontra l'impiego di un pigmento nero e di un pigmento rosso (simile a quello visto nel campione 16). La commistione dei due elementi pigmentanti evidentemente dona a questo tipo di stesura la colorazione grigio-rosa che si osserva macroscopicamente. La tecnica impiegata sembra essere quella a secco con legante a calce poiché i granuli di pigmento sono dispersi in una matrice bianca probabilmente di carbonato di calcio.

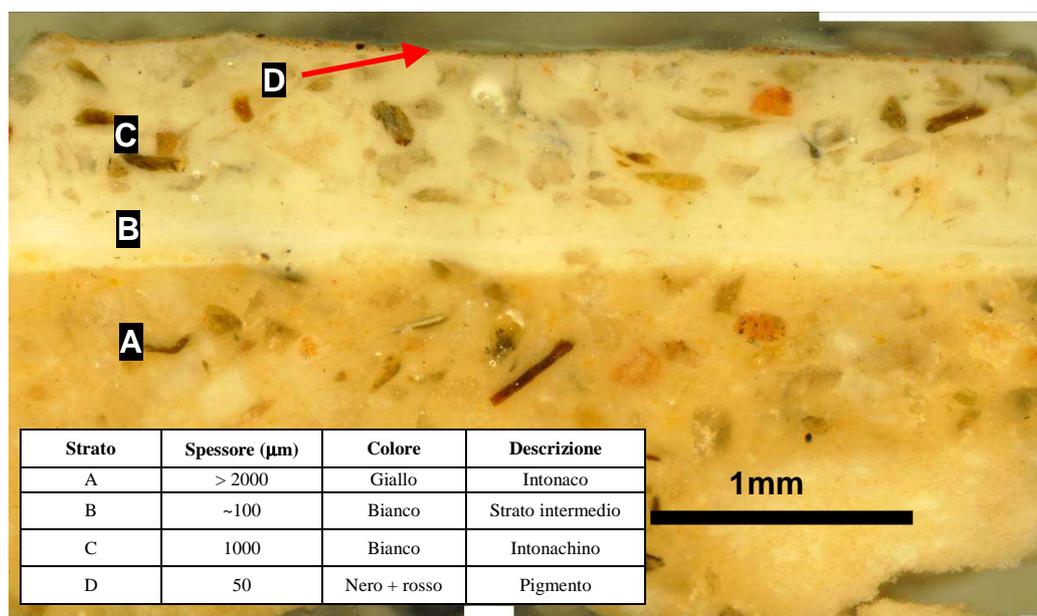


fig. 4.28 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 11 (sezione lucida, 5X)

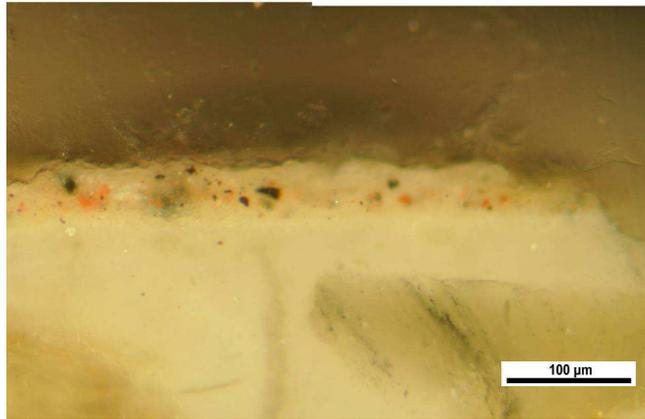


fig. 4.29 – microfotografia in luce bianca trasmessa (sezione lucida, 20X)

4.2.1.2 Indagini ESEM

In fig. 4.30 si riporta una immagine generale in modalità BSE del campione in esame. In questo frammento si è riscontrata la presenza di una stratificazione più complessa di quella attesa. Infatti si può notare che lo strato bianco denominato come B è composto a sua volta da una successione di tre strati facilmente riconoscibili (di seguito B1, B2 e B3). Il loro spessore è circa di 40-50 µm per i primi due (B1 e B2) e 80-100 µm per lo strato B3. Quest'ultimo è morfologicamente meno compatto degli altri due e la sua granulometria sembra essere più grossolana. In tali sottili strati non si riscontra l'uso di inerti. Sono state eseguite delle analisi in modalità EDS per caratterizzare i vari leganti utilizzati nei diversi strati di intonaco (tab. 4.3) . Si può notare come l'intonaco dello strato A, ovvero quello a diretto contatto con la muratura, sia prevalentemente composto da calcio e silicio più alcuni elementi in percentuale minore normalmente presenti nella composizione di una malta. Nelle aree 2, 3 e 4 (gli strati sottili intermedi) si riscontra invece una maggior concentrazione di magnesio a fronte di una diminuzione di quella del silicio. Sono state, inoltre, eseguite alcune indagini anche sulla pellicola pittorica di questo campione. Dalla fig. 4.32 si nota una differenza tra lo strato preparatorio C e la pellicola pittorica ovvero lo strato D. Quest'ultimo ha uno spessore di circa 50 µm e si presenta più compatto rispetto al sottostante intonachino. Le analisi composizionali eseguite mostrano la presenza di grani contenenti rilevanti quantità di ferro (tab.4.5) e indicano che la matrice carbonatica nella quale essi sono dispersi (tab. 4.4) è simile a quella dell'intonachino più che a quella della malta a contatto con la muratura. Infine sono stati analizzati alcuni inerti presenti sia nell'intonachino (strato C) sia nell'intonaco a contatto con la muratura (strato A). Una semplice indagine qualitativa

per tali elementi è stata ritenuta sufficiente perciò non è stata eseguita una caratterizzazione quantitativa con EDS. Gli spettri comunque acquisiti indicano la presenza di due tipologie di inerti: la prima contiene per la maggior parte silicio (fig. 4.35), mentre la seconda esclusivamente calcio (fig. 4.36). Entrambi questi gruppi si presentano sia nello strato C sia nello strato A.

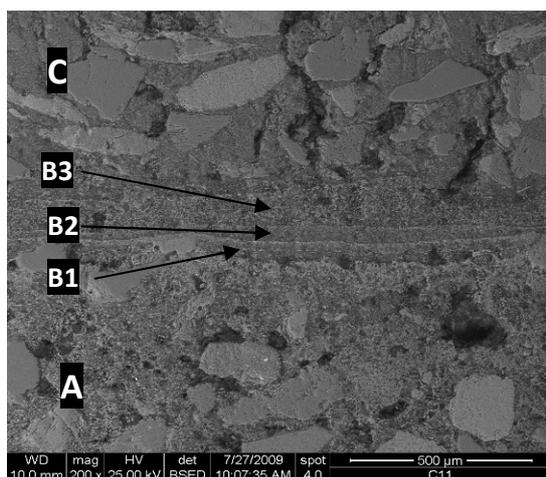


fig 4.30 - Stratigrafia visibile all'ESEM nel campione 11

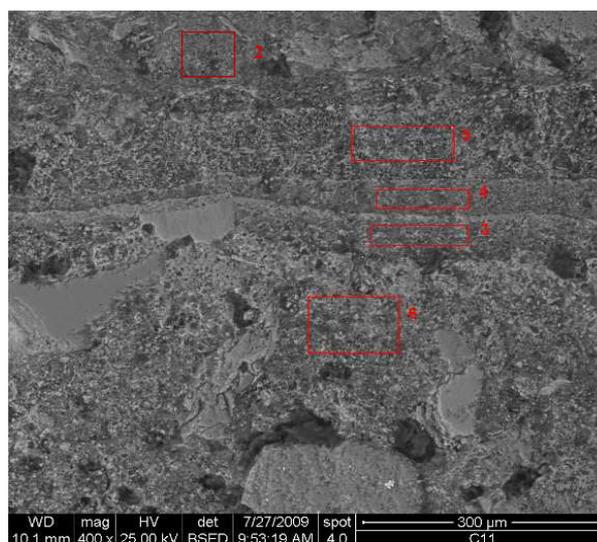


fig 4.31 – Aree di campionamento per le misurazioni quantitative nel campione 11.

Punto misura	At % degli elementi						
	MgK _α	AlK _α	SiK _α	SK _α	ClK _α	KK _α	CaK _α
Area 6	5,7	5,4	15,6	0,8	0,8	1,6	69,9
Area 3	30,4	2,5	6,1	0,7	1,2	1,1	58,1
Area 4	32,6	2,6	5,5	1,6	1,5	1,3	54,9
Area 5	26,8	2,6	5,2	1,2	1,2	1,0	62,0
Area 2	22,5	2,3	5,2	1,2	1,0	1,0	66,9

tab. 4.3

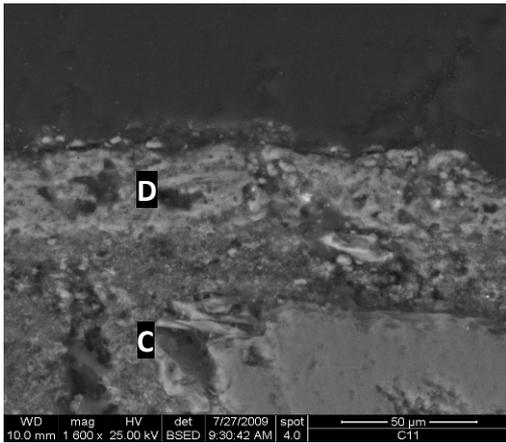


fig 4.32

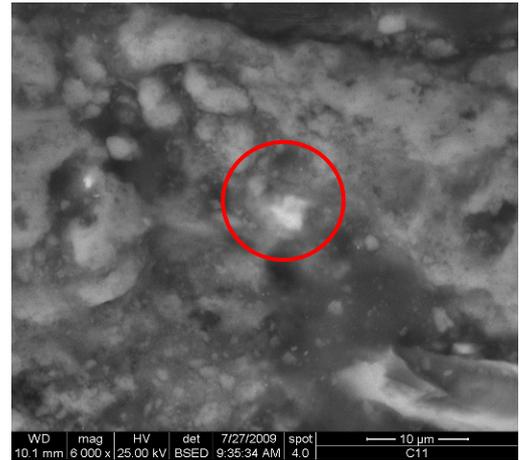


fig 4.33 – Il grano più chiaro al centro dell'immagine corrisponde al pigmento rosso.

Legante pittorico	
Elemento	At %
Na	2,7
Mg	11,1
Al	3,9
Si	8,8
S	0,8
Cl	0,7
K	0,9
Ca	69,0
Fe	2,3

tab. 4.4

Pigmento rosso	
Elemento	At %
Na	2,2
Mg	13,3
Al	3,5
Si	9,6
S	0,9
Cl	0,8
K	0,7
Ca	27,5
Fe	41,6

tab. 4.5

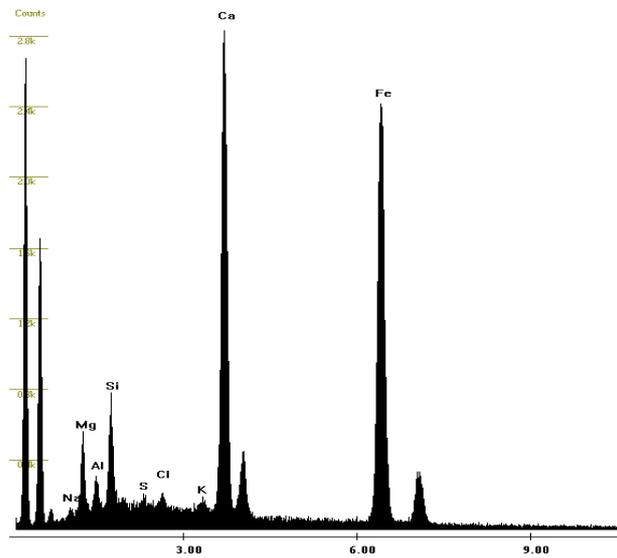


fig 4.34 – Spettro EDS del pigmento

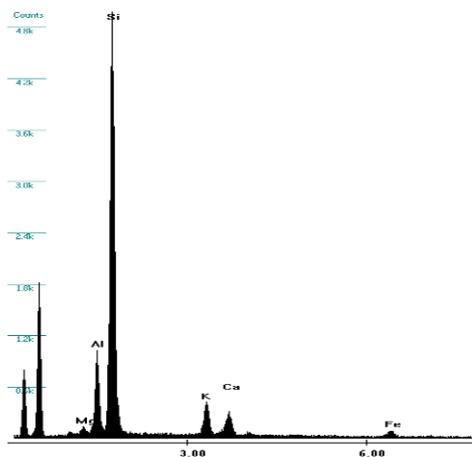


fig 4.35 – Spettro EDS di inerte silicatico.

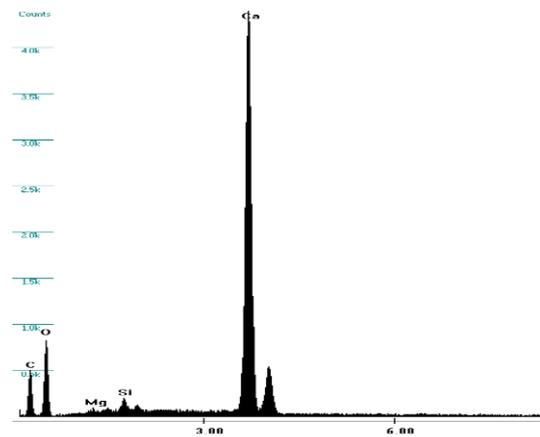


fig 4.36 – Spettro EDS di inerte calcitico.

Dalle indagini ESEM si nota che il dipinto non è stato eseguito direttamente sull'intonaco a contatto con la muratura; si ipotizza infatti che dopo aver ricoperto la muratura con uno spesso strato di intonaco contenente inerti quarzosi e carbonatici, è stata applicata una tinteggiatura di colore bianco utilizzando calce magnesiaca priva di inerti (lo strato B1). In un secondo momento si deve essere stesa per una seconda volta una tinteggiatura bianca avente le stesse caratteristiche composizionali della precedente identificabile con il secondo strato sottile; l'intervallo di tempo intercorso tra queste due successive tinteggiature non può essere stimato con certezza. Infatti vi è la possibilità che siano state eseguite in rapida successione nell'arco di poche ore, al fine di ottenere un effetto più coprente sulla parete. Oppure che sia intercorso un lasso di tempo di alcuni anni nel quale la prima tinteggiatura sia andata deteriorandosi e si sia reso necessario ricoprirla con una nuova. Un discorso analogo si potrebbe fare per l'ultimo dei tre strati intermedi; è anche possibile che quest'ultimo rappresenti una stesura preliminare di intonaco stesa dall'artista stesso per ottenere una superficie idonea alla successiva applicazione dell'intonachino sulla parete. In altre parole lo strato B3, più spesso e meno compatto degli altri due, meglio si adatterebbe meglio ad "aggrappare" meccanicamente la preparazione per il dipinto.

Le composizioni dell'intonaco a contatto della muratura e quelle delle successive stratificazioni differiscono per l'assenza (strato A) o presenza di magnesio (strato B1,2,3 e C). Questo indica che nel primo intonaco steso sulla lunetta è stato usato come legante una calce ottenuta da una roccia carbonatica contenente essenzialmente calcite. Nel caso delle tinteggiature intermedie e dell'intonachino il legante proviene dalla lavorazione di rocce carbonatiche contenenti sia calcio sia magnesio, ovvero con tutta probabilità ricche in dolomite. Sembra evidente in base a queste considerazioni che il dipinto non venne eseguito immediatamente dopo la realizzazione della muratura, ma piuttosto nel volgere di qualche anno o forse di qualche decennio. Per quel che riguarda la pellicola pittorica finale si evidenzia come la tecnica impiegata prevedesse la stesura di calce che inglobasse in sé il pigmento. Quest'ultimo palesa le caratteristiche sia morfologiche che composizionali di una terra rossa. Nelle osservazioni precedenti in MO si era notata anche la presenza di grani di colore nero che, contestualmente al pigmento rosso, davano al campione un colore grigio-rosa; nelle indagini ESEM in questo campione non è stato possibile individuare con certezza tracce di tale pigmento nero.

4.2.2 Campione 12 bis (verde)

4.2.2.1 Analisi stratigrafica con microscopio ottico

Il campione in questione proviene da una porzione di dipinto che visivamente presenta una colorazione verde chiara. Si sono evidenziate due stratificazioni; la prima è di colore bianco (A) intervallata dalla presenza di un minerale verde-bruno (C) appartenente alla frazione inerte dell'intonaco. Il secondo strato più sottile è invece di colore azzurro - verde (B) composto da un pigmento formato da granuli di diametro variabile tra 5 e 10 μm . Vi è una divisione abbastanza netta tra lo strato preparatorio e il pigmento e questo escluderebbe la stesura ad affresco senza l'aggiunta di leganti mentre potrebbe essere possibile l'esecuzione a calce.

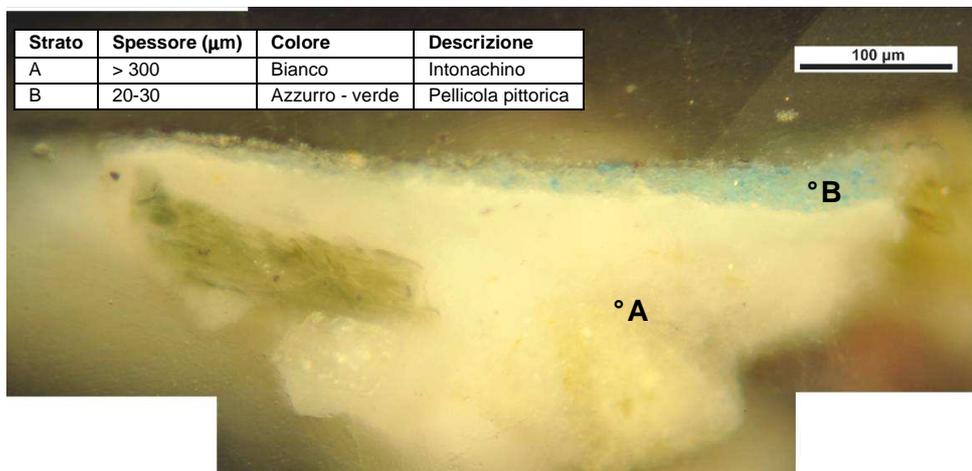


fig. 4.37 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 12 (sezione lucida, 20X)

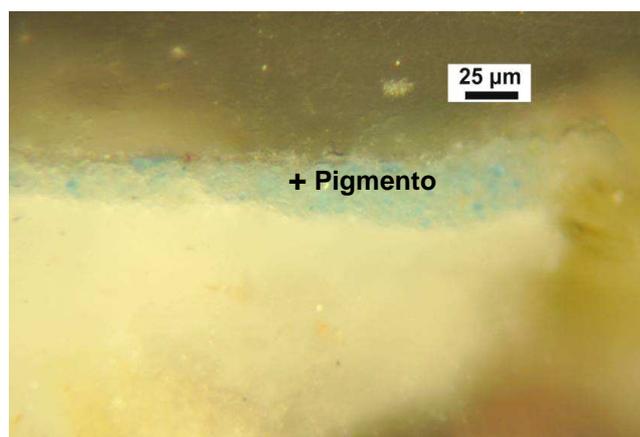


fig. 4.38 (particolare) – microfotografia in luce bianca trasmessa (sezione lucida, 20X)

4.2.2.2 Indagini ESEM

Dall'immagine scattata in modalità BSE (fig. 4.40) si nota una separazione meno netta tra pellicola pittorica e intonachino rispetto alle precedenti osservazioni in MO. Dalle indagini ESEM si nota anche in questo caso la presenza quasi esclusiva di magnesio e calcio sia nell'intonachino sia nel legante pittorico, come dimostrano le tabelle 4.6 e 4.7. Il pigmento presente nella pellicola pittorica è inglobato nella matrice carbonatica (grani più chiari nella fig. 4.40); la sua morfologia sembra cristallina nonostante il pigmento sia stato verosimilmente polverizzato prima della sua stesura. La sua granulometria si aggira intorno ai 2-5 μm . Dalle analisi quantitative puntuali si ricava che i grani di pigmento contengono rilevanti quantità di rame (tab. 4.8) ma anche di zinco, mentre i segnali di calcio, magnesio e silicio provengono dall'intorno del punto analizzato e non dal grano di pigmento preso in considerazione.

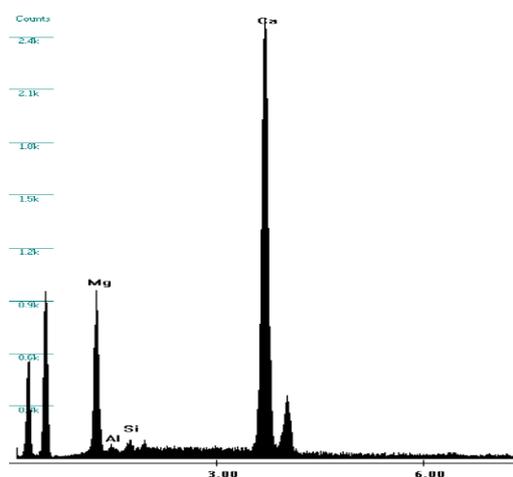


fig 4.39– Spettro EDS del pigmento verde di rame (spot 1).

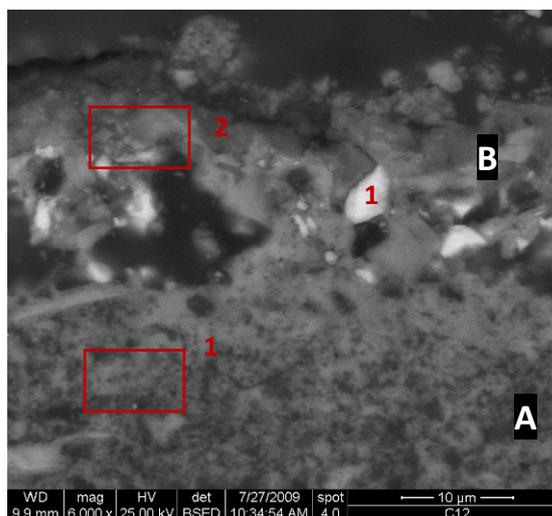


fig 4.40 - Stratigrafia visibile all'ESEM nel campione 12 e le aree investigate (in rosso)

Intonachino (area 1)	
Elemento	At %
Mg	17,5
Al	2,3
Si	8,2
S	1,2
Ca	70,8

tab. 4.6

Legante pittorico (area 2)	
Elemento	At %
Mg	27,3
Al	1,6
Si	2,4
Ca	63,0
Fe	1,4
Cu	4,5

tab. 4.7

Pigmento (spot 1)	
Elemento	At %
Mg	10,2
Si	2,5
Ca	25,8
Cu	55,8
Zn	5,6

tab. 4.8

Questo campione mostra che la tecnica utilizzata per la stesura della pellicola pittorica prevedeva come medium la calce magnesiaca, cosa già vista nel campione precedente.

L'intonachino presenta una composizione del tutto simile a quella del campione 11. La semplice presenza di rame nel pigmento non permette di avanzare ulteriori ipotesi convincenti sulla sua natura.

4.2.2.3 Indagini μ -Raman

Sono state eseguite molteplici misurazioni μ -Raman sul campione 12 senza, anche in tal caso, chiarire definitivamente l'origine del materiale colorante. Dallo spettro che si osserva in fig. 4.41 non si osservano picchi che si possano ricondurre a quelli dei pigmenti di riferimento, analizzati o presi in considerazione poiché più probabili. I picchi a 1090 cm^{-1} e 396 cm^{-1} potrebbero riferirsi all'azzurrite ma allo stesso tempo possono essere ricondotti alla matrice legante della stesura pittorica (CaCO_3); infatti anche la calcite presenta esclusivamente tali due segnali. Il picco a 285 cm^{-1} farebbe riferimento alla malachite ma mancano tutti gli altri picchi che la caratterizzano. Infine il segnale a 1469 cm^{-1} si trova vicino alla lunghezza d'onda del picco della azzurrite ma con una differenza di posizione non trascurabile. La crisocolla (silicato di rame spesso in associazione con malachite e azzurrite) non mostra concordanza col campione, eccezion fatta per il picco a 396 cm^{-1} , il quale tuttavia non è sicuro provenga realmente dal pigmento. Gli altri picchi del campione non evidenziati non trovano una buona corrispondenza con i pigmenti analizzati. La spiegazione alla difficoltà di ottenere uno spettro risolutivo è da ricercarsi forse nel fatto che nel campione non vi sia solo un pigmento, quanto piuttosto che si tratti di una miscelanza di grani pigmentanti comunque a base di rame. C'è anche la possibilità che il pigmento o i pigmenti abbiano subito una trasformazione di degrado con il passare del tempo e che quindi si siano alterati dando forma a diversi composti.

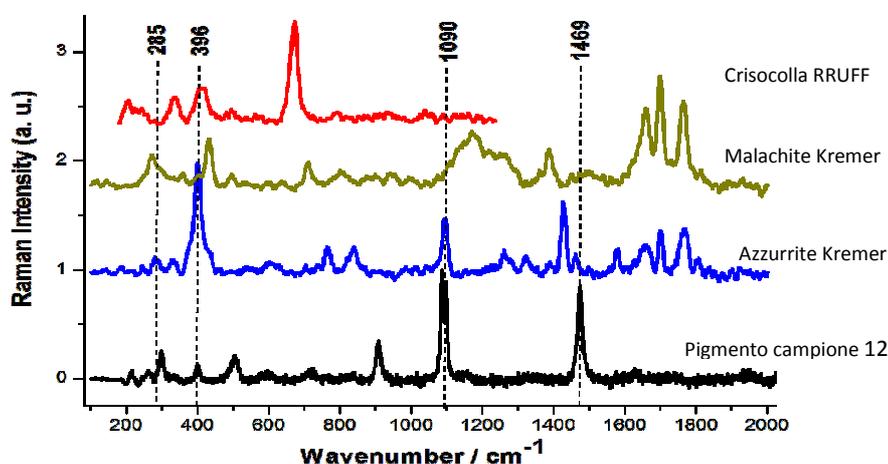


fig 4.41 – Spettri μ -Raman del campione 12 (in nero), della malachite Kremer (in verde), dell'azzurrite Kremer (in blu) e della crisocolla ricavato dal database RRUFF (in rosso).

4.2.3 Campione 13 (giallo)

4.2.3.1 Analisi stratigrafica con microscopio ottico

Il campione proviene da una campitura gialla. Si riscontrano due strati di colori differenti. Lo strato bianco (A) appartiene alla superficie preparatoria di intonaco mentre lo strato giallo (B) corrisponde alla stesura pittorica. Il pigmento utilizzato si presenta generalmente uniforme anche se in taluni punti si riscontrano dei granuli di dimensioni maggiori e colorazione leggermente più scura forse dovuti alla maggior concentrazione del pigmento stesso o a impurità legate alla sua origine naturale. La granulometria dei cristalli pigmentanti è molto fine e non facilmente quantificabile, comunque sembra attestarsi attorno a 1-2 μm . La separazione tra gli strati è meno marcata rispetto al campione 12; tuttavia lo spessore dello strato pittorico porterebbe ad escludere anche in tal caso una stesura effettuata ad affresco senza leganti.

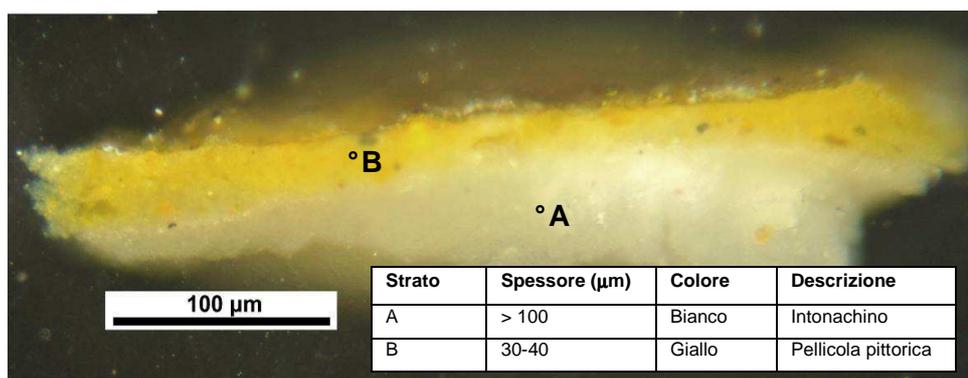


fig. 4.42 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 13 (sezione lucida, 20X)

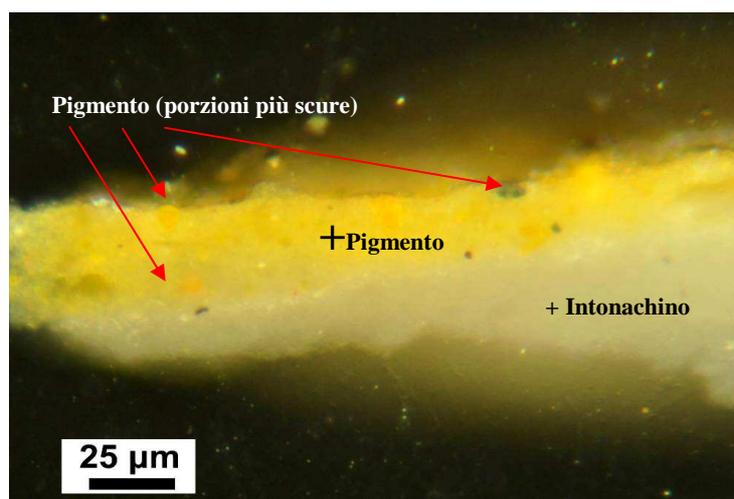


fig. 4.43 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 13, particolari (sezione lucida, 20X)

4.2.3.2 Indagini ESEM

Le osservazioni ESEM eseguite in questo campione presentano una particolarità rilevante rispetto agli altri campioni. Nello specifico si nota dalle immagini in BSE (fig. 4.45) la presenza di una sottile linea più chiara in corrispondenza della separazione tra intonachino (strato A) e pellicola pittorica (strato B). Per quel che riguarda le analisi composizionali si è focalizzata l'attenzione sia sull'intonachino, sia sulla porzione della pellicola pittorica; in entrambi i casi si è ottenuta una media degli elementi delle aree 1 e 2 riportate in fig. 4.45. I risultati dimostrano come la percentuali atomiche degli elementi nello strato A siano in linea con quelli rintracciati negli altri campioni negli stessi punti (tab. 4.9). Nello strato pittorico si nota sia la presenza di magnesio e calcio già riscontrata nelle altre pellicole pittoriche, sia una rilevante percentuale di silicio, alluminio, potassio e ferro.

I grani di pigmento si sono rivelati molto minuti (spesso al disotto del micron) e perciò difficilmente individuabili. Essi risultano dispersi nella matrice carbonatica allo stesso modo degli altri pigmenti nei campioni analizzati. Si è eseguita una analisi puntuale sul grano maggiormente identificabile (fig. 4.44), ottenendo come risultato la composizione atomica riportata in tab. 4.11; ciò che si evidenzia è la presenza marcata di ferro, oltre alla presenza di elementi del legante provenienti dall'intorno del grano.

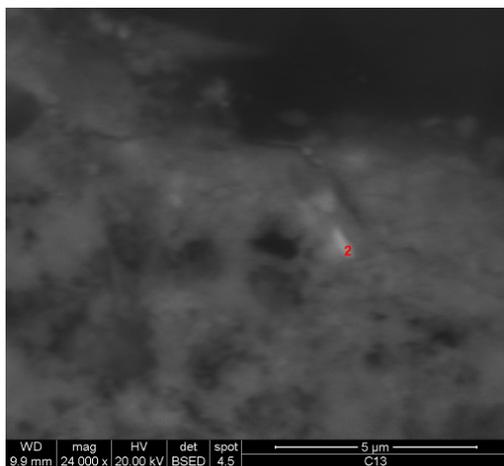


fig 4.44 - Pigmento visibile all'ESEM nel campione 13 e le area investigata (spot 2)

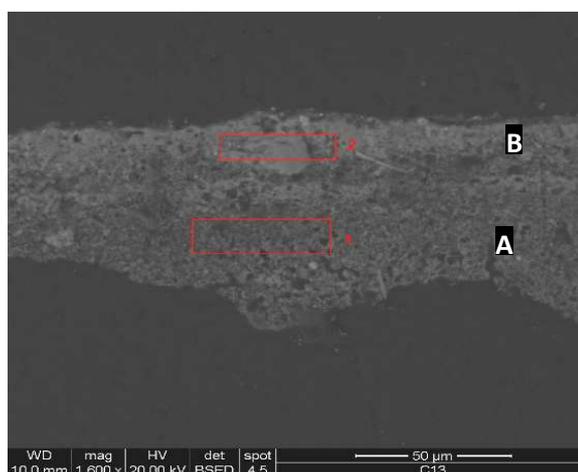


fig 4.45 - Stratigrafia visibile all'ESEM nel campione 13 e le aree investigate (in rosso)

Intonachino (area 1)	
Elemento	At %
Mg	35,4
Si	2,1
S	1,3
Ca	61,15

tab. 4.9

Strato pittorico (area 2)	
Elemento	At %
Mg	7,3
Al	12,4
Si	36,4
K	10,0
Ca	30,3
Fe	4,0

tab. 4.10

Pigmento giallo (spot 2)	
Elemento	At %
Mg	15,9
Al	3,6
Si	6,5
K	0,61
Ca	38,1
Ti	2,5
Fe	33,0

tab. 4.11

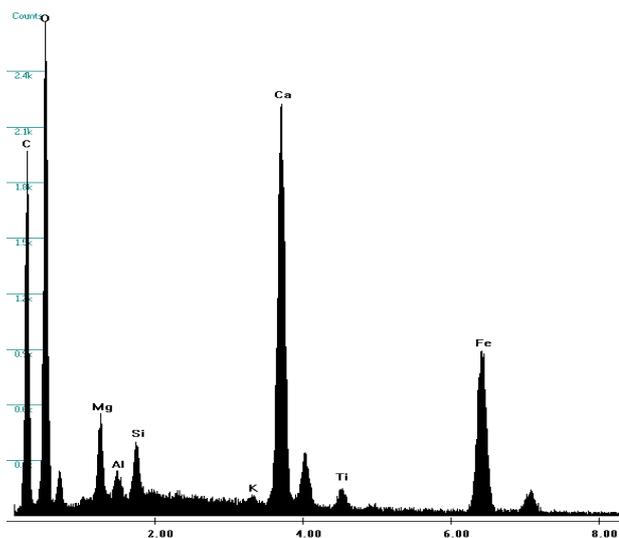


fig 4.45 – Spettro EDS del pigmento giallo (spot 2).

Anche in questo campione l'intonachino ha evidenziato la presenza di calce magnesiaca utilizzata come legante per la sua stesura. Lo stesso si può dire per la pellicola pittorica, che presenta una matrice carbonatica a base di calcio e magnesio, con la presenza però di elementi quali alluminio, silicio, potassio e ferro in quantità elevate. Questo dato, unito alla forte presenza di ferro nei grani pigmentanti, induce a pensare che questi elementi siano provenienti dal pigmento, il quale è evidentemente disperso nella matrice con una granulometria molto fine. Si arriva così a chiarire la natura del pigmento stesso; si tratta infatti con ogni probabilità di una terra gialla naturale contenente sia cristalli di goetite, sia fillosilicati delle argille ricche in silicio, alluminio e potassio, minerali che costituiscono in misura rilevante i pigmenti delle terre.

Per quanto riguarda la linea più chiara che separa intonachino e pellicola pittorica, è un indizio che l'intonaco sul quale è stato steso lo strato pittorico a calce aveva iniziato ad asciugare cioè a carbonatare.

4.2.4 Campione 14 bis (bruno)

4.2.4.1 Analisi stratigrafica con microscopio ottico

Il frammento è stato campionato da una stesura pittorica che ad occhio nudo appare bruna. Anche in questo caso vi sono due strati di cui uno bianco (A) e uno recante il pigmento (B) il quale al microscopio risulta composto al contempo da granuli rossi e bruni. La granulometria del pigmento è variamente distribuita tra 6 e 1µm. Le componenti pigmentante dello strato B sembra essere diluita in una matrice più chiara e la presenza di probabili cristalli di carbonato di calcio in tale stratificazione potrebbe indicare una stesura a secco o a fresco con utilizzo di legante a calce.

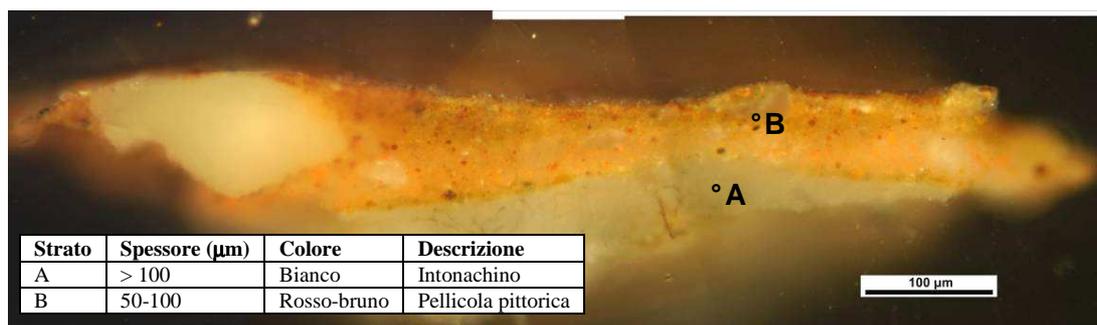


fig 4.46 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 14 bis (sezione lucida, 20X)

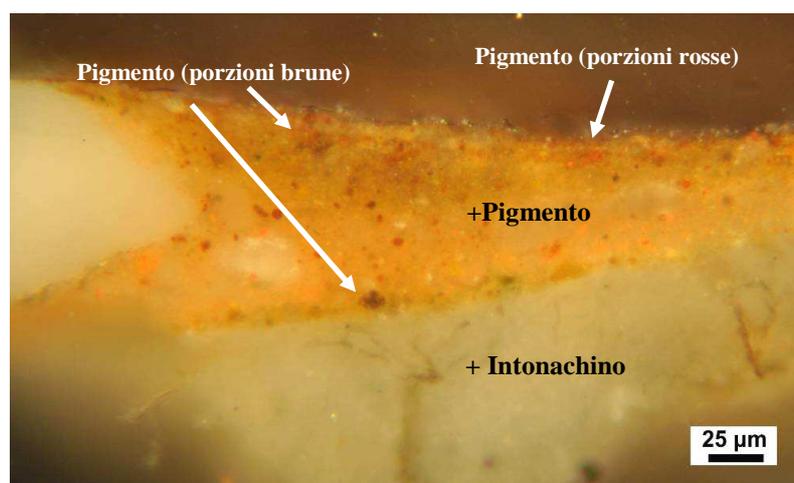


fig 4.47 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 14 bis

4.2.4.2 Indagini ESEM

Si nota dalle immagini ESEM come la separazione tra intonachino (strato A) e pellicola pittorica (B) sia quasi impercettibile. La composizione media dei due strati è stata misurata nelle aree 1 e 2 della fig. 4.48, i risultati sono riportati in tabella 4.12 e 4.13. Si può notare che anche in tal caso il calcio e il magnesio costituiscono percentualmente la gran parte degli elementi presenti. Unica differenza è la presenza di ferro nello strato B ovvero nella stesura pittorica. La ricerca del pigmento si è soffermata sull'analisi di alcuni grani di colore più chiaro in modalità BSE, perciò contenenti elementi più pesanti. Le loro dimensioni sono distribuite in un intervallo compreso tra 1 µm e 10 µm mentre la morfologia risulta irregolare e di difficile lettura. Le analisi composizionali eseguite su tali punti hanno evidenziato due tipologie diverse; da una parte vi sono grani contenenti rilevanti quantità di ferro (tab. 4.14) mentre dall'altra si sono rintracciate elevate percentuali di manganese (tab. 4.15).

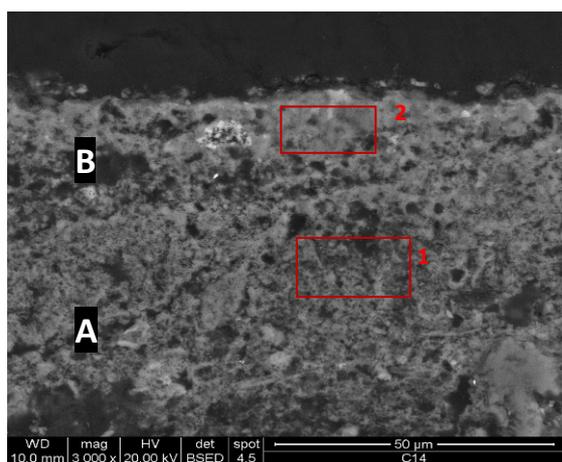


fig 4.48 - Stratigrafia visibile all'ESEM nel campione 14 e le aree investigate (in rosso)

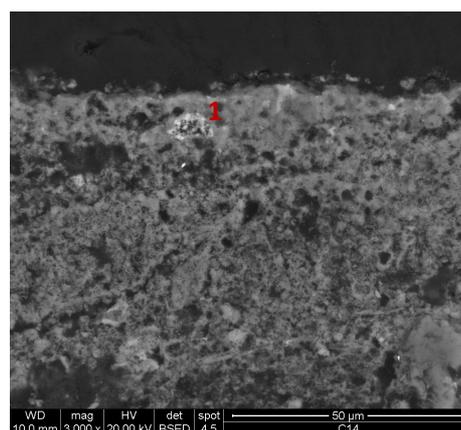


fig 4.49 – Pigmento rosso visibile all'ESEM nel campione 14 (concentrazione di punti più chiari) e punto investigato (spot 1)

Intonachino (area 1)	
Elemento	At %
Mg	36,5
Al	1,7
Si	4,7
S	1,2
Ca	56,5

tab. 4.12

Strato pittorico (area 2)	
Elemento	At %
Mg	23,8
Al	1,5
Si	4,1
K	10,0
S	0,7
Ca	67,2
Fe	2,8

tab. 4.13



fig 4.50 - Pigmento visibile all'ESEM nel campione 14 e punto investigato (spot 2)

Pigmento rosso (spot 1)	
Elemento	At %
Mg	23,8
Al	2,4
Si	9,0
S	1,2
Ca	33,2
Mn	1,5
Fe	35,9

tab. 4.14

Pigmento bruno (spot 2)	
Elemento	At %
Mg	45,7
Al	1,5
Si	4,6
S	1,0
Ca	14,4
Mn	23,0
Fe	9,9

tab. 4.15

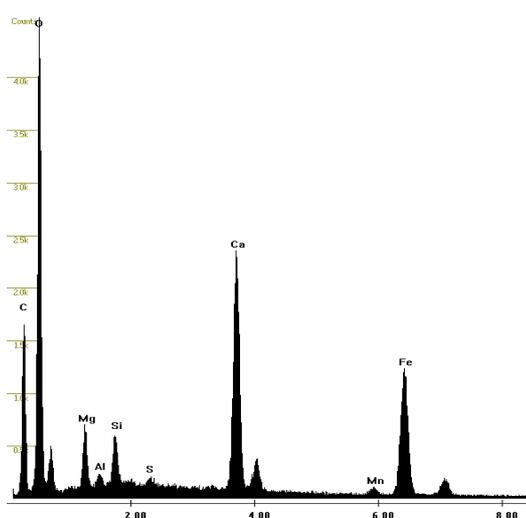


fig. 4.51 – Spettro EDS dello spot 1.

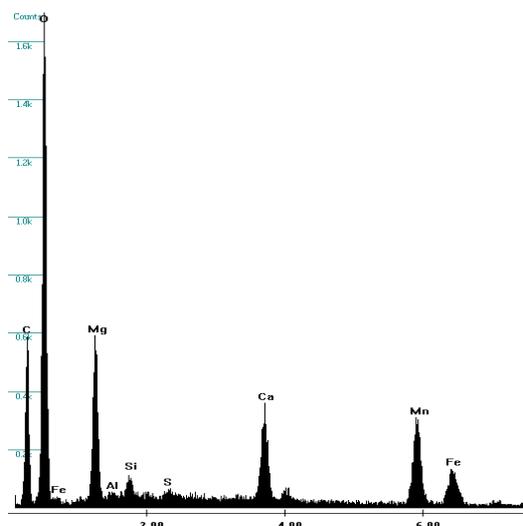


fig. 4.52 – Spettro EDS dello spot 2.

Il fatto di non riscontrare una separazione netta tra intonachino e strato pigmentante induce a pensare che il pigmento sia stato applicato a calce quando l'intonaco di supporto era ancora umido e perciò non cristallizzato. I grani di pigmento rintracciati fanno propendere per una mescolanza di ossido di ferro e ossido di manganese. Questo tipo di compresenza è presente nei pigmenti naturali ed è tipica in particolare della terra d'ombra, pigmento che evidentemente è stato utilizzato dall'autore del dipinto.

4.2.5 Campione 15 bis (viola)

4.2.5.1 Analisi stratigrafica con microscopio ottico

Si sono evidenziate due stratificazioni; una composta dalla preparazione (A) e una dal pigmento (B). Quest'ultima presenta elementi coloranti sia blu sia rossi i quali si distinguono, oltre che per il colore, anche per le dimensioni. Infatti i grani blu

trasparenti ed irregolari, presentano granulometria tra i 20 e i 100 μm , mentre il pigmento rosso si presenta più fine (cristalli di circa 1-2 μm). Si può notare inoltre una più generalizzata presenza dei grani blu in tutta la profondità dello strato B mentre quelli rossi si riscontrano maggiormente in superficie. La separazione tra gli strati A e B non è netta come negli altri campioni e sembrerebbe indicare con certezza una stesura con l'utilizzo di calce come legante.

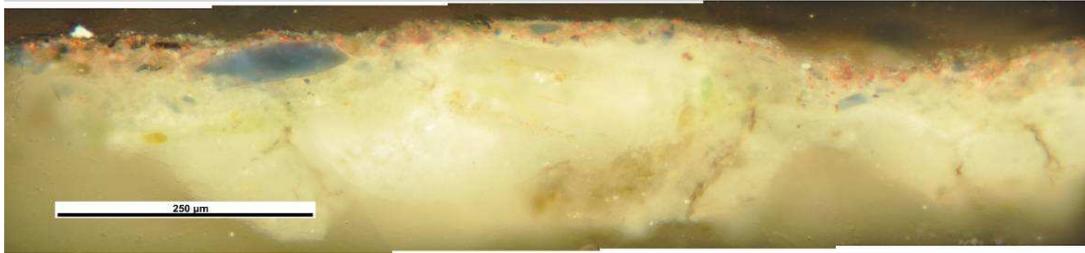


fig. 4.53 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 15 bis (sezione lucida, 20X)

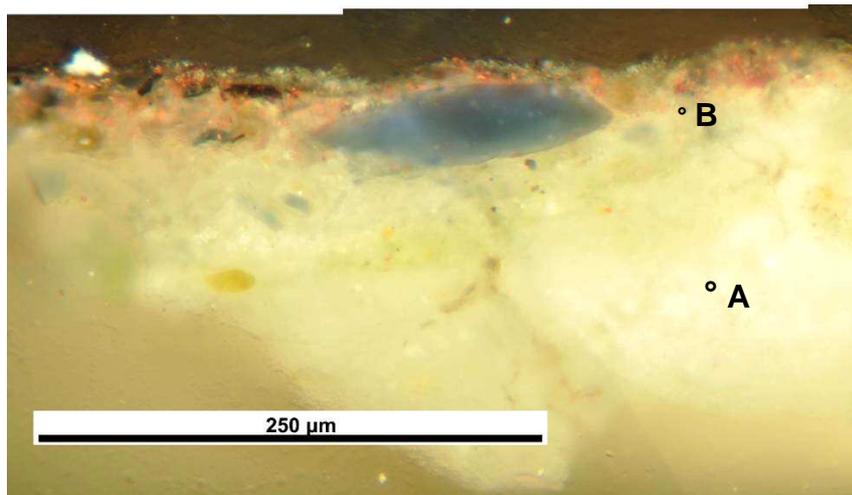


fig. 4.54 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 15 bis, particolare (sezione lucida, 20X)

4.2.5.2 Indagini ESEM

Dalle immagini ESEM si nota molto bene come il grano di pigmento blu (indicato con il numero 1 nella immagine 4.55), possiede una frattura di tipo concoide tipica dei materiali vetrosi. Il pigmento rosso, presente sulla destra della stessa immagine, è connotato da un peso atomico medio ben superiore rispetto al resto del campione. Le analisi composizionali sono state mirate alla conoscenza del pigmento blu, del pigmento rosso e della matrice nella quale sono dispersi (tab. 4.16, 4.17 e 4.18). Il grano blu dimostra una preponderanza di silicio e potassio nonché una presenza minoritaria di

calcio, arsenico, ferro, alluminio e cobalto; il pigmento rosso analizzato nello spot 2 in fig. 4.55 si è rivelato ricco di ferro. La matrice carbonatica indagata nell'area 1 si è dimostrata simile a quella già osservata negli altri campioni, ovvero contenente quasi esclusivamente calcio e magnesio.

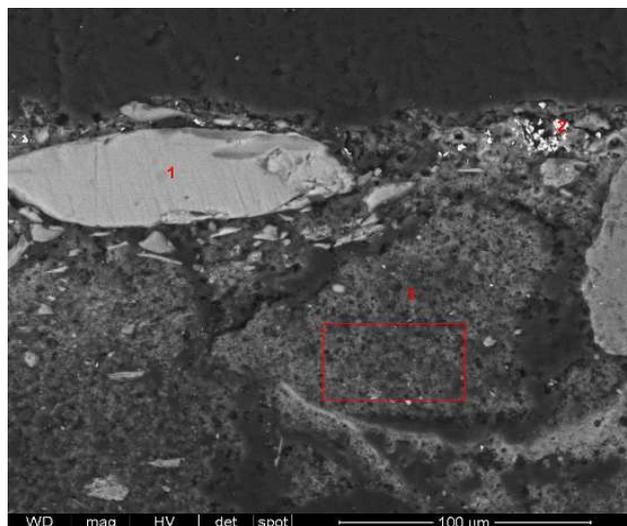


fig. 4.55 - Stratigrafia visibile all'ESEM nel campione 15 e le aree investigate (in rosso)

Intonachino (area 1)	
Elemento	At %
Mg	24,3
Al	2,5
Si	7,0
K	1,3
Ca	64,8

tab. 4.16

Pigmento blu (spot 1)	
Elemento	At %
Na	0,8
Al	2,0
Si	60,6
K	21,7
Ca	7,4
Fe	3,1
Co	1,3
As	3,2

tab. 4.17

Pigmento rosso (spot 2)	
Elemento	At %
Mg	3,2
Al	2,3
Si	5,9
K	1,0
Ca	7,1
Fe	80,6

tab. 4.18

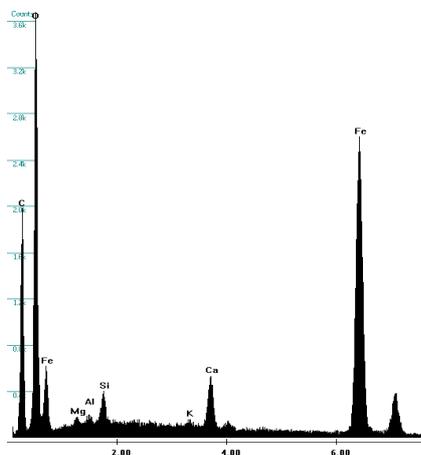


fig. 4.56 – Spettro EDS del pigmento rosso (spot 2).

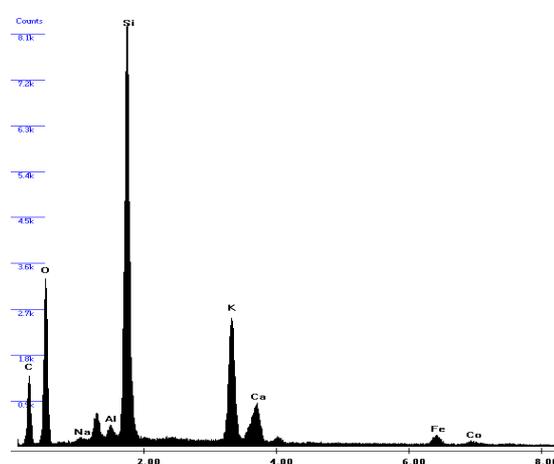


fig. 4.57 – Spettro EDS del pigmento blu (spot 1).

Come si era evidenziato dalle analisi con XRF portatile, le campiture viola rivelano una caratteristica presenza di cobalto e arsenico. Questa particolarità è data dalla presenza del pigmento blu il quale si è rivelato essere uno smaltino; infatti la presenza di silicio, cobalto e arsenico nei grani pigmentanti è indice della natura vetrosa del pigmento, il quale contiene come elemento cromoforo il cobalto. I grani rossi, si deduce dalle analisi essere di ematite, perciò il pigmento con ogni probabilità è una terra rossa di origine naturale. L'intonachino si è rivelato coerente con quello degli altri campioni, ovverosia ottenuto dalla stessa stesura di calce magnesiaca.

4.2.6 Campione 16 bis (rosso)

4.2.6.1 Indagini con microscopio ottico

Il campione proviene da una zona campita di colore rosso. Si distinguono due strati corrispondenti alla preparazione (A) e alla pellicola pittorica (B). Il pigmento ha granulometria fine tanto che agli ingrandimenti utilizzati non è possibile darne una stima ma sicuramente si tratta di granuli di diametro inferiore a 1 μm . La decisa divisione tra i due strati porterebbe ad escludere la stesura a fresco.

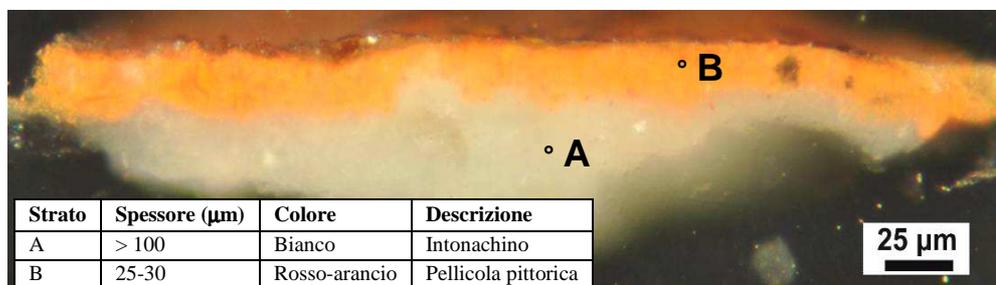


fig. 4.58 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 16 bis (sezione lucida, 20X)

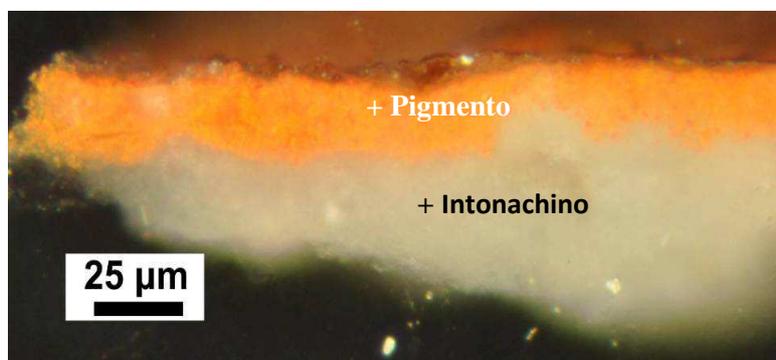


fig. 4.59 – microfotografia in luce bianca trasmessa del campione 16 bis, particolare (sezione lucida, 20X)

4.2.6.2 Indagini ESEM

In questo campione il pigmento è rappresentato dalla diffusa presenza di piccoli grani (~ 1 µm) di colore bianco nelle immagini in BSE (fig. 4.60). La stratigrafia non è ben delineata con una interfaccia chiaramente leggibile tra pellicola pittorica e intonachino. Le analisi composizionali puntuali sono state eseguite sui grani di pigmento che evidenziavano nelle immagini BSE una composizione media più pesante rispetto all'intorno. Il risultato mostra come essi siano composti in gran parte da ferro (tab.4.19) mentre gli elementi calcio magnesio e silicio provengono dalla zona in prossimità del grano sul quale è stato focalizzato il fascio di elettroni, perciò non attribuibili al pigmento. E' stata analizzata una area nella porzione di intonachino come per i casi precedenti e non sono state osservate particolari differenze. Non si evidenzia una differenziazione marcata tra questo e gli altri campioni per quel che riguarda la natura dell'intonachino e del legante pittorico. Lo stesso pigmento rosso a base di ossido di ferro è già stato rintracciato nei campioni 11, 14 e 15.

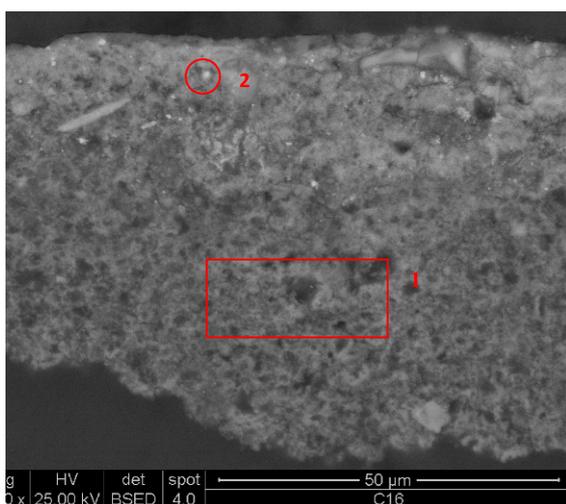


fig. 4.60 - Stratigrafia visibile all'ESEM nel campione 16 e le aree investigate (in rosso)

Pigmento rosso (spot 2)		Intonachino (area 1)	
Elemento	At %	Elemento	At %
Mg	13,1	Mg	24,7
Al	4,5	Al	2,6
Si	6,2	Si	2,1
S	0,8	S	1,9
K	0,6	Ca	68,8
Ca	37,3		
Fe	37,6		

tab. 4.20

tab. 4.19

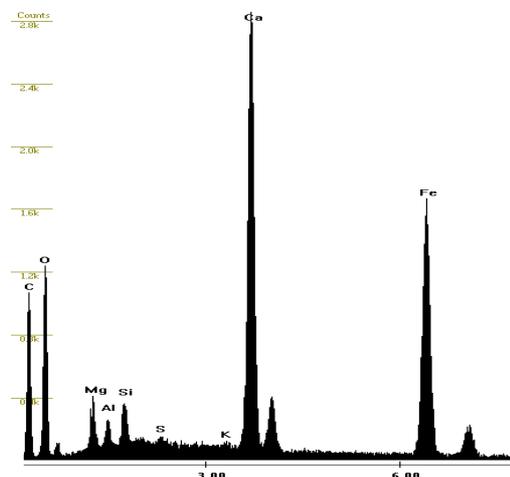


fig. 4.61 – Spettro EDS del pigmento rosso (spot 2).

4.2.6.3 Indagini μ -Raman

Il pigmento rosso impiegato nella stesura pittorica si è rivelato essere composto in prevalenza da ematite (fig. 4.62); i picchi a 290, 406, 492 e 607 658 cm^{-1} corrispondono infatti a quelli presenti nello spettro acquisito da un campione di pigmento in polvere di rosso veneto acquistato durante il lavoro di tesi. Inoltre da analoghe pubblicazioni scientifiche si deduce che spettri del tutto simili si presentano anche da analisi compiute su altre terre rosse e più in generale, quando vi è la presenza di ematite nel pigmento.

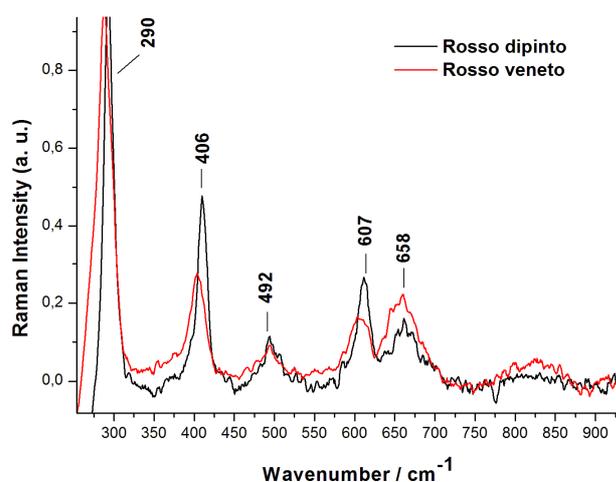


fig. 4.62 – Spettri μ -Raman del campione 16 (in nero) e del campione di rosso veneto (in rosso).

4.2.7 Campione 18 (verde scuro)

4.2.7.1 Indagini con microscopio ottico

Il frammento proviene da una porzione di dipinto nel quale è evidente visivamente una stratificazione tra una base di pigmento verde e una di colore più scuro. La sezione lucida evidenzia uno strato preparatorio bianco (A), una prima stesura verde (B) e un ultimo strato più sottile connotato da una colorazione molto intensa (C) che al microscopio in taluni punti appare del tutto nera. Mentre per il pigmento verde qui utilizzato si può notare una certa morfologia cristallina, per la stesura nera non si sono riconosciuti dei veri e propri cristalli o granuli connotati da contorni ben definiti. La stratificazione pittorica in questo campione è più sottile rispetto agli altri campioni.

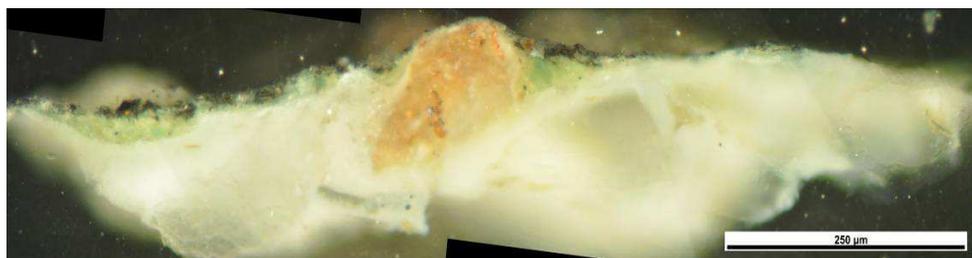
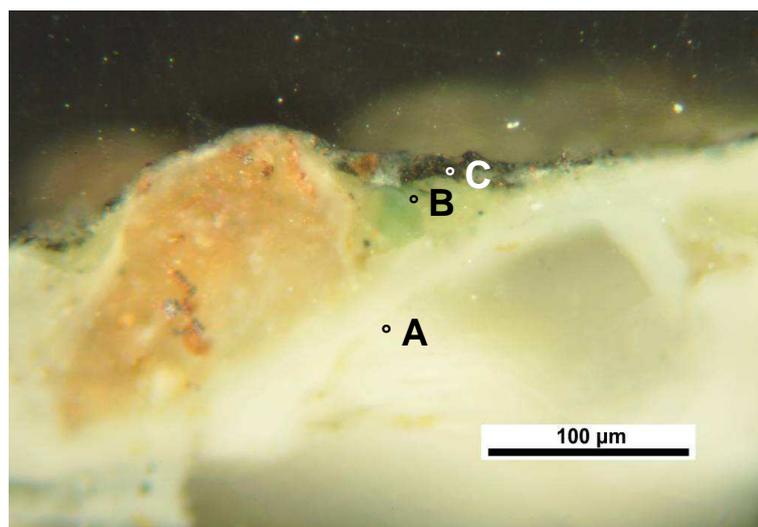


fig. 4.63 – microfotografia in luce bianca trasmessa (sezione lucida, 20X)



Strato	Spessore (µm)	Colore	Descrizione
A	> 300	Bianco	Intonachino
B	30-40	Verde	Pigmento (prima stesura)
C	10-20	Nero	Pigmento (seconda stesura)

fig. 4.64 – microfotografia in luce bianca trasmessa, particolare (sezione lucida, 20X)

4.2.7.2 Indagini ESEM

La zona del dipinto da cui proviene il campione non aveva segnalato la presenza di rame, per cui il pigmento verde utilizzato non può essere paragonabile a quello già riscontrato nel campione 12. Tale considerazione viene avvallata dalle analisi composizionali in modalità EDS; i grani che in MO si presentavano verdi contengono significative quantità di ferro, silicio, alluminio e potassio (tab. 4.22) più calcio e magnesio provenienti, come già visto in precedenza, dall'intorno del punto analizzato. Il pigmento nero è stato osservato sottoforma di grani più scuri (quindi più leggeri) nelle immagini in modalità BSE. Non si è eseguita una quantificazione degli elementi in tali punti poiché si evidenziava già dallo spettro acquisito in tempo reale, la preponderanza di zolfo e soprattutto carbonio (fig. 4.67), elemento questo che non può essere inserito in una analisi semiquantitativa affidabile. La composizione dell'intonachino non presenta differenze di rilievo se rapportata a quelle già riscontrate negli altri campioni (tab. 4.21). In base a tali informazioni si possono già avanzare delle ipotesi sul pigmento verde e nero. Il primo molto probabilmente è una terra verde composta dai silicati celadonite e glauconite. Il secondo pigmento è di natura organica, con una non trascurabile presenza di zolfo; tale materiale ben si potrebbe identificare con un nero fumo proprio per tale particolarità. Quest'ultimo pigmento è probabilmente lo stesso che si trova nel campione 11 ma che non è stato possibile identificare con certezza in

esso. La mescolanza di terra verde e nero fumo dona alla stesura una tinta verde scura che effettivamente si riscontra nel dipinto.

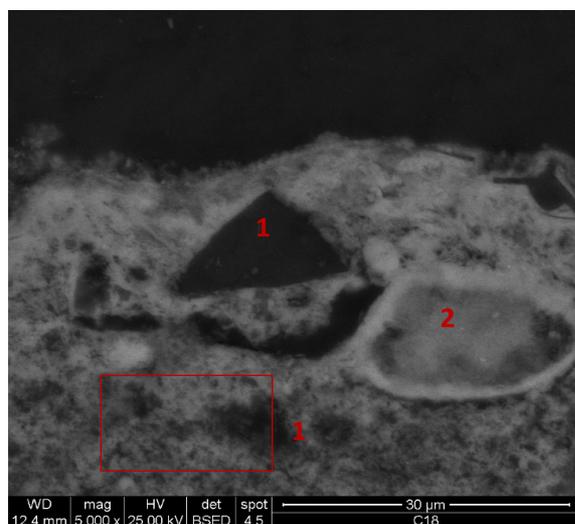


fig. 4.65 – Mappatura dei punti analizzati nel campione 18.

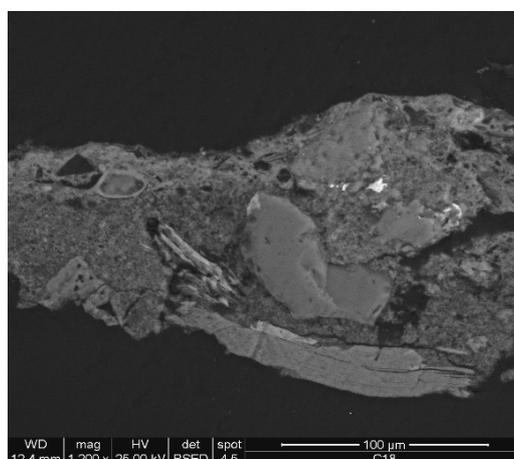


fig. 4.66 - Stratigrafia visibile in MO del campione 18.

Intonachino (area 1)	
Elemento	At %
Mg	28,7
Al	1,3
Si	4,1
K	0,7
Ca	64,9
Fe	1,1

tab. 4.21

Pigmento verde (spot 2)	
Elemento	At %
Mg	11,4
Al	5,9
Si	53,3
K	10,3
Ca	6,12
Fe	13,3

tab. 4.22

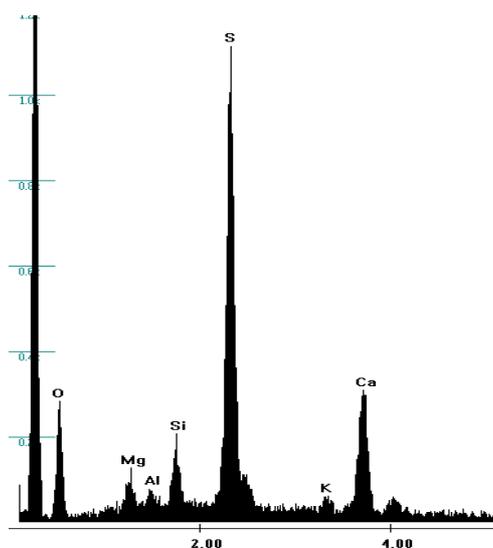


fig. 4.67 – Spettro EDS del pigmento nero nel campione 18 (spot 2).

4.2.7.3 Indagini μ -Raman

Per quel che riguarda il pigmento verde si può ipotizzare la presenza di glauconite (fig. 4.68), anche se la posizione del picco a 553 cm^{-1} non corrisponde a quella segnalata nel database RRUFF dell'Università dell'Arizona. Tuttavia tale picco sembra variare di molto la sua lunghezza d'onda dal momento che è stato evidenziato anche a 591 cm^{-1} ^[26]. Inoltre gli altri picchi caratteristici sono in linea con quelli rintracciati in

bibliografia. Questo pigmento è perciò da considerarsi una terra verde naturale composta con tutta certezza da glauconite e con buona probabilità da celadonite.

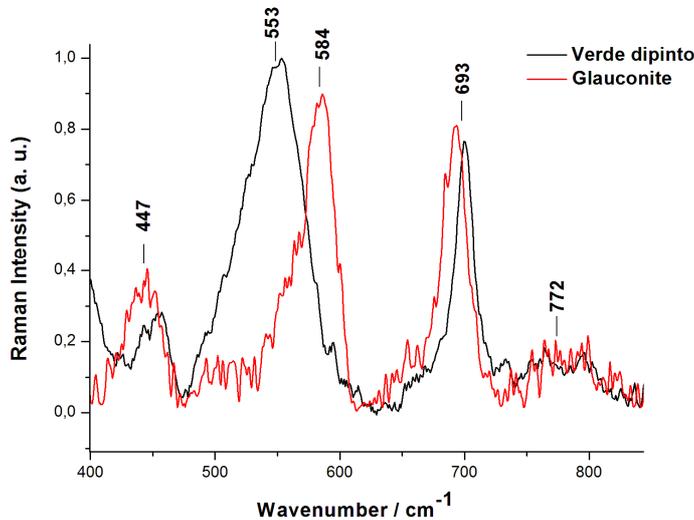


fig 4.68 – Spettri μ -Raman del campione 18 (in nero) e del campione di glauconite ricavata dal database RRUFF (in rosso).

Per quel che riguarda il pigmento nero, si ha la conferma della sua natura vegetale (nero fumo) e non animale (nero d'ossa). Questo grazie alla strumentazione μ -Raman che ha permesso di raffrontare le particelle carboniose di colore scuro del campione con il pigmento *nero di pesca* prodotto dalla Kremer ovvero una sostanza ottenuta attraverso la combustione di materiale legnoso. Entrambi gli spettri sono caratterizzati da due soli picchi a 1347 cm^{-1} e a 1600 cm^{-1} perfettamente sovrapponibili.

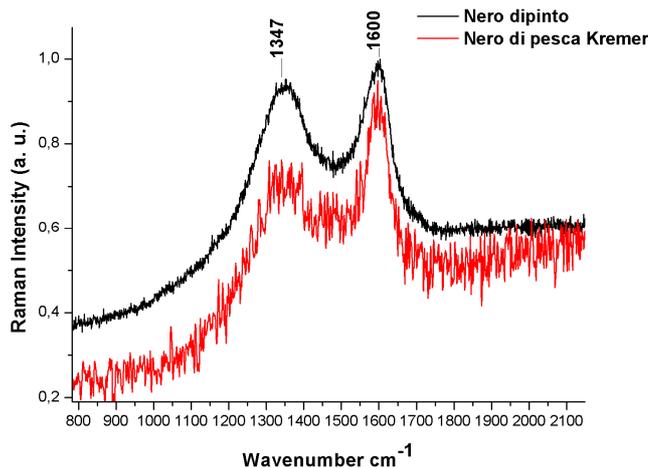


fig 4.69 – Spettri μ -Raman del campione 18 (in nero) e del campione di nero di pesca rilevato in laboratorio (in rosso).

Si esclude al contempo che il pigmento nero nel dipinto possa essere di ricavato da ossa animali carbonizzate poiché sarebbe visibile nello spettro un picco di bassa intensità ma distinguibile a circa 960 cm^{-1} cosa che non si è registrata durante le misurazioni.

4.3 Misurazioni in situ con XRF portatile dopo il restauro

Dopo la conclusione delle varie operazioni di restauro del dipinto (si veda il capitolo seguente), sono state effettuate nuove misure in situ. Tali misurazioni hanno avuto molteplici finalità:

1. In primo luogo quella di osservare eventuali differenze dei segnali XRF a seguito dell'azione di pulitura compiuta durante il restauro. Per far questo si sono analizzati alcuni dei punti già presi in considerazione prima del restauro raccogliendo i loro spettri con la stessa differenza di potenziale (50 kV) e lo stesso tempo di conteggio (300 secondi) in modo da avere spettri confrontabili.
2. Analizzare i ritocchi effettuati ad acquerello per risarcire le abrasioni nel dipinto (50 kV, 180 secondi).
3. Registrare la presenza di ulteriori pigmenti nelle nuove porzioni del dipinto venute alla luce (50 kV, 180 secondi).

Per le ultime due categorie di misurazioni si è preferito eseguire acquisizioni di 180 secondi poiché si è ritenuto un intervallo sufficiente per comprendere ugualmente la composizione dei punti e per poter eseguire un numero maggiore di punti nel tempo a disposizione per le indagini.

4.3.1 Differenze dei segnali XRF pre e post restauro

Quando vennero eseguite le analisi XRF preliminari al restauro, il dipinto era ancora coperto per gran parte dagli strati di tinteggiature stese dopo la sua esecuzione. Ma non solo. Vi era una sottile ma visibile patina di materiale incoerente costituito con ogni probabilità da pulviscolo atmosferico, polvere di calce che proveniva dalle tinteggiature deterioratesi e, non da escludere, da piccole particelle carboniose provenienti dalla fuliggine (si ricordi che l'ambiente era parte di un refettorio ed era situato non lontano dalle cucine). Durante il restauro si è andato a eliminare questo strato di pulviscolo attraverso la pulitura messa in opera con spugne bagnate con un tensioattivo e biocida (si veda anche in tal caso il capitolo seguente). Durante tale procedura non si è rilevata, almeno macroscopicamente, la perdita di colore dalla pellicola pittorica, indice di una buona tenuta dei colori. Anche per questo, al termine del lavoro di restauro non si è applicato nessun protettivo filmogeno tale da ricoprire la stesura pittorica. La pellicola pittorica è quindi libera da quei componenti che in qualche modo potevano "schermare" o "inquinare" i segnali raccolti lo spettrofotometro XRF; elementi non del dipinto ma

dell'ambiente che lo accoglie. In altre parole ci si aspetta le seguenti variazioni negli spettri che si acquisiscono una volta ripulita la superficie da analizzare:

- Diminuzione del segnale proveniente dalla polvere delle tinteggiature, riscontrabile con una minore intensità del picco del calcio. Tale picco potrebbe anche diminuire poiché con la pulitura si è asportato anche il solfato di calcio (CaSO_4) derivato dal degrado del carbonato.
- Aumento dell'intensità del picco riconducibile al pigmento (ferro se una terra, cobalto se smaltino ecc.).

Per la componente carboniosa accumulatasi con il tempo non esiste un parametro dello spettro che possa indicare una sua diminuzione, per il fatto che il pulviscolo e i resti della combustione non sono rilevabili dalla strumento poiché composti da elementi troppo leggeri (C,H,N,O,S ecc.).

C'è però un problema di tipo pratico con il quale ci si deve confrontare. La pellicola pittorica non è una stesura di spessore uniforme, tanto meno di omogenea composizione. Per ottenere due spettri perfettamente confrontabili si deve necessariamente rintracciare nuovamente lo stesso millimetro quadrato (superficie di analisi dello strumento) che si era misurato in precedenza. Nel precedente paragrafo dedicato alle osservazioni in MO o con l'ESEM si può notare come lo spessore della pellicola pittorica sia irregolare e talvolta anche di molto solamente nello spazio di poche centinaia di micron. E' facile immaginare che uno spettro di confronto acquisito anche solo qualche decimo di millimetro al di fuori del punto analizzato in precedenza darebbe un segnale dei suoi elementi "cromofori" maggiore o minore in base allo spessore della pellicola pittorica, senza che questo voglia dire necessariamente e rispettivamente che il punto sia stato ripulito sufficientemente o no.

Nell'impossibilità, penso comprensibile, di rintracciare gli stessi esatti punti senza una registrazione "topografica" rigorosa degli *spot* precedenti, ci si è trovati ad acquisire spettri che solo con una certa approssimazione potevano essere quelli visti nella prima campagna. I risultati si presentano di difficile interpretazione proprio perché non vi può essere la sicurezza che la zona analizzata sia esattamente la stessa.

Nel caso del viola presente nelle ali dell'arcangelo Gabriele (punto 5 delle precedenti analisi) si nota una diminuzione del calcio e un corrispondente aumento del segnale del cobalto (fig. 4.70). Questo indicherebbe la rimozione della polvere di carbonato delle tinteggiature successive o del solfato di calcio. Diminuisce però anche il segnale del

ferro che come si è precedentemente dimostrato è responsabile della colorazione viola assieme allo smaltino.

Il punto bruno preso in considerazione per il confronto è situato sulla chioma dell'arcangelo Gabriele (punto 3). In tal caso si osserva una diminuzione del segnale proveniente dalla terra d'ombra (Fe e Mn) mentre il segnale del calcio rimane pari a quello già riscontrato in precedenza (fig. 4.71).

Si è analizzata anche la colorazione rosa presente nello stesso arcangelo (punto 15) e si è evidenziata una pressoché identica sovrapposizione tra lo spettro acquisito prima del restauro e quello raccolto dopo l'operazione di pulitura, eccetto per una minima diminuzione del picco relativo al calcio (fig. 4.72).

Il colore giallo costituito dalla terra gialla (ocra) è stato analizzato nuovamente sul precedente punto di analisi 41. Si nota dalla fig. 4.73 un aumento generalizzato di tutti i picchi e non solo del picco relativo al Fe che dà la colorazione alla zona investigata. Questo potrebbe indicare la rimozione dello strato carbonioso che tendeva a "schermare" la pellicola pittorica prima della pulitura.

La pigmentazione verde composta dalla glauconite-celadonite, ovvero dalla terra verde, è stata indagata nuovamente nel punto 36, mettendo in luce il fatto che il picco del ferro aumenta di intensità mentre il picco del calcio rimane invariato.

Infine il pigmento verde composta dal rame è stato analizzato nella zona corrispondente al medaglione dell'angelo di destra (punto 19), evidenziando un aumento del picco del rame e una lieve diminuzione dell'intensità del calcio.

Come si può dedurre dal confronto degli spettri ricavati dalle indagini pre e post restauro si comprende che i dati raccolti siano di difficile interpretazione e che essi possano trovare spiegazione solamente nel fatto di non avere effettivamente analizzato i punti che erano stati focalizzati dallo strumento nel corso delle precedenti analisi. A tal proposito nella fig. 4.76 si propone un confronto tra tre spettri ricavati dallo stesso provino prodotto in laboratorio con la tecnica a fresco stendendo del rosso di Pozzuoli (terra rossa), nel quale si sono analizzati tre punti ad una distanza tra loro di soli 2-3 mm. Si nota che vi è una differenza tra i picchi del pigmento (Fe) o del supporto (Ca) che non è riconducibile alla pulizia o meno della superficie (il campione era stato creato tendendo all'uniformità della sua superficie) ma evidentemente solo al punto di campionamento e quindi allo spessore della pellicola pittorica.

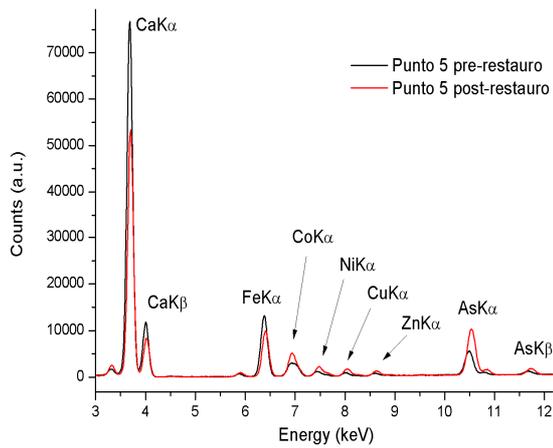


fig. 4.70 – Spettro pre e post restauro del punto 5 (viola).

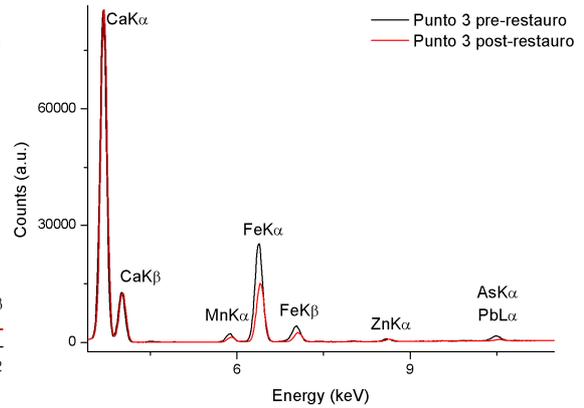


fig. 4.71 – Spettro pre e post restauro del punto 3 (bruno).

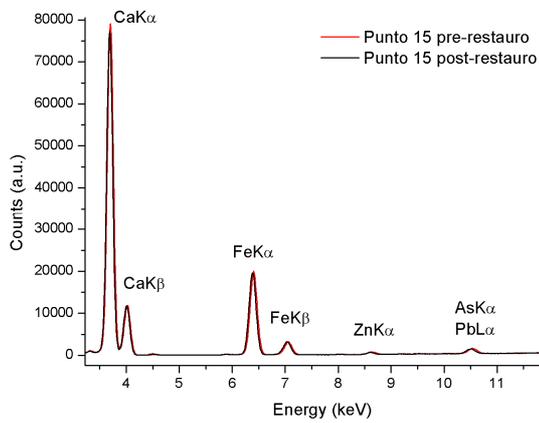


fig. 4.72 – Spettro pre e post restauro del punto 15 (rosa).

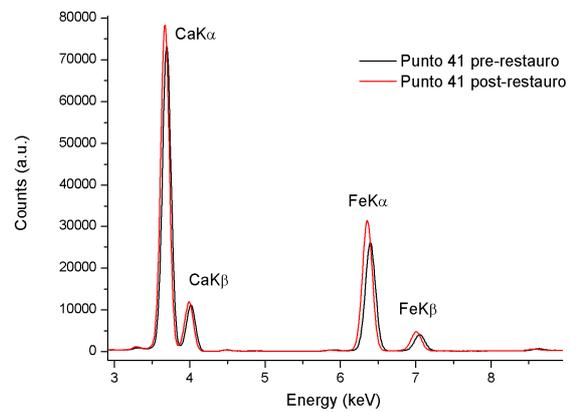


fig. 4.73 – Spettro pre e post restauro del punto 41 (giallo).

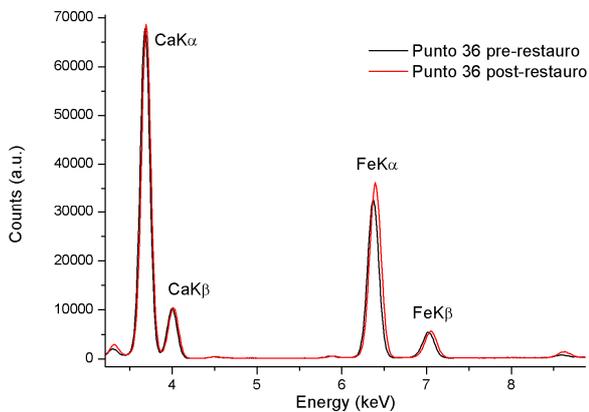


fig. 4.74 – Spettro pre e post restauro del punto 36 (terra verde).

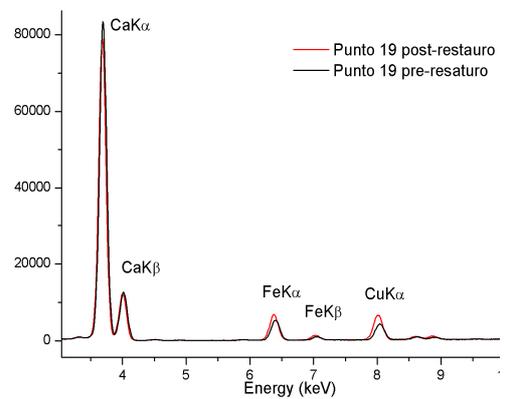


fig. 4.75 – Spettro pre e post restauro del punto 19 (verde di rame).

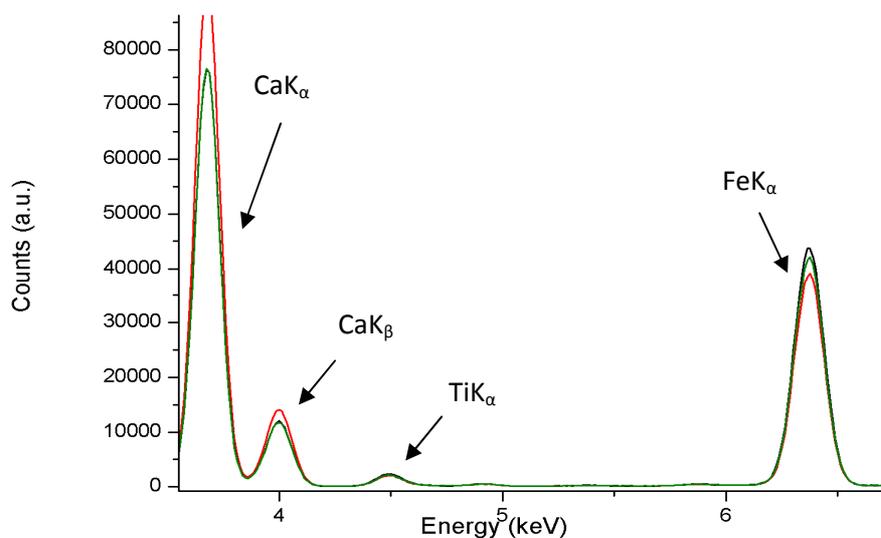


fig. 4.76 – Confronto tra spettri ottenuti da misurazioni effettuate in tre diversi punti lontani tra loro 2-3 mm di un provino di affresco preparato in laboratorio. Si sono utilizzati tre colori (rosso, nero e verde) per evidenziare i tre differenti spettri

4.3.2 Indagini sui pigmenti utilizzati nel ritocco pittorico durante il restauro

Una finalità delle analisi post-restauro era quella di indagare che tipo di segnali (e quindi i relativi elementi che li emettevano) venivano raccolti dalla strumentazione XRF portatile nei punti ritoccati ad acquerello durante il restauro. Tali zone sono semplicemente delle sottili velature stese dalla restauratrice per risarcire cromaticamente localizzate porzioni che presentavano la caduta della pellicola pittorica. I colori utilizzati sono degli acquerelli della *Winsor & Newton* e della *Van Gogh*, entrambe aziende specializzate nella produzione di pigmenti che tendono a ricreare almeno nella tonalità quelli naturali. Il punto di vista che è sembrato interessante è quello non tanto di analizzare direttamente i pigmenti tal quali, ma di vedere che tipo di spettri si ottengono analizzandoli direttamente quando sono stati già stesi sul dipinto. Si riportano perciò di seguito le considerazioni e gli spettri per tipologia di colore.

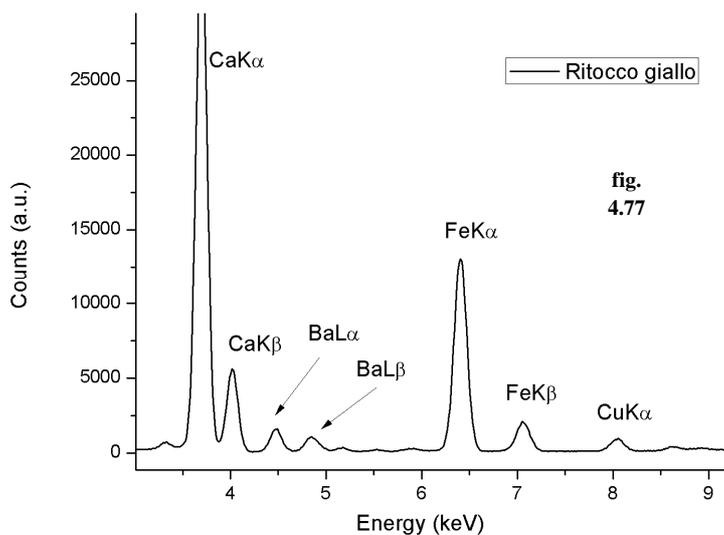


fig. 4.77

Giallo: Le colorazioni gialle applicate durante il restauro sono dichiarate essere “Ocre Gialla” dalla *Van Gogh*. Dallo spettro si vede un picco significativo del ferro che giustamente è riconducibile alla limonite o goethite ovvero ossidi-idrossidi di ferro (gialli) come nelle ocre/terre naturali. Vi è però un rilevante

contributo del bario (Ba) che in effetti potrebbe dare colorazioni gialle se in presenza anche di cromo ($BaCrO_4$) ma tale secondo elemento non è stato rilevato. E' quindi probabile che il bario sia stato introdotto dal produttore sottoforma di solfato ($BaSO_4$) poiché tale composto è uno sbiancante e viene utilizzato spesso per schiarire tonalità troppo scure di una colorazione. Il picco del rame (Cu) invece è relativo a un pigmento non giallo comunque miscelato durante la stesura per ottenere un tonalità più consona per la zona da ritoccare.

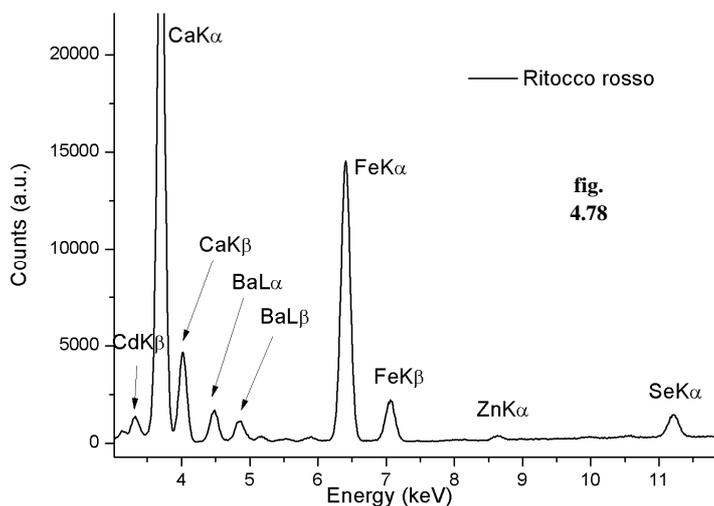


fig. 4.78

Rosso - rosa: Nelle porzioni ritoccate di rosso con il colore “Rosso di Cadmio” della *Winsor & Newton* si nota ovviamente la presenza di cadmio (Cd) e di selenio (Se); infatti il solfoseleniuro di cadmio è di colore rosso. Ancora una volta si riscontra il

bario che però può essere legato non tanto al pigmento rosso quanto ad una mescolanza tra quest'ultimo e il giallo visto in precedenza.

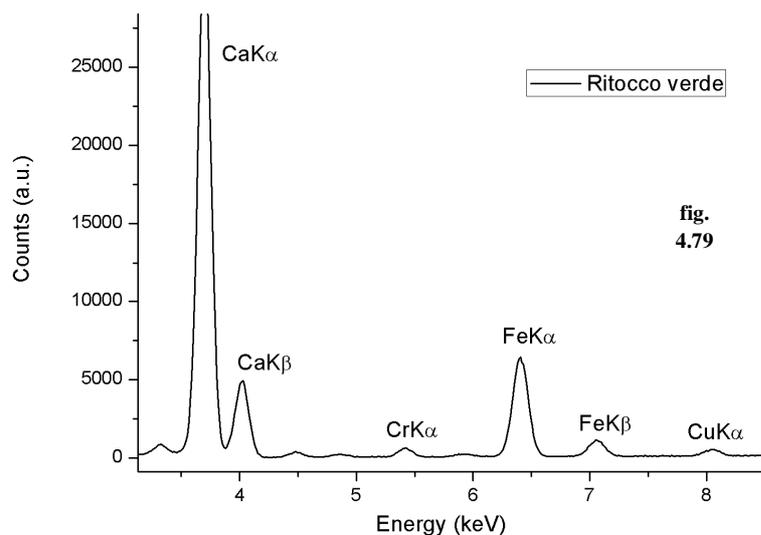


fig. 4.79

spettro presentato è data dal fatto che il punto di analisi era in prossimità della colorazione di rame originale data dall'artista.

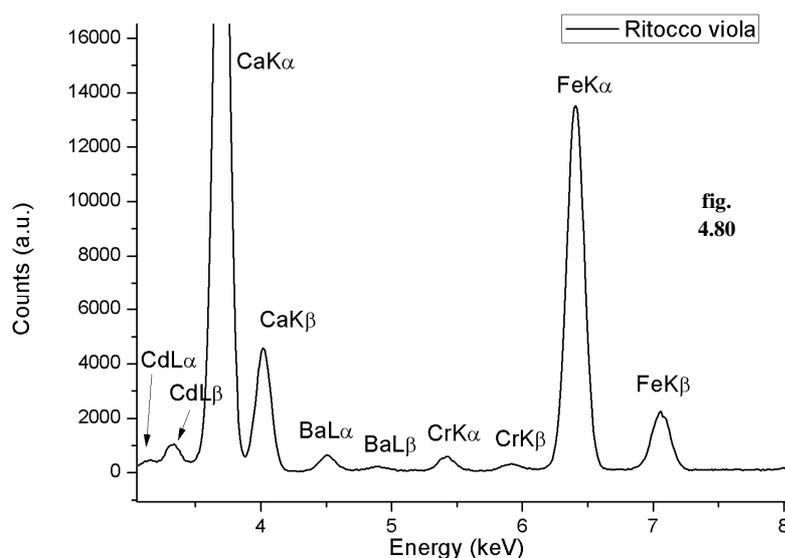


fig. 4.80

violacee che con un colore viola reimpostato sarebbe difficile riproporre. Troviamo perciò nelle zone ritoccate il rosso (il cadmio ne è un indizio), ma si riscontra l'assenza di un elemento che possa apportare il colore blu (il bario e il cromo sono di altri colori come si è visto ma non sono afferibili ad un pigmento blu). Tutto questo è spiegabile dal fatto che il blu impiegato è un "Oltremare Francese" della *Winsor & Newton* il quale è di natura artificiale, ma ricalca la composizione dell'oltremare naturale $((Na,Ca)_8[(Al,Si)_{12}O_{24}](SO_4,S))$; perciò è composto da elementi non rilevabili dallo strumento impiegato, eccetto il Ca che però ha un segnale proveniente anche dall'intonachino perciò non rappresentativo del pigmento.

Verde: Per tale colorazione si è utilizzato il pigmento "Ossido di Cromo" della *Winsor & Newton*. Come si deduce dal nome si tratta di un ossido di cromo Cr_2O_3 , e in effetti dallo spettro se ne nota la presenza anche se non molto marcata. La presenza di rame nello

Viola: Nella "tavolozza" utilizzata per il ritocco pittorico non vi era un acquerello di colore viola, perciò si è dovuto mescolare blu e rosso, curiosamente allo stesso modo dell'autore del dipinto. In effetti vi sono nell'opera molte sfumature di tonalità

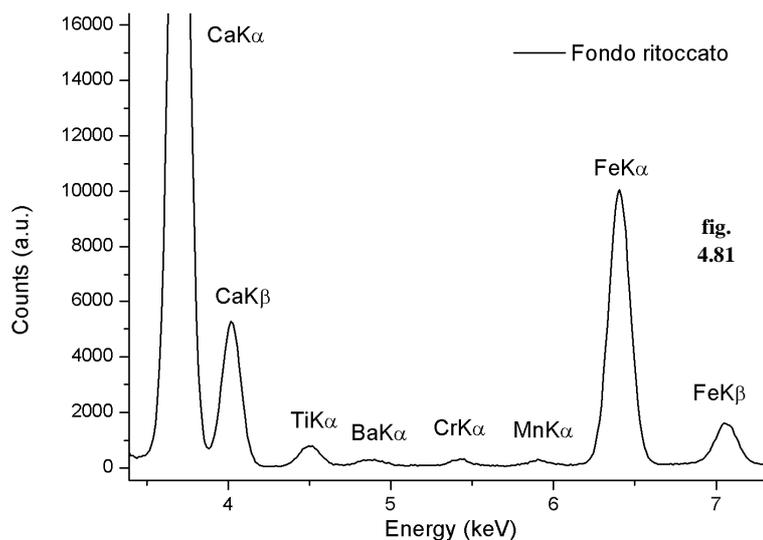


fig. 4.81

Sfondo: Il colore di sfondo che venne steso dall'autore del dipinto nelle porzioni recanti le raffigurazioni sceniche ha una tonalità difficilmente classificabile; si tratta di un colore grigio-terra di Siena bruciata con una tendenza al verde in talune zone. Per ricostruire

questa non semplice cromia durante il restauro si comprende dallo spettro che si è utilizzato il verde di cromo, una ocre gialla (che presenta bario) e una “terra d’ombra” della *Van Gogh*. Tale pigmento è dichiarato cromaticamente simile alla terra d’ombra naturale ma composizionalmente ha una significativa quantità di titanio al suo interno (sottoforma probabilmente di ossido per rendere più brillante il colore), sembra facile immaginare aggiunto dalla casa produttrice volontariamente.

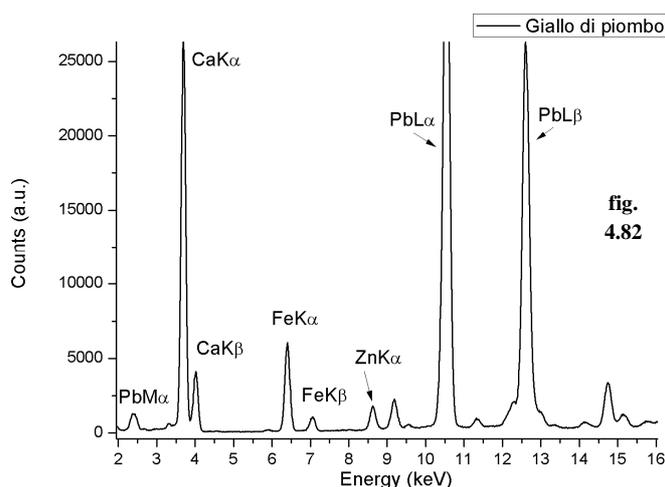
Queste analisi sui pigmenti stesi durante il restauro portano a una interessante considerazione. L’utilizzo di acquerelli per le stesure da eseguire sulle abrasioni è stato dettato poiché l’acquerello si lega debolmente alla superficie dell’intonaco e perciò è del tutto reversibile. Inoltre si è posta attenzione anche alla distinguibilità dell’operazione poiché si sono stese solo delle sottili velature che, viste da vicino, sono percepibili mentre da lontano aiutano l’occhio dell’osservatore a ricomporre l’unità cromatica dell’opera. Ma la distinguibilità tra originale e ritocco, si è appena visto, c’è anche a livello chimico, sono cioè rintracciabili potenzialmente per diversi anni le tracce lasciate dall’opera della restauratrice in modo da discriminare, anche senza informazioni “storiche”, ma solo con analisi simili, la parte eseguita nel restauro da quella dall’autore del dipinto.

4.3.3 Ulteriori pigmenti riscontrati nelle parti di dipinto portate alla luce dopo l’intervento di restauro

Ultima finalità delle indagini XRF in situ dopo il restauro era quella di analizzare nuovi punti del dipinto che prima erano ricoperti dalle tinteggiature che lo celavano in gran parte. Con una certa sicurezza si può dire di aver riscontrato due altri pigmenti utilizzati

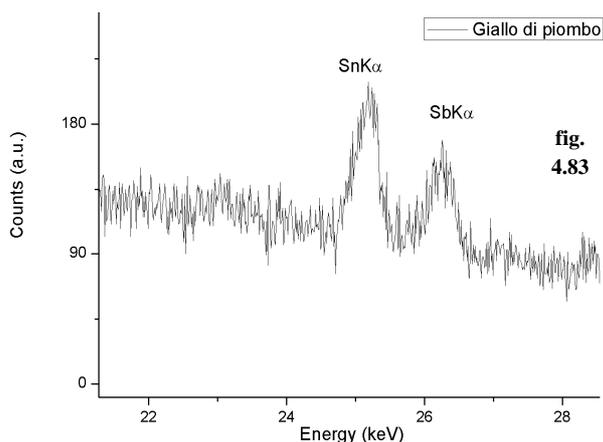
dall'artista per comporre il suo dipinto. Essi sono collocati in porzioni estremamente circoscritte dell'opera. E' anche vero però che una parte rilevante del dipinto è andata persa perciò queste colorazioni potrebbero essere state impiegate altrove.

Giallo di Piombo



Tale pigmento è stato riscontrato sulla zona corrispondente alla spalla di un santo raffigurato nella porzione centrale del dipinto (fig. 4.85). Si tratta di quel che sembra un riflesso di luce sulla base verde della veste. Purtroppo il resto della figura del santo è andata persa. Come si

vede dallo spettro (fig. 4.82) e dal particolare dello stesso (fig. 4.83) si nota un segnale molto elevato del piombo, una significativa presenza di zinco, e un debole picco (più per un limite strumentale) dello stagno (Sn) e dell'antimonio (Sb). Ferro e calcio provengono dall'intonachino o dal pigmento verde che è risultato essere terra verde alla pari di quella già vista fin qui. Trovandosi con queste informazioni sono due i pigmenti



gialli a base di piombo che possono avere tale composizione; si può trattare di *Giallo di Napoli* (Pb₃(SbO₄)₂) e questo spiegherebbe anche la presenza anche dello zinco poiché viene utilizzato nel processo per l'ottenimento di questo pigmento (ne rimangono tracce come impurità). Oppure potrebbe essere

un *Giallo di Piombo e Stagno* (Pb₂SnO₄). Sono comunque due pigmenti molto conosciuti e impiegati fin dall'antichità in tutta Europa, ed entrambi hanno una discreta resistenza chimica nella tecnica dell'affresco. Non è da escludere che si tratti di una miscela tra i due, ma in base alle informazioni che si hanno con la tecnica XRF non si può attribuire tale colorazione all'uno o all'altro giallo, anche se sembrerebbe più

fondata l'ipotesi che porta al Giallo di Napoli poiché, mentre un debole picco relativo allo stagno è presente in tutti gli spettri raccolti per i vari pigmenti, quello dell'antimonio viene riscontrato solo per questo tipo di giallo.

Nero di Ferro

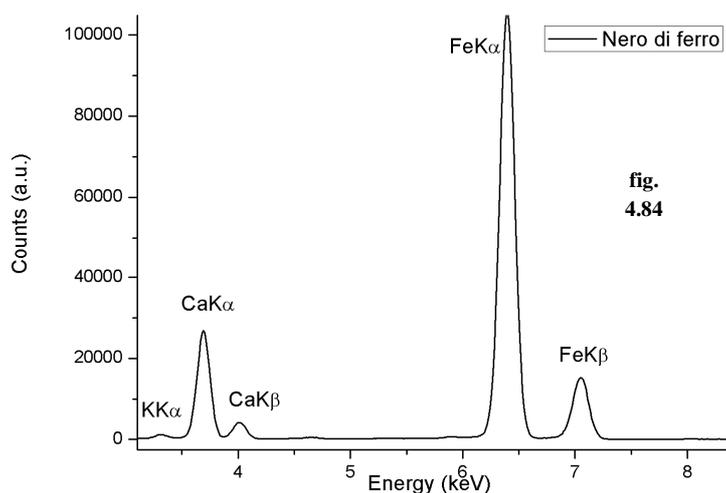


fig. 4.84

All'incirca nella stessa zona nella quale si è notato il giallo contenente piombo si è riscontrata una colorazione nero-violacea che venne stesa per eseguire una ombreggiatura (fig. 4.85). In tale punto si è rilevato un forte segnale del ferro (che è pure

l'unico elemento rintracciato eccetto il calcio) che non poteva semplicemente provenire dalla sottostante stesura della terra verde. Un colore nero a base di ferro potrebbe essere la magnetite polverizzata (Fe_3O_4), conosciuta fin dai tempi antichi e ancora abbastanza diffusa nel periodo nel quale venne eseguito il dipinto.



fig. 4.85

Capitolo 5

Il ritorno alla lettura completa dell'opera

Uno degli scopi principali del lavoro di restauro era quello di far tornare in luce ciò che era stato celato da lungo tempo. Si tratta della lettura completa dell'opera, della sua costruzione scenica e della sua iconografia. In figura 5.14 e poi nelle successive 5.15, 5.16 e 5.17 si mostra come si presentava il dipinto una volta descialbato e prima del risarcimento delle lacune. Purtroppo come è ben visibile, la parte centrale è andata perduta per cause dovute a passati interventi di ristrutturazione della parete. Anche la pellicola pittorica che ricopriva alcuni personaggi della scena centrale è andata persa a causa probabilmente del degrado. Di seguito si riassumono le caratteristiche messe in evidenza nel dipinto.

5.1 L'iconografia

Si è confermato che la scena centrale è una rappresentazione dell'Ultima Cena grazie ad una porzione che si direbbe essersi fortunatamente salvata (fig. 5.1). In essa vi possiamo vedere un calice e parte della superficie del tavolo coperto con una tovaglia bianca. I personaggi seduti attorno a questo tavolo sono undici, perciò ne mancano solo due (andati evidentemente persi) per raggiungere il numero di figure presenti tradizionalmente nelle Ultime Cene in pittura. Il momento qui rappresentato è quello nel quale il Cristo rivela il prossimo tradimento ad opera di uno dei discepoli:

« Dette queste cose, Gesù si commosse profondamente e dichiarò: «In verità, in verità vi dico: uno di voi mi tradirà». I discepoli si guardarono gli uni gli altri, non sapendo di chi parlasse. Ora uno dei discepoli, quello che Gesù amava, si trovava a tavola al fianco di Gesù. Simon Pietro gli fece un cenno e gli disse: «Dì, chi è colui a cui si riferisce?». Ed egli reclinandosi così sul petto di Gesù, gli disse: «Signore, chi è?». Rispose allora Gesù: «È colui per il quale intingerò un boccone e glielo darò». E intinto il boccone, lo prese e lo diede a Giuda Iscariota, figlio di Simone. » (Giovanni 13, 21-26)

Il racconto dell'evangelista Giovanni è quello più ricco di dettagli rispetto ai tre vangeli sinottici di Marco, Luca e Matteo. Lo scambio di sguardi tra i commensali e gli indici puntati dei personaggi sulla sinistra vogliono rappresentare la concitazione seguita all'annuncio di Gesù. Sembra di poter attribuire a San Pietro la figura dalla barba canuta

quasi nel centro-sinistra della composizione, mentre il volto che pare più giovanile al centro-destra potrebbe essere San Giovanni, quasi sempre rappresentato in pittura con lineamenti quasi fanciulleschi. Giuda solitamente viene rappresentato di spalle rispetto all'osservatore o comunque dal lato opposto rispetto al Cristo, che nel caso di questo dipinto doveva essere un tempo collocato al centro della composizione; In tal caso il lacerto nel quale si vede una schiena e un gomito piegato potrebbe essere riconducibile a Giuda Iscariota. Gli altri discepoli non sono così facilmente identificabili, ed in effetti essi non hanno sempre avuto connotati fisiognomici "canonici" come quelli appena descritti.



fig. 5.1



fig. 5.2



fig. 5.3

L'altra scena evangelica rappresentata è l'Annunciazione anche se essa è stata in realtà divisa in due riquadri dall'artista. Nella fig. 5.4 si propone un accostamento tra le due

porzioni in modo da avere uno sguardo di insieme. La composizione non ha rilevanti differenze con la tipica iconografia legata all'Annunciazione. Il leggio, la colomba che irraggia con la luce dello Spirito Santo la Vergine Maria, l'ambiente domestico e il giglio nelle mani dell'Arcangelo Gabriele sono elementi che si possono riscontrare nella pressoché totalità dei dipinti con questa tematica.



fig. 5.4

5.2 Le tracce lasciate dal pittore

Con la messa in luce delle parti di dipinto ancora presenti si è potuta avere una panoramica delle incisioni che l'artista aveva eseguito sull'intonachino da poco steso sulla parete (fig. 5.5 e 5.6). Probabilmente si tratta di un ricalco da cartone eseguito con una punta arrotondata e piuttosto spessa, forse lo stesso manico del pennello. Si deduce dalla mappatura delle incisioni che sono stati effettuati diversi "ripensamenti" cioè la campitura delle zone da dipingere non segue sempre pedissequamente ciò che era stato inciso inizialmente. L'esempio più rilevante è la presenza di tracce preparatorie che delineano una sorta di baldacchino o una tenda sopra la figura della Madonna, ma tale dettaglio scenico non venne poi realmente eseguito. Ci sono numerosi punti analoghi più circoscritti sui quali varrebbe la pena focalizzare l'attenzione ma basti dire che nella porzione sinistra del dipinto le incisioni sembrano generalmente più sommarie e rivelano una scarsa precisione nel riportarle dal cartone. Un discorso simile si può fare per i "patrones" cioè per le mascherine utilizzate nella decorazione delle cornici delle scene. Nella parte destra del dipinto il punto di passaggio tra la fine di una mascherina e

l'altra è ben celato mentre nella parte sinistra si nota bene dove finisce un modulo e dove ne inizia un altro. Oltre alle incisioni su intonaco umido si sono notate ciscoscritte tracce di spolvero nella zona sinistra e disegni preparatori a pennello in corrispondenza delle porzioni nelle quali vi è stata la caduta della pellicola pittorica.

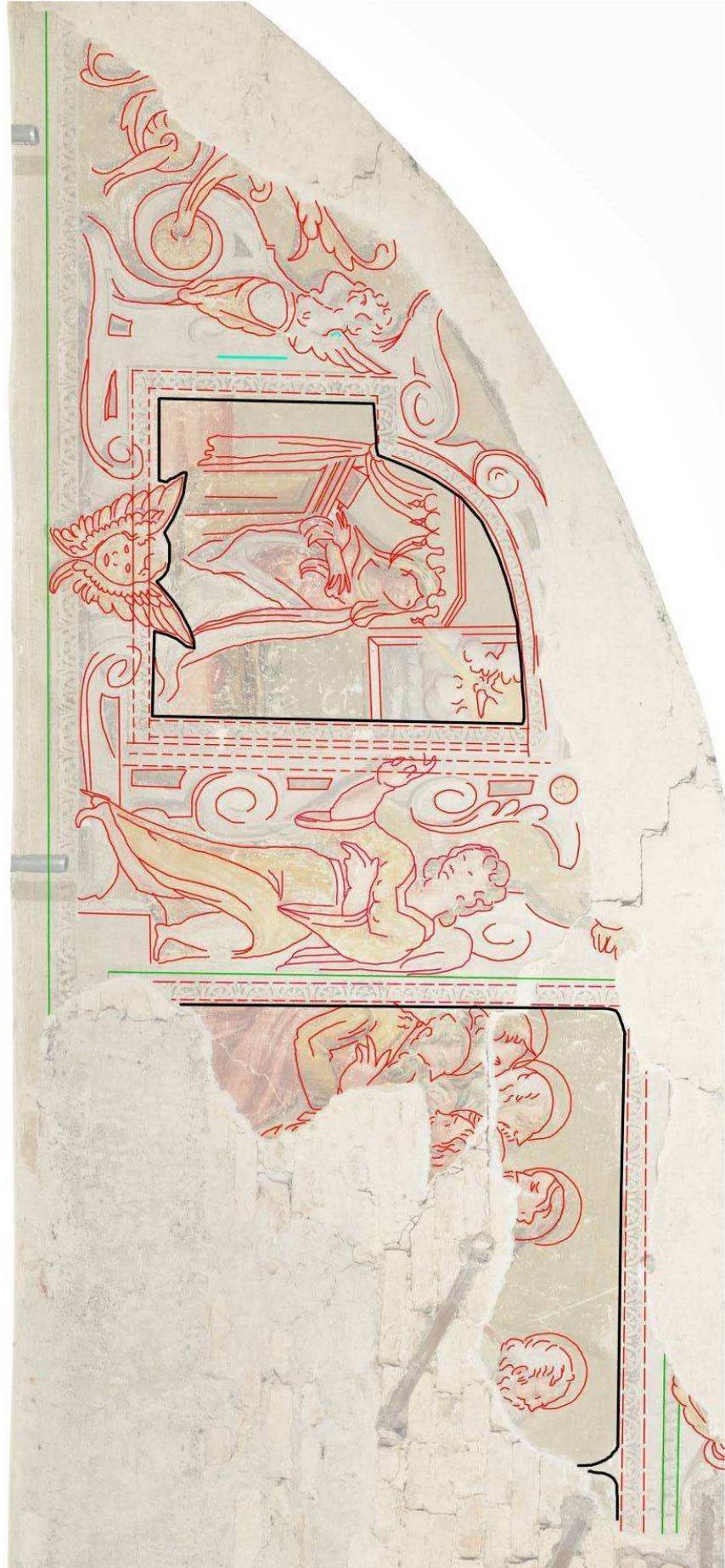


fig. 5.5



fig. 5.6

	Tracce di spolvero		Battute di corda su intonaco fresco
	Limiti delle giornate		Battute di corda a secco
	Incisioni eseguite a mano su intonaco fresco		Tracce preparatorie dipinte

5.3 Lo stile

Si arriva infine a descrivere il modo nel quale l'artista ha rappresentato le fisionomie dei personaggi, le loro pose, il chiaroscuro delle vesti, la volumetria e la prospettiva; in una parola, il suo stile.

A prima vista si potrebbe dire che lo studio dell'anatomia umana sia generalmente carente in questo dipinto. Non si rispettano le proporzioni degli arti, del volto e l'effetto volumetrico dei corpi è pressochè assente. Ne deriva che il senso prospettico delle scene è assente.

C'è però qualcosa in questo dipinto che sembra distaccarsi dalla povertà tecnica ed espressiva delle figure umane; si tratta della cornice, o per meglio dire, del fregio. Quest'ultimo infatti finge in maniera attenta il materiale lapideo. Nella parte destra del dipinto il fregio si arricchisce di semplici ma efficaci giochi di luci ed ombre ben interpretati, che insistono sulle volute e sulle decorazioni. In tal modo si viene a creare un senso tridimensionale della decorazione di non trascurabile qualità. Ancora una volta però la parte sinistra del dipinto nelle zone analoghe della cornice decorativa non presenta caratteristiche simili (fig. 5.7, 5.8) e, anzi, si evidenzia una stesura piatta del colore con una predilezione alla semplificazione dell'effetto luministico.

Osservando allora più attentamente i personaggi dipinti ci si rende conto che anche essi sembrano subire questa dicotomia tecnica e stilistica che investe l'intero dipinto. Infatti i discepoli nella parte sinistra dell'Ultima Cena hanno teste molto più voluminose di quelle che caratterizzano le figure sulla destra (anche se gran parte del colore è andato perduto). Gli occhi stessi vengono dipinti con sufficienza accontentandosi di segnalarli con qualche linea scura. Dall'altra parte della scena si vede l'ipotetico San Giovanni eseguito con ben maggiore cura nel dettaglio; il suo occhio dipinto giunto fino a noi è scandito nelle sue componenti anatomiche in modo accurato (fig. 5.9, 5.10). Ancora nelle figure 5.11 e 5.12 si propone un raffronto tra la veste di un apostolo sulla sinistra con quella di "Giuda" sulla destra; è facile notare come quest'ultima sia ricca di tonalità chiaroscurali che permettono al corpo di avere un suo proprio volume nello spazio, a differenza dei personaggi quasi stilizzati sulla sinistra della scena.



fig. 5.7



fig. 5.8



fig. 5.9



fig. 5.10



fig. 5.11



fig. 5.12

5.4 La data

È comparsa anche una data in numeri romani riportata sulla parte alta della cornice nella zona centrale dell'Ultima Cena (fig. 5.13). Si tratta in realtà di parte di essa poichè risulta evidente la perdita almeno di una cifra finale, distaccatasi assieme alla porzione centrale del dipinto. Quello che si legge oggi è:

M D C X ...

Ovvero il dipinto è sicuramente del XVII secolo; facendo un semplice ragionamento si può dire che con queste quattro cifre iniziali si può ulteriormente restringere l'intervallo cronologico individuando due periodi possibili di esecuzione: uno che va dal 1610 al 1649 e un secondo che va dal 1690 al 1699. Infatti se si fosse trattato di anni diversi da quelli compresi in questi due intervalli si sarebbe utilizzata la lettera L o C al posto della X.



fig. 5.13

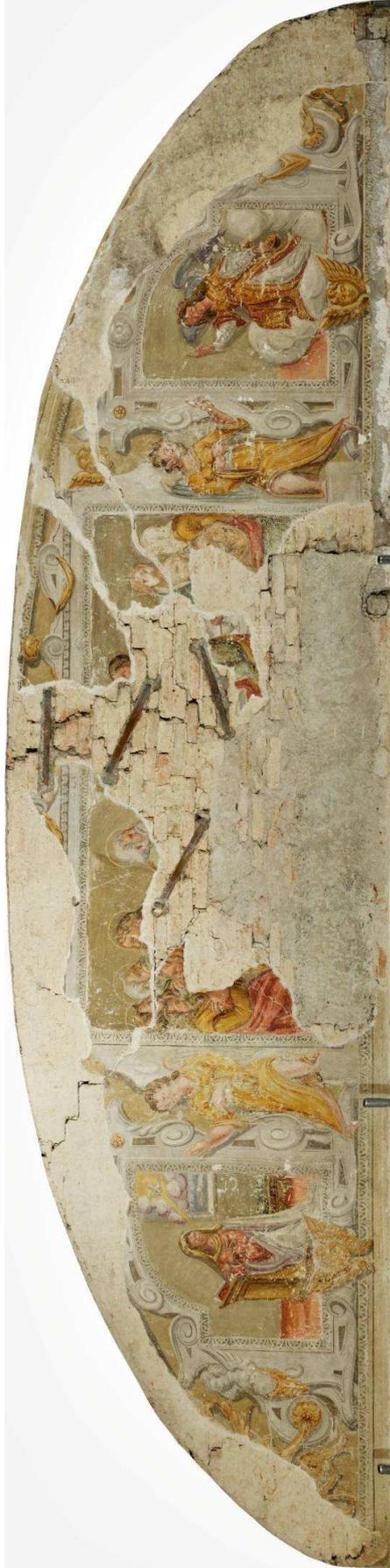


fig. 5.14



fig. 5.15



fig. 5.16



fig. 5.17

Capitolo 6

Conclusioni

Il lavoro svolto sul dipinto dell'ex monastero di Santa Caterina si è differenziato in tre linee guida. La prima ha seguito le tracce storiche lasciate dalla comunità religiosa che ha assistito all'esecuzione dell'opera, perciò gli scritti del monastero conservati negli archivi padovani. Il secondo approccio ha studiato l'oggetto materiale con metodologie scientifiche prima, durante e dopo il lavoro di restauro. Infine l'ultimo filone è rappresentato dallo studio storico-artistico del dipinto nel tentativo di dare un nome all'autore.

È giunto quindi il momento di intrecciare tutte le informazioni raccolte e di dare un quadro sintetico dell'opera.

6.1 La tecnica pittorica

Il lavoro di tesi si è prefisso di comprendere quali pigmenti vennero utilizzati durante l'esecuzione del dipinto nonché il metodo impiegato per applicarli sulla parete.

Per quel che riguarda la tecnica si è visto dalle indagini ESEM che si tratta di stesura a fresco con l'ausilio di calce magnesiaca come medium per disperdere i pigmenti. In un solo campione (13) si è notato che l'intonachino era in una certa quantità già carbonatato quando venne stesa la pellicola pittorica, indice forse di una applicazione a secco.

La tavolozza utilizzata prevedeva un buon numero di pigmenti. Nella Tab. 6.1 si riporta l'elenco dei pigmenti rintracciati durante il lavoro di analisi con le varie tecniche di caratterizzazione. Sono per la gran parte dei pigmenti che si potevano reperire all'epoca con una certa facilità anche in ambito padovano e si riscontrano in abbondanza anche in altri dipinti di quel periodo. Si pensi allo smaltino che, probabilmente, proveniva da Venezia, data la vocazione di questa città per la produzione del vetro. Vi sono poi le terre che ancor oggi vengono provengono dalle zone collinari o montane del vicentino e del veronese. Non è stato possibile definire con certezza la natura del verde che contiene rame; la presenza di zinco (indagini ESEM, campione 12) può aprire anche l'ipotesi che più che di sola mescolanza malachite/azzurrite, possa trattarsi di rosasite $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, un minerale blu-verde che può trovarsi in associazione con la malachite. Il giallo di piombo comparso alla fine del restauro (probabilmente Giallo di

Napoli) e il nero contenente ferro, anch'esso rivelato solo dopo il termine dei lavori, sono limitati oggi a zone molto circoscritte del dipinto. Forse l'autore ne avrà fatto maggior uso nella zona centrale dell'opera che purtroppo è andata perduta.

Colorazione	Pigmento
	Terra rossa naturale
	Terra gialla naturale
	Terra d'ombra naturale
	Giallo con piombo (Giallo di Napoli)
	Verde con rame (malachite/azzurrite/rosasite)
	Terra verde naturale
	Smaltino
	Nero di carbone vegetale (nero fumo)
	Nero di ferro (magnetite?)

tab. 6.1

6.2 La datazione

Una domanda che inizialmente veniva posta, ancor prima della messa in luce completa del dipinto, era quella che chiedeva la collocazione temporale della sua esecuzione. Indubbiamente il ritrovamento seppur parziale della data ci conferma che il pittore eseguì l'opera certamente o tra il 1610 e il 1649 oppure tra il 1690 al 1699; tuttavia tale arco di tempo può essere ulteriormente ristretto. Per questo fine ci viene in aiuto la componente storica di questo lavoro. In essa si deduce che il convento venne eretto solo a partire dal 1618, e comunque effettivamente occupato dalle monache nel 1627. Il dipinto perciò non può essere anteriore a questa data. Inoltre, come si è visto nel primo capitolo, la situazione economica del monastero era più agiata nella prima metà del 1600 rispetto alla fine dello stesso secolo. Perciò, se il dipinto costituì una spesa onerosa, è probabile che questa sia stata sostenuta più facilmente a seguito

dell'edificazione del convento, non già alla fine del '600 poichè in tal caso il denaro impiegato sarebbe stato indirizzato preferibilmente alle spese pressanti e quotidiane della comunità religiosa.

Un dato interessante per supportare questa ipotesi ci arriva anche dai dati delle analisi ESEM ricavate dal campione 11 (capitolo 4). Si è evidenziato infatti che alla lunetta era stata precedentemente tinteggiata di bianco con due stesure di calce (più probabilmente una sola stesura eseguita in due mani). Questo induce a pensare che siano intercorsi pochi anni tra l'innalzamento della muratura e l'esecuzione del dipinto; in altre parole se l'opera fosse stata eseguita nell'ultimo decennio del XVII secolo si sarebbe riscontrata sicuramente una più complessa stratificazione di tinteggiature prima dell'intonachino steso dal pittore. Infine è utile sottolineare che con la sola campagna con XRF portatile precedente al restauro si era trovato lo smaltino e quindi datato il dipinto tra la metà del XVI secolo e la metà del XVIII, pur in assenza di una minima collocazione temporale del dipinto (le ricerche in storiche e d'archivio non avevano ancora riportato informazioni utili in tal senso e la data dipinta non era ancora visibile). In base a tutti questi dati si può supporre con una certa ragionevolezza che il dipinto sia stato eseguito tra il 1627 e il 1650.

6.3 L'autore

Un'altra domanda che ci si poneva era quella riguardante l'attribuzione dell'opera a uno specifico pittore. Si è già visto che dai documenti archivistici dell'epoca non risultano pagamenti a pittori, ma solo a maestranze generiche come muratori, carpentieri o fabbri. Non risultano ugualmente pagamenti per l'acquisto di pigmenti o colori; si citano solamente le forniture di calce o sabbia ma sempre in relazione ad interventi di manutenzione del complesso o delle abitazioni intestate al monastero.

Da questa assenza di informazioni si potrebbero ricavare due ipotesi:

1. Il contratto e il pagamento per l'esecuzione dell'opera non sono stati effettuati; questo porterebbe ad individuare l'autore in qualche personalità molto vicina alle monache. Una persona che ha offerto la produzione del dipinto eseguito forse di sua mano e a sue spese, come una sorta di donazione al convento. In questa ottica si arriverebbe a pensare anche che l'autore sia una monaca o una donna accolta nella comunità. È raro ma documentato, infatti, che nei monasteri (anche quelli femminili) si

formassero piccole botteghe artistiche autonome alla stregua di quelle portate avanti dagli artisti nelle varie città. Questa ipotesi “interna” non trova però supporto dai documenti d’archivio; si trovano infatti minuziosamente segnalate le spese per l’acquisto del cibo da consumare nel convento, ma non si trova però traccia di materiali riconducibili ad attività artistiche.

2. Il pagamento è avvenuto ma non è stato registrato o la ricevuta è andata dispersa. Quest’ultima affermazione può apparire semplicistica, ma nella consistente mole di documenti relativi al monastero di Santa Caterina conservati in Archivio di Stato di Padova non è da escludere che qualche foglio possa essere andato perduto. Bisogna anche precisare che il fondo è composto da vari tomi i quali hanno subito varie traslazioni, accorpamenti, riordini e consultazioni nel corso dei secoli; questo potrebbe essere un fattore che ha portato alla lunga a perdere parte degli scritti riguardanti l’ex convento.

Per dare una fisionomia all’autore (o all’autrice) del dipinto bisogna necessariamente ricorrere al dato oggettivo e materiale che è giunto fino a noi. In primo luogo si può notare una difformità stilistica nel dipinto; è possibile quindi dividere idealmente il dipinto in due parti (destra-sinistra), nelle quali l’approccio descrittivo dei personaggi, la loro anatomia e il ruolo che viene dato alla luce sembra quasi essere contraddittorio. Queste osservazioni portano necessariamente all’unica spiegazione che nell’esecuzione del dipinto parteciparono almeno due autori diversi, i quali lavorarono in parallelo sulle due zone. La suddivisione potrebbe coincidere con la linea di contatto tra le due giornate che compongono l’Ultima Cena. Questa organizzazione del lavoro non indicherebbe una gerarchia tra i due pittori; non si nota cioè un “maestro” che eseguì i brani più importanti del dipinto e magari un aiutante, impiegato esclusivamente nel dipingere la decorazione. Si potrebbe trattare quindi di due giovani allievi (e ancora inesperti) di un unico maestro che eseguì solamente il cartone preparatorio. Vi sono in realtà molte altre ipotesi che si possono avanzare da questo punto di vista, ma non aggiungerebbero nulla di certo.

Quel che sembra fuori discussione è che non si trattava di pittori “sprovveduti”; l’esecuzione pratica e materica del dipinto segue quella delineata dai più noti artisti

dell'epoca. Infatti a partire già dalla fine del XV secolo si nota nei dipinti murali una semplificazione degli strati preparatori che passano dalla combinazione rinzaffo-arriccio-intonachino del Cennini (suddivisi a loro volta in molteplici stratificazioni), all'assottigliamento degli stessi con l'abbandono quasi totale dell'arriccio nel XVII secolo. Si è visto che il dipinto di santa Caterina non fa eccezione grazie ancora una volta al campione 11 analizzato con la strumentazione ESEM. Le numerose tracce preparatorie ad incisione, quelle più rade di spolvero e di disegno preparatorio indicano una familiarità con la pittura su parete. Anche la pellicola pittorica presenta una buona adesione e una tenuta della tonalità che, con l'opera di pulitura eseguita nel restauro, ha permesso di avere colorazioni ancora vivide; segno anche questo di autori non improvvisatisi pittori per questa decorazione.

Sembra inoltre che vi siano alcuni richiami alla pittura o all'ambiente artistico dell'epoca. In particolare si può concentrare l'attenzione su due similitudini osservate:

1. L'Ultima Cena della scena centrale richiama alla mente quella su tela che in quell'epoca era collocata nel refettorio dell'abbazia di S. Giustina di Padova (fig. 6.1). L'opera della abbazia era stata eseguita nel 1513 circa dal Romanino (Girolamo di Romano, 1484 circa – 1560). Si nota come il volto e la collocazione di san Pietro sembrano corrispondere. E allo stesso modo sembra vi sia uno spunto anche per i tre personaggi nella penombra sulla sinistra, molto simili a quelli del dipinto di S. Caterina.
2. Il fregio decorativo segue una compartimentazione che è caratteristica della fine del '500 e degli inizi del '600, ovvero del periodo tardomanierista. Un qualcosa di simile lo troviamo in Giambattista Bissoni, che operò solo fino al 1636 (anno della sua morte), nel suo trittico all'epoca collocato nell'oratorio dei Santi Marco Vitale ed Elisabetta in Corte Lando (fig. 6.2); le volute della cornice e la presenza di putti decorativi possono ricordare ciò che è stato dipinto nell'ex monastero. Questa elaborazione dei fregi dipinti prende spunto da quelli invece scolpiti che spesso a Padova si possono rintracciare nelle facciate, per esempio, delle chiese (fig. 6.3), e che si datano a partire dal tardo XVI secolo. Tale parallelo indicherebbe, ancora una volta, che il dipinto venne eseguito quando ancora a Padova era uso rifarsi a stilemi del tardo manierismo, perciò entro la prima metà del '600.

Detto questo non si capisce come un artista che conosceva il modo di preparare gli intonaci, che sapeva come crearsi le linee guida prima di stendere il colore, che applicava con modi e tempistiche adeguate i pigmenti sulla superficie e che, in un certo modo, sapeva rifarsi alle più importanti opere dell'epoca, possa aver eseguito le figure umane totalmente prive di senso plastico e realistico (con i vari distinguo del caso tra un autore e l'altro del dipinto). La spiegazione che si reputa realistica è che chi ha eseguito il dipinto non sia propriamente un artista (o due) abituato a questo tipo di rappresentazioni. Si tratta perciò di quello che potremmo definire come un pittore-decoratore; colui cioè che si sia specializzato nell'esecuzione di dipinti di matrice geometrica, floreale o comunque decorativa eseguiti in maniera meccanica e spesso utilizzando gli stessi cartoni, senza mai o quasi dover rappresentare scene con figure umane. Una figura quindi legata più al mondo artigianale che a quello propriamente artistico, che si trovava a decorare le pareti delle abitazioni private e forse di qualche edificio pubblico.

Trovare i nomi di chi ha dipinto la lunetta non è così semplice, come si è capito, e comunque questa non sarebbe una condizione sufficiente per avere molte più informazioni su chi realmente fosse o fossero questi autori. Quello che si è voluto dare in questo paragrafo è stata più una "impronta digitale" di chi eseguì il dipinto in base al suo operato.

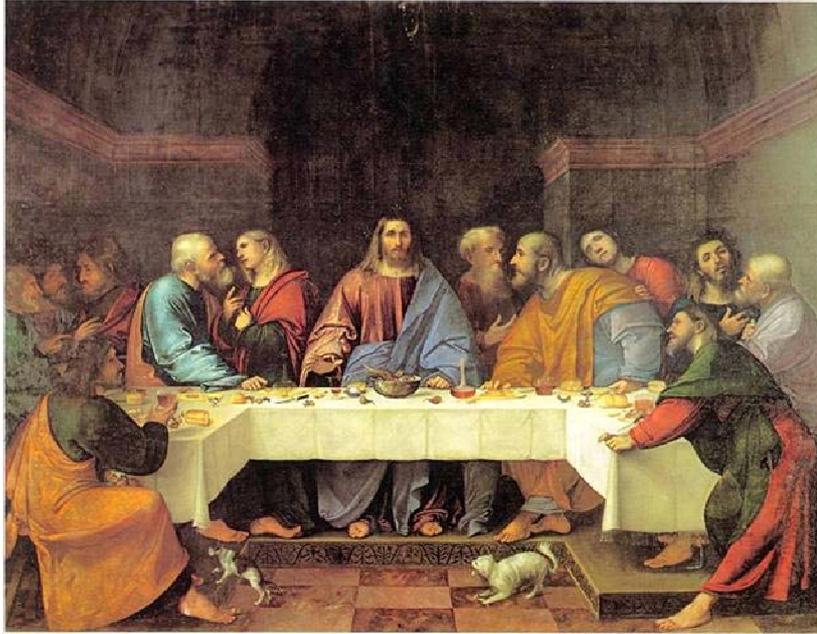


fig. 6.1



fig. 6.2



fig. 6.3

6.4 Prospettive future

Il lavoro di ricerca descritto in questo elaborato di tesi ha riscoperto un frammento di storia di Padova; una città che in questo caso non viene studiata attraverso le grandi opere di culto o i palazzi pubblici ma col punto di vista di una piccola comunità religiosa. Grazie a questo lavoro ci si è potuti avvicinare alla natura materica della realizzazione artistica, potendo visionare e riportare in modo diretto quello che il pittore ci ha lasciato lavorando, al di là della raffigurazione che voleva trasmettere. L'attenzione che si è posta per le varie analisi svolte è stata pari a quella che si potrebbe porre per opere più importanti, nella convinzione che non esistano beni artistici e storici di primo o di secondo livello. In tal senso le varie attività hanno trovato un punto d'unione complementare tra la figura del restauratore, quella del soprintendente e quella del diagnosta che, collaborando sinergicamente, hanno reso possibile l'approfondimento della conoscenza dell'opera in tutte le sue componenti. Questa partecipazione si è dimostrata indubbiamente proficua, perciò la prospettiva è quella di poter studiare analogamente anche altre opere simili, con la volontà di ampliare il panorama sulla pittura padovana, arricchendolo così di nuovi aspetti legati ai suoi protagonisti.

Bibliografia e riferimenti

^[1] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 4, cc. 273-280

^[2] PORTENARI, Angelo, *Della felicità di Padova*, Padova, 1623.

^[3] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 11, cc. 185-187

^[4] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 11, cc. 187-190

^[5] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 11, cc. 162-163

^[6] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 22

^[7] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 11, c. 145-150

^[8] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 5

^[9] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 26

^[10] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 2

^[11] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 18, cc. 646-647 e 682-683

^[12] ASPd, *Archivio Corporazioni Religiose Soppresse, Monastero di Santa Caterina*, Vol. 4, cc. 72-73

BAGGIO, Rita, *Cenni storici sulla Comunità Religiosa di santa Caterina*, in *Giuseppe Tartini e la chiesa di Santa Caterina d'Alessandria*, a cura di ZAMPIERI Girolamo e TERRIBILE Wail Marin Vito, Padova, Grafiche Turato, 1999

Un'opera di redenzione : i pii conservatorii di S.Caterina, Soccorso e Gasparini in Padova, Padova, Tipografia del Seminario, 1931

- [13] MORA, Paolo e Laura, PHILIPPOT, Paul, *La Conservazione delle pitture murali*, Milano, Bresciani ed., 2001. pp. 59-67
- [14] PECCHIONNI, Elena - FRATINI, Fabio - CANTISANI, Emma – *Le malte antiche e moderne: tra tradizione ed innovazione*, Bologna, Patron Editore, 2008, pp. 32-38
- [15] PECCHIONNI, Elena - FRATINI, Fabio - CANTISANI, Emma – *Le malte antiche e moderne: tra tradizione ed innovazione*, Bologna, Patron Editore, 2008, pp. 40-42
- [16] CAROL, G. A. - GETTENS, R. J. – PLESTERS, J. – MUHLETHALER, B. - *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, ed. Balding & Mansel, Norwich, 1997, Vol 2 pp. 23-35 (Azzurrite), pp. 37-60 (Blu oltremare), pp. 113-129 (blu di smalto), pp. 183-193 (Malachite); Vol 3 pp. 169-180 (Terra verde).
- [17] RINALDI, Simona – MILANESCHI, Annamaria – OCCORSIO, Susanna – COSTANTINI SCALA, Federica – MINUNNO, Gabriella, *La Fabbrica dei Colori: Pigmenti e Coloranti nella Pittura e nella Tintoria*, Il Bagatto editore, Roma, 1986, pp. 3-29 (Bianchi), pp. 54-68 (Neri), pp. 81-97 (Rossi), pp. 139-150 (Bruni), pp. 197-212 (Gialli), pp. 255-274 (Verdi), pp. 303-313 (Azzurro oltremare), pp. 329-350 (Azzurri).
- EASTAUGH, Nicholas - WALSH, Valentine – CHAPLIN, Tracey – SIDDALL, Ruth, *Pigment Compendium. A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Botterworth-Heinemann, Oxford, 2008.
- KLEIN, Cornelius, *Mineralogia*, Zanichelli, Bologna 2004 pp.323-324
- [18] VITRUVIO, *De Architettura libri decem*, a cura di SILVIO Ferreri, Ed. Palombi, Roma, 1960, pp. 256-264.
- [19] CENNINO CENNINI, *Il libro dell'Arte*, a cura di G. E C. Milanesi, Ed. Le Monier, Firenze, 1859. pp. 43-67
- [20] ANDREA POZZO, *Breve istruzione per dipingere a fresco*, ed. 1758
- BENSI, Paolo, *La pellicola pittorica nella pittura murale in Italia: materiali e tecniche esecutive dall'Alto Medioevo al XIX secolo*, in *Le Pitture Murali*, Opificio delle Pietre Dure ed., Nuova Grafica Fiorentina, Firenze, 1990, pp. 37-94

[21] BANZATO, Davide – MARIUZ, Adriano – PAVANELLO, Giuseppe, *Da Padovanino a Tiepolo : dipinti dei Musei civici di Padova del Seicento e Settecento*, Padova, 1997, pp. 10-20

[22] CILIBERTO, Enrico - SPATO Giuseppe, *Modern Analytical Methods in art and Archaeology*, Wiley Interscience publication, 2000 pp. 55-76

[23] Zeiss Axiotech 100 Operating Manual

[24] CILIBERTO, Enrico - SPATO Giuseppe, *Modern Analytical Methods in art and Archaeology*, Wiley Interscience publication, 2000 pp. 405-410

[25] CILIBERTO, Enrico - SPATO Giuseppe, *Modern Analytical Methods in art and Archaeology*, Wiley Interscience publication, 2000 pp. 255-274

[25b] <http://rruff.info>

[26] OSPITALI, Francesca – BERSANI, Danilo – DI LONARDO, Gianfranco – LOTTICI, Pier Paolo, ‘*Green earths*’: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments, in *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, n. 39, pp. 1066-1073

Ringraziamenti

Desidero ringraziare innanzitutto il mio Relatore prof. Renzo Bertoncello per la disponibilità, l'aiuto e per avermi dato la possibilità di occuparmi di questa tesi, nonché tutti coloro che lavorano nel suo gruppo di ricerca; inoltre ringrazio il mio Correlatore dott.ssa Barbara Dal Bianco per il costante supporto nei vari aspetti del lavoro che ho dovuto affrontare. Ringrazio inoltre il prof. Moreno Meneghetti e i suoi collaboratori per aver messo a disposizione la strumentazione micro-Raman e il gruppo di lavoro coordinato dal prof. Umberto Russo che ha più volte cooperato con me nelle ricerche e nelle analisi eseguite. Ringrazio ancora la prof.ssa Giovanna Baldissin che mi ha indirizzato nella mia ricerca storico-artistica.

Indubbiamente dei ringraziamenti vanno anche alla restauratrice Dal Moro Elena per il tempo dedicatomi e per le conoscenze messe a disposizione. Ringrazio poi la Soprintendenza per il Patrimonio Storico, Artistico ed Etnoantropologico nelle persone della dott.ssa Anna Maria Spiazzi e della dott.ssa Monica Pregolato per il dialogo instauratosi sulle tematiche emerse durante l'avanzamento del lavoro di tesi.