



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

133° (2015), Vol. XXXIX, Parte II, Tomo I, pp. 147-160

FRANCESCA DI TURO* ** – FRANCO CALASCIBETTA***

GIULIANO MORETTI*** – GABRIELE FAVERO**

La Diagnostica per la Conoscenza Storica e Artistica delle Opere d'Arte: il Ruolo delle Analisi sui Pigmenti nel Restauro degli Affreschi di Michelangelo nella Cappella Sistina

Abstract – The approach to the protection of artwork has considerably evolved throughout history; placing side by side the conservation science and the usual methods of restoration has today become unavoidable. Science Applied to Cultural Heritage involves scholars from different research fields making their collaboration of paramount importance for the success of the conservation process and, above all, for the in-depth knowledge of the artwork in all its aspects, from the constituent materials to the realization technique.

This article will discuss this topic taking into particular account the restoration of Michelangelo's frescoes in the Sistine Chapel. This was defined as the first modern restoration, because scientific tests have accompanied for the first time any technical intervention on the frescoes, which were returned to their original splendor in respect of the theoretical principles of restoration.

In this specific case and in other ones, the diagnostics has therefore become an important aid in Cultural Heritage studies, provided that the choice of the analytical technique is always related to the answer that one is trying to pursue. Applied sciences provide an insight into the history of the artworks, the artists' techniques, the knowledge of employed materials – that allow one to reconstruct the ancient trade routes; all this information can accomplish an unsurpassed knowledge, which is becoming essential for the development, protection and conservation of Cultural Heritage.

* Dipartimento di Scienze della Terra. Sapienza Università di Roma; P.le Aldo Moro, 5 – 00185 Roma

** Dipartimento di Chimica e Tecnologie del Farmaco. Sapienza Università di Roma; P.le Aldo Moro, 5 – 00185 Roma

*** Dipartimento di Chimica. Sapienza Università di Roma; P.le Aldo Moro, 5 – 00185 Roma.
E.mail: gabriele.favero@uniroma1.it

Riassunto – Il pensiero inerente la tutela delle opere d'arte ha subito una notevole evoluzione nel corso della storia ed oggi è diventato indispensabile affiancare la scienza della conservazione alle consuete metodologie di restauro. Le scienze applicate ai Beni Culturali coinvolgono studiosi provenienti da diversi campi di ricerca e la collaborazione diventa una prerogativa imprescindibile per il successo dell'intervento conservativo e, soprattutto, per la conoscenza approfondita dell'opera in tutti i suoi aspetti, dai materiali costitutivi alla tecnica di realizzazione.

Nell'articolo illustreremo quanto detto soffermandoci tra l'altro sul restauro degli affreschi di Michelangelo della Cappella Sistina. Questo è stato definito come il primo restauro moderno, proprio perché le analisi hanno accompagnato ogni intervento tecnico sugli affreschi, i quali sono tornati allo splendore originario nel rispetto dei principi teorici del restauro.

In questo e in altri casi la diagnostica è diventata quindi un importante ausilio per lo studio dei Beni Culturali, anche se la scelta della tecnica analitica deve essere relazionata sempre alla domanda alla quale si cerca la risposta. Le scienze applicate permettono di approfondire la storia dell'opera, la tecnica dell'artista, caratterizzano i materiali, ricostruendone le antiche rotte commerciali; tutte queste informazioni permettono di raggiungere una conoscenza senza pari, indispensabile per la valorizzazione, la tutela e la conservazione dei Beni Culturali.

Parole chiave: Diagnostica, Pigmenti, Cappella Sistina

Introduzione

Il pensiero inerente la tutela delle opere d'arte ha subito una notevole evoluzione nel corso della storia ed oggi è diventato indispensabile affiancare la scienza della conservazione alle consuete metodologie di restauro. Le scienze applicate ai Beni Culturali coinvolgono studiosi provenienti da diversi campi di ricerca e la collaborazione diventa una prerogativa imprescindibile per il successo dell'intervento conservativo e, soprattutto, per la conoscenza approfondita dell'opera in tutti i suoi aspetti, dai materiali costitutivi alla tecnica di realizzazione.

La complessità e la multidisciplinarietà degli studi inerenti i Beni Culturali, ha reso evidente la necessità di formare una figura professionale che potesse rispondere alle problematiche di conservazione utilizzando adeguate metodologie scientifiche per lo studio chimico, fisico e biologico dei materiali al fine di suggerire i trattamenti di restauro e conservazione adeguati al caso di studio specifico. Tale figura è denominata *conservation scientist* e la collaborazione tra conservatori che percorrono linee di ricerca differenti (dall'analisi dei materiali costitutivi, al biorestauro fino alla valutazione del microclima) è essenziale per garantire una analisi completa e approfondita delle problematiche inerenti la conservazione dei Beni Culturali. Inoltre, un lavoro interdisciplinare è fondamentale per caratterizzare l'opera in tutti i suoi aspetti costitutivi, al fine di garantire una conservazione ottimale con le adeguate condizioni ambientali.

Nello studio di un'opera d'arte, infatti, è indispensabile considerare contemporaneamente vari fattori che possono contribuire al suo degrado; inoltre, i manufatti artistici sono materiali eterogenei e ciò può rendere di difficile interpretazione i risul-

tati ottenuti dalle analisi. Il *conservation scientist* deve interfacciarsi con artefatti che, la maggior parte delle volte, sono opere di inestimabile valore per l'intera comunità ed è importante che le analisi procedano con le adeguate cautele, prediligendo metodologie non invasive e non distruttive.

Tra i vari manufatti artistici che sono patrimonio della cultura umana, le opere policrome rappresentano una delle più ricche ed interessanti forme di arte figurativa. L'analisi di queste opere può risultare difficile per la complessità del manufatto: gli strati pittorici, gli oli, le tempere o le eventuali vernici presenti richiedono uno studio accurato [3, 11]. Le moderne tecniche analitiche possono fornire informazioni preziose per le operazioni di restauro e, assieme alla caratterizzazione dei materiali costitutivi dell'opera, si aprono nuove strade anche per gli studi umanistici sulle tecniche pittoriche [1, 7, 10, 20, 29].

Non è un caso che l'interesse degli studiosi si sia principalmente rivolto ai pigmenti: sono essi il cuore dell'opera, ciò che ne garantisce l'intensità espressiva e artistica e, dunque, la loro conservazione è la chiave per assicurarne la fruizione alle generazioni future.

Nell'antichità, la preparazione dei pigmenti era prerogativa dei pittori e spesso erano loro stessi a sperimentare nuove combinazioni, avvicinandosi molto di più alla figura dello scienziato che a quella dell'artista [14]. Infatti, la macinatura dei pigmenti era una operazione fondamentale, specialmente per i materiali più preziosi come il Lapislazzuli, poiché dalla corretta esecuzione di questo passaggio dipendeva la brillantezza del colore grazie alla capacità della particella di pigmento di assorbire alcune lunghezze d'onda. Allo stesso modo, nel caso dell'Azzurrite, se la macinazione era fine, il colore steso era un azzurro pallido; se la macinazione era grossolana, si otteneva un azzurro più intenso e brillante e in quest'ultimo modo i commercianti provavano a contraffare il ben più costoso Lapislazzuli [14, 29].

Il colore è, quindi, uno dei protagonisti più importanti degli studi sulle opere policrome, eppure riuscire a definirlo su un piano scientifico è stato particolarmente ostico. Infatti, il colore è una sensazione soggettiva che dipende dalla risposta dei centri nervosi della retina allo stimolo della luce dopo che essa colpisce un oggetto; si deve considerare l'interazione tra lunghezza d'onda della luce, oggetto e osservatore per definire il colore e alcuni aspetti dell'interazione tra questi tre elementi rimangono ancora oggi sconosciuti. Dopo anni di ricerche, si è misurato sperimentalmente il colore associandovi numeri oggettivi e ciò ha dato vita agli studi colorimetrici [28].

L'elaborazione del modello RGB (Red Green Blue) ha reso possibile descrivere lo spettro visibile. Tale modello si basa sull'assunzione che i tre colori primari – rosso, verde e blu – non possono essere ottenuti come somma di altri ma che, miscelandoli, è possibile ottenere gran parte dei colori dello spettro: in tal caso si parla di sintesi additiva ed essa si riferisce solo ai colori primari. Il modello RGB collega un valore di intensità ad ogni pixel compreso tra nero (0) e bianco (255) e dalla somma dei tre colori primari si può ottenere il bianco. Dal modello RGB si deriva un secondo

modello, chiamato CMYK, ovvero: ciano, magenta, giallo (Yellow) e nero (Key black). Mescolando i primi tre colori si ottiene il nero, quindi l'assorbimento totale di tutte le lunghezze d'onda visibili e in tal caso si parla di sintesi sottrattiva.

Basandosi su questi modelli e sullo studio delle cellule dell'occhio da cui dipende la trasformazione della sollecitazione luminosa in colore, la colorimetria ha successivamente sviluppato tre sistemi per questi studi: CIE, definito dalla Commissione internazionale sull'illuminazione, Munsell e CIE $L^*a^*b^*$. Quest'ultimo è il più utilizzato e rappresenta i colori su una sfera in cui le tinte sono collocate sull'asse centrale, la saturazione o croma come distanza dal centro, la luminosità corrisponde all'asse verticale il cui zero è il nero e il 100 è il bianco.

I moderni colorimetri, comunque, permettono di passare automaticamente dal CIE, al CIE $L^*a^*b^*$ al Munsell, esprimendo i risultati secondo i tre diversi sistemi, dando le differenze di colore e calcolando la deviazione standard [28].

La proprietà dei pigmenti di assorbire parte delle lunghezze d'onda della luce è, purtroppo, la causa della loro deperibilità: infatti, la luce stimola reazioni di fotoossidazione, a loro volta catalizzate da agenti atmosferici che possono trovarsi a contatto con l'opera [30]. Inevitabilmente, il colore diventa sempre più sbiadito e non vi è solo un degrado dei materiali ma anche un'importante perdita dal lato artistico. Dunque, se le opere sono esposte ad inadeguate condizioni ambientali possono subire processi di degrado riguardanti sia il film pittorico sia il supporto: la formazione di lacune è un danno inestimabile a cui è difficile porre rimedio.

Con il passare degli anni, quindi, è cresciuta la consapevolezza di dover garantire alle generazioni future la possibilità di fruire delle opere d'arte e il pensiero inerente il restauro delle opere d'arte si è evoluto sino a coinvolgere anche i rami scientifici della conservazione e del restauro. È stato proprio in questo contesto che all'inizio degli anni '80 si rese evidente la necessità di porre rimedio all'inevitabile degrado di uno dei cicli di affreschi tra i più importanti della storia dell'arte mondiale, quello della Cappella Sistina, intraprendendone il restauro. Essi, infatti, versavano in un preoccupante stato di degrado causato dalla fruizione incontrollata delle opere e dalle condizioni ambientali non adeguate alla loro conservazione. Si avviarono, perciò, i lavori di diagnostica, restauro e conservazione e il colore fu uno dei protagonisti di questo intervento.

Metodi di indagine

Il restauro degli affreschi di Michelangelo è stato definito come il primo restauro moderno grazie al contributo dato dalle indagini scientifiche, le quali hanno accompagnato ogni operazione di restauro, garantendo un risultato mai ottenuto prima. Infatti, il successo di questa collaborazione tra restauratori, conservatori e ricercatori è stato sancito dall'interesse mediatico di tale operazione e dalle successive operazioni di monitoraggio ambientale volte ad assicurare la tutela degli affreschi.

L'approccio all'opera d'arte può essere arduo, poiché essa è un materiale pre-

zioso ed estremamente eterogeneo [3, 25]; la non invasività e non distruttività delle analisi è una prerogativa importante nelle Scienze applicate ai Beni Culturali [6] e, anche nel caso della Cappella Sistina, si preferì utilizzare tecniche non invasive per il riconoscimento dei pigmenti e lo studio degli affreschi. Tuttavia, in alcuni casi il prelievo di campioni fu necessario per riuscire a valutare correttamente lo stato di conservazione del film pittorico o procedere con gli studi di provenienza [5, 9, 23].

Gli affreschi michelangioteschi, specialmente il Giudizio Universale, si presentavano coperti da particolato atmosferico dovuto principalmente alle candele sottostanti, al sistema di riscaldamento e ai visitatori [24]. Infatti, il particolato atmosferico, oltre a causare un danno estetico, può favorire il degrado della superficie pittorica per via degli agenti aggressivi adsorbiti chimicamente o fisicamente sulle particelle (acido solforico, acido nitrico, metalli pesanti e i principali inquinanti atmosferici). Le sostanze estranee furono analizzate con la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC), cromatografia su strato sottile (TLC), spettrofotometria ad infrarosso con trasformata di Fourier (FT-IR); l'applicazione di queste tecniche fu una vera e propria innovazione nel campo della conservazione [26, 27].

L'HPLC, rispetto alla cromatografia tradizionale, garantisce l'elevata risoluzione e l'analisi rapida poiché esse sono favorite dalle alte pressioni di ingresso e il flusso controllato dalla fase mobile; con questa tecnica si possono analizzare composti non facilmente vaporizzabili, termolabili e, nel cromatogramma, i picchi di sostanze simili risultano ben distinti, permettendo la separazione di miscele anche molto complesse [1, 7, 25]. Quest'ultima caratteristica permise di valutare, nell'ambito degli studi sugli affreschi michelangioteschi, la presenza di efflorescenze saline costituite da solfati, cloruri, nitrati, ossalati, la cui identificazione e quantificazione è stata fondamentale per le operazioni di pulitura [16, 17, 24].

La cromatografia TLC, invece, ricopre un ruolo importante nell'analisi qualitativa dei composti organici; vernici, resine, collanti, sono tra le sostanze organiche che possono trovarsi sul film pittorico, dovute principalmente alle errate operazioni di restauro effettuate nel passato, quando era prioritario ristabilire l'aspetto originario dell'opera piuttosto che garantirne la conservazione.

La spettrofotometria ad infrarosso con trasformata di Fourier (FT-IR), invece, è l'evoluzione della classica spettrofotometria IR e i vantaggi rispetto al metodo tradizionale sono numerosi: tutte le lunghezze d'onda sono registrate insieme e quindi non è necessaria la scansione delle lunghezze d'onda; non vi è luce diffusa, c'è un migliore rapporto tra segnale e rumore; si ha una elevata precisione dei numeri d'onda; il campione non deve essere riscaldato ed è possibile accoppiarla con la gas cromatografia (GC) [11, 12]. Nell'ambito dei Beni Culturali, la FT-IR permette di studiare le stesure pittoriche e discriminare i leganti utilizzati, specialmente tra olio e uovo [3, 11, 12, 20, 21]. Quest'ultima possibilità è stata fondamentale quando, negli affreschi della volta e del Giudizio, si sono dovute individuare le aggiunte posteriori effettuate a secco da altri artisti.

Un'altra tecnica, di fondamentale importanza nell'indagine scientifica che ha

preceduto le operazioni di restauro fu la fluorescenza UV. Essa si basa sul principio che materiali differenti riflettono o assorbono in modo diverso la radiazione UV e le fluorescenze visibili sull'opera dipendono sia dai materiali presenti sia dal tempo che è trascorso dalla loro applicazione, permettendo di identificare le aggiunte posteriori. I materiali che hanno una fluorescenza più evidente sono organici: il riconoscimento di sostanze organiche sugli affreschi è di fondamentale importanza poiché tali materiali non dovrebbero mai essere presenti sul film pittorico e potrebbero, quindi, essere relazionati a inadeguati restauri effettuati nel passato o ad integrazioni non originali. Olii, resine e altri leganti aumentano la loro fluorescenza con l'invecchiamento che provoca la formazione di livelli energetici intermedi favorendo la fluorescenza nel visibile. Dunque, la diversa fluorescenza visibile in funzione dell'invecchiamento permette di identificare i restauri e, in alcuni casi, anche la loro successione [19].

I pigmenti stesi con la tempera hanno una fluorescenza meno intensa di quelli il cui legante è l'olio; la maggior parte dei pigmenti in polvere non ha fluorescenza, ad eccezione del bianco di zinco e ciò conferma che la fluorescenza dipende dal tipo di legante utilizzato. I pigmenti a base di rame (malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, azzurrite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, verderame $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$) sono privi di fluorescenza che è inibita dal pigmento stesso e ciò è dovuto ad una serie di processi che portano ad una riduzione della fluorescenza del materiale; tale fenomeno è denominato «quenching».

Alcuni gialli puri, invece, se stesi con tempera ad uovo, presentano fluorescenze differenziate, mentre altri come giallo di Napoli ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$), giallo di cadmio (CdS) e terra di Siena ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) non ne presentano affatto. Il realgar (As_4S_4) e l'orpimento (As_2S_3) hanno una marcata fluorescenza gialla ma sono i bianchi ad essere molto riconoscibili [7, 25, 31]. Fornendo informazioni riguardanti lo stato di conservazione del manufatto e la sua tecnica esecutiva, la fluorescenza UV è stata molto utilizzata durante le indagini diagnostiche precedenti il restauro degli affreschi michelangioleschi. Infatti, per le opere della Cappella Sistina non si conosceva né lo stato di conservazione del film pittorico, né quanto esso fosse danneggiato e, tanto meno, non si era certi della tecnica esecutiva del maestro fiorentino [24].

Si fece ricorso anche alla diffrazione a raggi X, XRD. Questa è una delle tecniche più utilizzate per la determinazione di composti cristallini e richiede il prelievo di materiale, seppur minimo; è un'analisi primaria che combinata con quelle elementari, identifica senza ambiguità una fase cristallina [7, 21]. Naturalmente, i composti puri forniscono segnali ben definiti, cosa che non accade mai per quanto riguarda i materiali dei Beni Culturali [18, 22, 25].

L'applicazione di tali tecniche, al tempo dei restauri degli affreschi della Sistina, fu una vera e propria innovazione e attualmente la cromatografia, la spettrofotometria FT-IR, la fluorescenza UV e la XRD sono metodologie considerate «tradizionali» nell'ambito della diagnostica.

Durante il processo di pulitura è stato possibile prelevare pochi milligrammi di

Lapislazzuli (o Blu Oltremarino), il pigmento più importante del Giudizio [5]. Accertare da quale cava provenisse il pigmento poteva aiutare a comprendere le caratteristiche specifiche del materiale e la sua alterazione, nonché arricchire la conoscenza sulle antiche rotte commerciali. Gli studi di provenienza effettuati sul Blu Oltremarino del Giudizio si sono avvalsi della XRD, delle Spettroscopie Raman e IR, del Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) e a Trasmissione (TEM) e della microsonda elettronica (EMPA, Electron Micro Probe Analyzer) [5]; tutte queste tecniche hanno potuto fornire una dettagliata descrizione mineralogica del campione sotto esame.

Le spettroscopie Raman e IR permettono di eseguire analisi non distruttive e sono diffusamente utilizzate nella diagnostica per ottenere informazioni sulle fasi cristalline; nell'ambito degli studi sul Lapislazzuli sono state applicate nella ricerca del gruppo cromoforo responsabile del colore blu. Il SEM ha permesso di ottenere risultati di carattere sia qualitativo che quantitativo, mentre il TEM, che possiede una risoluzione di circa dieci volte maggiore rispetto al SEM, ha consentito di confermare i dati composizionali precedentemente ottenuti con la XRD. Allo stesso modo, con l'EMPA si ha la possibilità di individuare elementi fino a concentrazioni dell'ordine delle parti per milione senza distruggere il campione. L'uso di tutte queste tecniche è stato di fondamentale importanza per provare a rispondere alla questione riguardante la provenienza del Blu Oltremarino, anche se la preziosità del materiale non ha permesso di eseguire indagini distruttive che avrebbero consentito di approfondire questa problematica, ancora rimasta parzialmente irrisolta [5].

Risultati delle indagini

Grazie allo studio preliminare dei materiali presenti sul film pittorico mediante le tecniche analitiche è stato possibile individuare con certezza tutti quei composti che dovevano essere rimossi, in quanto aggressivi e pericolosi per la conservazione degli affreschi [16, 17, 26]. La pulitura dell'opera, infatti, è una delle operazioni più delicate poiché è volta a restituire la cromaticità originale ma, se essa non è pianificata ed eseguita correttamente, si potrebbe rischiare di rimuovere il materiale costitutivo. Sino a quel momento, la correttezza dell'operazione di pulitura era stata affidata esclusivamente all'esperienza e alla bravura del restauratore.

Nel caso particolare degli affreschi michelangioleschi, la superficie dipinta risultava vetrosa e macchiata da sostanze estranee, soprattutto colle animali che avevano creato un terreno di coltura ideale per i microrganismi la loro rimozione lasciò delle macchie poiché essi erano arrivati ad intaccare la pellicola più aderente al colore. La pulitura del ciclo della Creazione e, soprattutto, del Giudizio Universale, aprì un acceso dibattito tra i restauratori e gli storici dell'arte; questi ultimi avevano spesso elaborato la loro critica sulle opere di Michelangelo basandosi sui colori incupiti dal passare del tempo e dall'incuria dell'uomo. La pulitura, invece, restituì colori accesi e brillanti, in totale contrasto con gli studi sino ad allora effettuati; studi che, peraltro, non erano mai avvenuti direttamente sull'opera prima dei lavori di restauro [16, 24].

È a valle di questo dibattito che si può affermare che i pigmenti, e di conseguenza il colore, siano stati i veri protagonisti e l'indagine scientifica ha dato un contributo rilevante, se non indispensabile, alla ricostruzione della storia degli affreschi e allo studio della tecnica del pittore.

Grazie alle analisi che furono condotte dal Laboratorio di Diagnostica dei Musei Vaticani divenne possibile individuare per la prima volta e con certezza le aggiunte cinquecentesche effettuate da Daniele da Volterra, Domenico Carnevale e quelle settecentesche con l'ausilio della fluorescenza UV. Le integrazioni più antiche furono eseguite da Daniele da Volterra in piena Controriforma e gli fecero guadagnare, come noto, l'appellativo di «braghetton»; infatti, le nudità del Giudizio avevano scandalizzato gli osservatori dell'epoca e, in un periodo storico alquanto delicato per la Chiesa Cattolica, si dovettero prendere dei provvedimenti per evitare lo scandalo. Tuttavia, le aggiunte sulla volta e sul Giudizio si protrassero fino al Settecento, quando si era soliti modificare le opere d'arte secondo il gusto dell'epoca. Era evidente che queste modifiche dovessero essere rimosse, poiché non si accordavano né con l'istanza storica né con l'istanza artistica della teoria del restauro elaborata da Brandi [16, 17].

Daniele da Volterra impiegò a secco gli stessi pigmenti che Michelangelo utilizzò in affresco; sebbene l'ocra gialla fosse stata usata anche dal Buonarroti, la fluorescenza UV ha rivelato che quella presente sulla volta era stata stesa a tempera e Michelangelo non aveva mai realizzato aggiunte a secco nelle Storie della Creazione. Si appurò che le campiture a tempera e a ocra gialla erano sicuramente posteriori; d'altro canto, le integrazioni eseguite sulla volta erano in numero nettamente inferiore rispetto a quelle che si trovarono sul Giudizio Universale [16]. Difatti, lo stesso Michelangelo utilizzò molto la tempera nel Giudizio per poter impiegare quei pigmenti che non erano compatibili con la basicità dell'affresco; fortunatamente, con la fluorescenza UV fu possibile riconoscere il legante utilizzato, ottenendo informazioni anche sul suo stato di invecchiamento, grazie alla risposta differente data dai leganti invecchiati.

Inoltre, con l'ausilio della fluorescenza UV, si scoprì che alcune figure erano state aggiunte a secco in un secondo momento, sempre da Michelangelo, confrontando i cartoni preparatori con i risultati delle analisi. Tuttavia, le aggiunte a secco, specialmente quelle realizzate con olio, avevano prodotto annerimenti superficiali, talvolta anche irreversibili [24].

Dall'analisi dei materiali costitutivi si distinsero le integrazioni di Volterra da quelle del Carnevale: il primo impiegava gli stessi materiali di Michelangelo dipingendo a tempera i panneggi con ocra gialla e bianco di piombo; Carnevale, invece, utilizzava come giallo l'orpimento.

I pigmenti relazionabili ad integrazioni settecentesche, ad esempio il giallorino (Pb_2SnO_4) e il giallo di Napoli ($Pb_3(SbO_4)_2$), ovvero materiali che al tempo di Michelangelo non erano utilizzati, furono riconosciuti grazie alle analisi diagnostiche.

Dunque, potendo discriminare la natura dei materiali costitutivi in base

all'epoca in cui furono impiegati, la diagnostica poté dare un contributo fondamentale e indispensabile per la base decisionale che in fase di restauro consentì di rimuovere le censure posteriori, rispettando l'istanza storica e artistica della teoria del restauro. Inoltre, mediante l'applicazione della fluorescenza UV e la diffrazione a raggi X (XRD), fu possibile individuare i materiali utilizzati in antichità al fine di ravvivare i colori delle opere ma che spesso ne peggioravano le condizioni di conservazione. [16, 17].

Infine, con la semplice luce radente, fu possibile evidenziare tutte le caratteristiche superficiali, poiché tale metodologia ne svela i difetti, i sollevamenti del colore e della preparazione, lo schiacciamento degli impasti e le pennellate pastose. L'andamento della pennellata è rivelatrice della tecnica e, soprattutto, dello stile del pittore che non potrà essere confuso con ridipinture e restauri successivi.

Come detto in precedenza, le antiche tecniche di pulitura, spesso aggressive e volte essenzialmente a ristabilire l'aspetto originale dell'opera anziché preservarla per il futuro, potrebbero essere state la causa della «Malattia d'Oltremare», cioè il viraggio di colore verso toni grigiastri del Lapislazzuli del Giudizio Universale. In letteratura è testimoniata l'abitudine di trattare le opere con dei «corrosivi» e Vincenzo Camuccini afferma che anche gli affreschi della Cappella Sistina subirono questi trattamenti, molti dei quali non sono mai stati documentati [24].

Il Lapislazzuli è il nome comune dato alla Lazurite in associazione con altri minerali come calcite, pirosseno, flogopite, pirite e silicati. La formula della Lazurite è $(\text{Na,Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{S}_n^-; \text{S}^{2-}; \text{SO}_4^{2-}; \text{Cl}^-)_{1-2}$ con S^{2-} spesso sostituito dai gruppi SO_4^{2-} ; S_n^- indica, generalmente, polisolfuri con una carica negativa. Gli ioni sodio, calcio, cloruri, solfati, solfuri e polisolfuri sono dispersi tra le cavità della struttura zeolitica. Il colore blu intenso è dovuto alla presenza del radicale anionico S_3^- che determina l'assorbimento della radiazione visibile con lunghezza d'onda di circa 617 nm. Tuttavia, se nella struttura è presente il cromoforo giallo S_2^- si ha la varietà verde della Lazurite, mentre la rossa è caratterizzata dai gruppi S_2^- , S_3^- ed un gruppo neutro S_4 [5].

Il Lapislazzuli, anche conosciuto come Blu Oltremarino, sarebbe un pigmento resistente al degrado poiché sulle opere policrome raramente si verificano condizioni di acidità tali da causarne l'alterazione del reticolo cristallino; inoltre, sebbene nel Lapislazzuli sia presente lo zolfo, esso non reagisce con la biacca. Dunque, sin dal 1929 si cercò di dare una spiegazione alla Malattia d'Oltremare: Wild attribuì il fenomeno all'azione dell'anidride solforosa presente nell'atmosfera e all'acidità del legante oleoso o resinoso; Hess, invece, pensò che la causa del degrado dovesse essere ricercata nell'olio che, essiccando lentamente, permette la penetrazione dell'umidità la cui azione rende opaco il legante con un conseguente schiarimento del colore. Queste ipotesi, però, non avevano trovato riscontro nel Giudizio. Giorgio Torraca scartò l'ipotesi che l'uso di un vino in via di alterazione acetica potesse alterare il pigmento poiché non è un acido così forte da rompere il reticolo cristallino della lazurite, rimuovendo lo zolfo, il responsabile del colore. Tra le varie ipotesi, si pensò che l'uso della liscivia potesse essere la vera causa dello schiarimento della parte bassa

del Giudizio e, dunque, della Malattia D'Oltremare. La liscivia era contenuta nella cenere umida con cui erano trattati gli affreschi: essendo semisolida poteva essere applicata a pennello, senza che vi potessero essere delle colature; una volta asciutta, era raschiata dalla superficie insieme allo sporco, producendo segni chiari, orizzontali e netti.

Un'altra ipotesi suggerì la possibilità che quelle zone chiare siano le tracce di interventi a secco del passato e andati perduti, volti a reintegrare le parti più degradate, dove il colore stava degradando. Tuttavia, ancora oggi non c'è una spiegazione certa e varie ipotesi potrebbero essere plausibili [24].

In antichità erano conosciute poche cave di Blu Oltremarino e Sar-e-Sang (Afghanistan) era senz'altro la più famosa e spesso riconosciuta come unica fonte di approvvigionamento di materiale nel passato, tanto da essere collegata al mondo Occidentale dalla «Via del Lapislazzuli». I depositi del Pamir (Lyadzhuar Dara, Tadjikistan) non erano considerati come possibili cave poiché si trovavano in zone impervie e poco raggiungibili, mentre quelli del lago Baikal (Malo Bystrinskoe, Russia) erano troppo distanti dalle principali rotte commerciali e il materiale che se ne ricava non era di buona qualità. Solo recentemente si sono scoperti i depositi del Pakistan, nei pressi della valle dell'Indo e vicini all'antica città di Shahr-i Sokhta [5, 23].

Lo studio della provenienza del Lapislazzuli, condotto da Ballirano e Maras [5], è stato particolarmente difficile perché pochi elementi possono discriminare le varie cave di estrazione e nel pigmento del Giudizio si sono individuate circa dieci fasi differenti: lazurite, sanidino, diopside, calcite, nefelina, flogopite, sodalite, albite, quarzo e apatite. I risultati ottenuti dalle analisi effettuate con tecniche diverse non hanno potuto discriminare senza ambiguità la provenienza del Blu Oltremarino. Tuttavia, dal confronto dell'indice di deformazione del sanidino con altri campioni di Lapislazzuli, si è concluso che il Pakistan potesse essere la probabile cava di provenienza di questo pigmento indispensabile per la riuscita del capolavoro michelangiolesco [5].

I lavori di restauro della Cappella Sistina diedero l'avvio anche alla consapevolezza che la conservazione preventiva fosse indispensabile per assicurare la tutela del bene e limitare invasivi interventi di restauro nel futuro. Per conservazione preventiva si intende l'insieme di azioni volte al monitoraggio dei parametri ambientali e di inquinamento che possono causare un danno sul manufatto. La presenza di candele, il riscaldamento, la luce e la fruizione incontrollata avevano causato un degrado importante degli affreschi nella Sistina. Lo studio del monitoraggio ambientale si rese indispensabile per due ragioni: trovare un metodo non distruttivo e non invasivo per conservare l'opera in modo da non applicare alcun protettivo superficiale e mantenere i risultati eccellenti del restauro per un periodo molto lungo [4, 26, 27]. La campagna di campionatura si svolse tra maggio e novembre del 1997, prima e dopo i restauri, anche nei momenti in cui il flusso di visitatori era al massimo livello. Successivamente, dunque, si mise a punto un adeguato sistema di controllo per le specie microbiche portate all'interno della Sistina principalmente dai visitatori. Il sistema

di condizionamento, invece, doveva essere sviluppato evitando di creare moti turbolenti dell'aria. Questo spinse a controllare anche l'afflusso dei visitatori, garantendo una fruizione controllata e consapevole del Bene [4, 26, 27].

Come accennato in precedenza, molte delle tecniche analitiche applicate nel caso della Sistina oggi sono comunemente utilizzate nella diagnostica. Tuttavia, la tecnologia si è evoluta e sono disponibili ulteriori tecniche innovative e non convenzionali applicabili in questo campo di studio [2, 8, 9, 13], ad esempio, la SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) e la LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy). La SIMS [2], pur essendo una tecnica distruttiva, permette di analizzare contemporaneamente i pigmenti di natura organica e inorganica, senza dover effettuare diverse preparazioni. Il principio di funzionamento della LIPS, invece, si basa sull'interazione del laser con il campione; lo studio del fascio emesso dopo questa interazione permette di ottenere informazioni sia qualitative che quantitative sul campione sotto analisi. Quest'ultima tecnica non richiede la preparazione del campione e permette di individuare elementi con concentrazioni dell'ordine delle parti per milione; inoltre, si possono realizzare analisi stratigrafiche in situ [10, 15].

Conclusioni

Lo studio scientifico dell'opera è essenziale non solo per ottenere una contestualizzazione storica dei materiali conosciuti e utilizzati in un determinato periodo ma anche per consentire l'approfondimento della tecnica dell'artista. La diagnostica è diventata un importante ausilio per lo studio dei Beni Culturali, anche se la scelta della tecnica analitica deve essere relazionata sempre alla domanda alla quale si cerca la risposta poiché ogni metodologia ha le sue caratteristiche e si distingue per le sue potenzialità diagnostiche. La scienza applicata ai Beni Culturali è in continua evoluzione, segue i cambiamenti relazionati al pensiero della conservazione e del restauro così come le trasformazioni nel campo scientifico, principalmente dettate dalle innovazioni tecnologiche, le quali sono spesso applicate per la prima volta nel campo dei Beni Culturali. La preoccupazione verso lo stato di degrado e la conservazione delle opere d'arte sta crescendo giorno dopo giorno, così come la consapevolezza che la scienza sia di fondamentale importanza in questo ambito. In futuro, la ricerca potrà garantire analisi sempre meno invasive e distruttive, requisito fondamentale nello studio delle opere d'arte. Ormai è diventato indispensabile affiancare la ricerca scientifica alle problematiche archeologiche per sciogliere nodi inerenti la datazione, la produzione e la provenienza dei manufatti, arricchendone la conoscenza storica e artistica e rispondendo a quesiti a cui non si potrebbe trovare risposta con i tradizionali metodi di ricerca archeologica.

Inoltre, la conservazione preventiva sta assumendo un ruolo predominante: il mantenimento dell'integrità dell'opera mediante il monitoraggio delle condizioni ambientali può limitare gli interventi di restauro, spesso invasivi per l'opera stessa, e di conseguenza, permette anche un risparmio economico sulle attività di manutenzione.

Tuttavia, rimangono aperte ancora alcune problematiche relazionate specialmente al difficile equilibrio che deve instaurarsi tra fruizione e conservazione; questioni che potrebbero essere risolte con il monitoraggio sistematico delle condizioni di conservazione delle opere conservate sia in museo che all'aria aperta. La collaborazione tra *conservation scientist* e specialisti nel campo umanistico dovrebbe essere una consuetudine al fine di raggiungere l'obiettivo comune di conservazione del Bene.

Le scienze applicate, infatti, contribuiscono in modo essenziale ad approfondire la storia dell'opera, la tecnica dell'artista, caratterizzano i materiali, ricostruendone le antiche rotte commerciali; tutte queste informazioni permettono di raggiungere una conoscenza senza pari, indispensabile per la tutela e la conservazione delle opere d'arte. Il caso della Cappella Sistina aiuta a comprendere che ambiti di studio apparentemente diversi possono integrarsi a vicenda, collaborando verso il fine comune della valorizzazione del Bene Culturale.

Ringraziamenti. Si ringrazia il Professore Nazzareno Gabrielli e il Professore Alessandro Bacaloni per il loro indispensabile contributo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Adriaens A., 2004. European actions to promote and coordinate the use of analytical techniques for cultural heritage studies. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 583-586.
- [2] Adriaens A., Dowsett M.G., 2006. Application of SIMS to cultural heritage studies, *Applied Surface Science*, 25, 7096-7101.
- [3] Aucouturier M., Daruq-Ceretti E., 2007. The surface of cultural heritage artefacts: physico-chemical investigation for their knowledge and their conservation, *Chemical Society Reviews*, 36, 1605-1621.
- [4] Bacaloni A., Rotatori M., (Ed. I.G. De Agostini) 1994. Gli inquinanti chimici aerodispersi nell'atmosfera della Cappella Sistina. In: *Atti del convegno internazionale di Studi «Michelangelo e la Cappella Sistina»*, 303-310.
- [5] Ballirano P., Maras A., 2006. Mineralogical characterization of the blue pigment of Michelangelo's fresco «The Last Judgment». *American Mineralogist*, 91, 997-1005.
- [6] Barcelò D., Scott D., Schreiner M. (ed. K. Jansses and R. Van Grieken) 2004. *Non destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials. Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. XLII, Elsevier, Amsterdam, 85 pp.
- [7] Berrie B.H., 2012. Rethinking the History of Artists' Pigments Through Chemical Analysis, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 5, 441-459.
- [8] Bicchieri M., Giuliani C., Pappalardo G., Pappalardo L., Romano F.P., 2000. Il sistema PIXE in una ricognizione *in situ* su un dipinto attribuito a Botticelli, *Boll. Acc. Sci. Nat.*, 33 (357), 415-420.
- [9] Bicchieri M., Nardone M., Russo P.A., Sodo A., Corsi M., Cristoforetti G., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., 2002. Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and Micro Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56, 915-922.

- [10] Bolognesi L., Corsi M., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., 1999. Calibration free laser induced plasma spectroscopy: a new frontier for material analysis, environmental protection and cultural heritage conservation. In: *Proceedings of the 6th Symposium of Optoelectronics, Bucharest, SPIE*, vol. 4068, 6-16.
- [11] Bonizzoni L., Bruni S., Guglielmi V., Milazzo M., Neri O., 2011. Fields and laboratory multi-technique analysis of pigments and organic painting media from an Egyptian coffin (26th dynasty), *Archaeometry*, 53, 1212-1230.
- [12] Bruni S., Cariati F., Casadio F., Toniolo L., 1999. Spectrochemical characterisation by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art. *Vibrational Spectroscopy*, 20, 15-25.
- [13] Burgio L., Clark R.J.H., Stratoudaki T., Doulgeridis M., Anglos D., 2000. Pigment identification in painted artworks: a dual analytical approach employing laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman microscopy. *Applied Spectroscopy*, 54, 463-69.
- [14] Cennino Cennini, (Ed. Neri Pozza), 2009. *Il libro dell'arte*. Vicenza. 345 pp.
- [15] Ciucci A., Corsi M., Palleschi V., Rastelli S., Salvetti A., Tognoni E., 1998. New procedure for quantitative elemental analysis by laser induced plasma spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 53, 960-964.
- [16] Colalucci G., Mancinelli F., Partridge L., 1998. *La cappella Sistina: il Giudizio restaurato*. Roma, 208 pp.
- [17] De Vecchi P., 2007. *La cappella Sistina, il restauro degli affreschi di Michelangelo*. Firenze, 271 pp.
- [18] Durana A., Perez-Rodriguez J.L., Jimenez de Harob M.C., Franquelo M.L., Robador M.D., 2011. Analytical study of Roman and Arabic wall paintings in the Patio De Banderas of RealesAlcazares Palace using non-destructive XRD/XRF and complementary techniques. *Journal of Archaeological Science*, 38, 2366-2377.
- [19] Hain M., Bartl J., Jacko V., 2003. Multispectral Analysis of Cultural Heritage Artefacts. *Measurements Science Review*, Volume 3, Section 3, 1-12.
- [20] Hradila D., Grygara T., Hradilovab J., Bezdicka P., 2003. Clay and iron oxide pigments in the history of paints. *Applied Clay Science*, 22, 223-236.
- [21] Janssens K., Dik J., Cotte M., Susini J., 2010. Photon-Based Techniques for Nondestructive Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts. *Accounts of Chemical Research*, 43, 814-825.
- [22] Klockenkamper R., von Bohlen A., Moens L., Analysis of Pigments and Inks on Oil Paintings and Historical Manuscripts Using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry. *X-Ray-Spectrometry*, 29, 119-129.
- [23] Lo Giudice A., Re A., Calusi S., Giuntini L., Massi M., Olivero P., Pratesi G., Albonico M., Conz E., 2009. Multitechnique characterization of lapis lazuli for provenance study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 2211-2217.
- [24] Mancinelli F., Colalucci G., Gabrielli N., (Ed. Giunti Firenze), 1994a. Michelangelo: il Giudizio Universale. *Art Dossier*, 88, 8-10, 23-29, 33-48.
- [25] Marengo E., Liparota M.C., Robotti E., Bobba M., 2005. Multivariate calibration applied to the field of cultural heritage: Analysis of the pigments on the surface of a painting. *Analytica Chimica Acta*, 553, 111-122.
- [26] Montacutelli, R., Tarsitani, G., Maggi, O., Gabrielli, N., 1990, Il restauro della «Cappella Sistina»: Studio microbiologico finalizzato alla conservazione dell'opera. *Annali di Igiene*, 2, 127-136.
- [27] Montacutelli R., Maggi O., Tarsitani G., Gabrielli N., 2000. Areobiological monitoring of the «Sistine Chapel»: airborne bacteria and microfungi trends, *Notiziario Tecnico PBI*, Roma.
- [28] Palazzi S., (Ed. Nardini), 1995. *Colorimetria - La scienza del colore nella tecnica e nell'arte*. Firenze, 131 pp.

- [29] Riederer J., 1997. *Artist Pigments: a Handbook of their history and characterization*, vol. 3, Washington, National Gallery of Art, 23-45.
- [30] Schaeffer T., 2011. *Effects of light on Materials in Collection*. Los Angeles, 221 pp.
- [31] Teule R., Scholten H., Van den Brink O.F., Heeren R.M.A., Zafiropulos V., Hesterman R., Castillejo M., Martín M., Ullenius U., Larsson I., Guerra-Librero F., Silva A., Gouveia H., Albuquerque M.B., 2003. Controlled UV laser cleaning of painted artworks: a systematic effect study on egg tempera paint samples. *Journal of Cultural Heritage*, 4, 209s-215s.