

Atti della Giornata di studio *Salvati dalle fiamme. Gli interventi su edifici e oggetti d'arte danneggiati dal fuoco*, Lugano 6 ottobre 2006, a cura di G.JEAN, SUPSI Lugano (CH) 2006, pp.16-29

## **Alterazioni delle materie coloranti nelle pitture murali prodotte dalle alte temperature: fonti storiche ed indagini scientifiche**

**PIETRO BARALDI \* - PAOLO BENSI\*\***

**\* Chimico Fisico, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia**

**\*\* Storico dell'arte e chimico, Facoltà di Lettere della Seconda Università di Napoli, Santa Maria Capua Vetere (Caserta), Italia**

**Abstract** - Il contributo presenta delle testimonianze dalle fonti scritte relative agli effetti di incendi o calamità naturali sui materiali coloranti e sui leganti dei dipinti murali in edifici monumentali in varie regioni italiane. Vengono esposti i dati noti dalla letteratura scientifica sul comportamento dei materiali pittorici alle alte temperature. Sono infine presentati i risultati delle analisi scientifiche effettuate su campioni di dipinti murali di Pompei e del Camposanto di Pisa, condotte essenzialmente con metodiche di spettrometria IR e Raman.

**Parole chiave:** dipinti murali; materie coloranti; alte temperature

### **Alcuni casi esemplari**

In diverse occasioni nel passato anche recente i dipinti murali sono stati sottoposti ad alte temperature, a causa di incendi o del contatto con materiali caldi gassosi, liquidi o solidi; il risultato più evidente di tali condizioni estreme è stata l'alterazione più o meno estesa dei colori. Quelle che ora si propongono sono alcune riflessioni sugli effetti del calore sui materiali costitutivi della pellicola pittorica dei dipinti murali, pigmenti, lacche e leganti.

Va detto innanzitutto che un'indagine sugli effetti del riscaldamento sui manufatti artistici può essere condotta sia utilizzando una documentazione fotografica sullo stato precedente dell'opera, in bianco e nero e/o a colori, sia consultando l'eventuale documentazione archivistica sulle modalità esecutive, sia servendosi delle sopravvivenze materiali sulle quali eseguire delle indagini scientifiche: sulla base di queste ultime e delle conoscenze della natura, della stabilità chimica e termica dei materiali è possibile prospettare la struttura originaria dell'opera e i processi di degrado intervenuti sulla cromia. Possono essere d'aiuto anche le indicazioni che provengono dall'iconologia zoologica e botanica e da quella delle forme del vestire delle varie epoche, nel ricostruire quale doveva essere in origine la colorazione dei diversi oggetti, piante, animali rappresentati nei dipinti.

Esaminiamo ora le testimonianze storiche riguardanti alcuni casi esemplari in Italia.

- L'eruzione del Vesuvio del 24-26 agosto 79 d.C., evento notissimo e oggetto di una imponente letteratura scientifica: possiamo solo ricordare che le località dell'area vesuviana, come Pompei ed Ercolano, furono investite da diversi prodotti del fenomeno eruttivo. Su Pompei, distante circa 14 chilometri dal Vesuvio, scesero delle nubi ardenti ad alta velocità, che produssero un rapido riscaldamento degli edifici e incendi delle strutture lignee dei tetti e delle architravi; successivamente vi fu l'accumulo di ceneri e di lapilli. Tracce e prove degli incendi si rinvennero in numerosi punti della città, ma non ovunque: l'aumento della temperatura fu difforme nelle varie zone, essendo i muri esposti in direzione del vulcano più facilmente aggredibili e altri, con diversa orientazione, meno aggredibili. In una stessa *domus* la temperatura toccò livelli diversi, tanto che alcuni legni appaiono carbonizzati e altri risultano in buono stato: questo spiega perché i dipinti murali anche negli stessi ambienti mostrino

alterazioni cromatiche vistose o nulle. Per quanto riguarda Ercolano, che dista dal Vesuvio circa sette chilometri, la città venne investita da una colata piroclastica che provocò l'incendio delle abitazioni e si diresse verso la riva. Qui l'incontro con l'acqua provocò la formazione di un surgis, un fango ad alta temperatura che si diresse in direzione opposta verso la città provocando l'abbattimento violento di monumenti e la morte rapida di quegli abitanti che stavano sulla riva aspettando delle imbarcazioni: il fango e il materiale piroclastico si solidificarono poi in uno strato di tufo dell'altezza di 20 metri. Gli effetti dei due comportamenti sui materiali pittorici verranno discussi nella seconda parte del presente lavoro sulla base di alcuni dati analitici relativi a prelievi condotti sulle pitture murali nel periodo 2005-2006<sup>1</sup>

- Nel 1390 o 1391 un fulmine colpì il tetto della chiesa di Santa Maria Donnaregina Vecchia a Napoli, annessa a un convento di Clarisse. L'incendio che si sviluppò danneggiò gravemente il grande ciclo di dipinti murali del coro delle monache, eseguito negli anni Venti del Trecento da pittori della scuola di Pietro Cavallini. Dalle cronache dell'epoca sappiamo che il calore fuse gli oggetti sacri in argento della chiesa posti in locali nel sottotetto e l'argento fu visto colare lungo le pareti. Gli affreschi furono puliti, sicuramente con mezzi meccanici, subirono poi nel corso dei secoli parziali scialbature, discialbature e diversi restauri; attualmente presentano una situazione cromatica limitata a pochi toni gialli, bruni, rossicci, grigi. I dipinti hanno un tono nettamente più rossastro nelle parti superiori della decorazione, più vicine al tetto (Fig.1) ; sono stati restaurati negli anni Ottanta del secolo scorso e attualmente fanno parte del complesso monumentale in carico alla Scuola di Specializzazione in Restauro dei Monumenti della Università "Federico II" di Napoli<sup>2</sup>;

- A Palazzo Ducale a Venezia, già danneggiato da un incendio nel 1483, il fuoco devasta il 20 dicembre 1577 il soffitto della Libreria Vecchia, si estende ad altri ambienti e distrugge nella sala del Maggior Consiglio tele di Bellini, Tiziano, Tintoretto e dipinti murali quattrocenteschi. Sopravvive, gravemente danneggiata, *L'Incoronazione della Vergine* (o *Il Paradiso*) affrescata nel 1365-66 dal pittore padovano Guariento, celebre all'epoca per la raffinatezza e la brillantezza dei colori: sappiamo da fonti d'archivio che all'artista fu fornita azzurrite e non oltremare per i blu. Nascosta successivamente dalla gigantesca tela del *Paradiso* di Tintoretto viene riscoperta nel 1903, staccata nel 1909 e portata nella sala dell'Armamento (dove è poco valorizzata anche perché non è esposta su un'unica parete). La cromia anche in questo caso è ridotta a toni ocra e grigi e molte rifiniture a secco risultano cadute (Fig.2)<sup>3</sup>.

- Nella notte tra il 28 e il 29 gennaio 1771 un incendio, provocato quasi sicuramente dalla trascuratezza degli operai che stavano lavorando al nuovo soffitto ligneo, porta danni gravissimi alla Chiesa del Carmine a Firenze, in particolare nella navata centrale: la cappella Brancacci, con i dipinti di Masolino, Masaccio, Filippino Lippi si salva ma viene investita dall'aria surriscaldata. Come emerge dalle esemplari ricerche del 1932 di Ugo Procacci diverse cronache e resoconti dell'epoca parlano dei danni subiti dalle opere d'arte, e in particolare nel caso della Brancacci viene sottolineato come avessero preso fuoco i cornicioni lignei dorati che dividevano le pitture del primo registro da quelle del secondo e le sculture lignee (cariatidi) che erano agli angoli dei cornicioni stessi: le alterazioni cromatiche appaiono in effetti circoscritte<sup>4</sup>. Una ventina di anni fa la cappella ha subito un restauro preceduto da un insieme molto articolato di indagini diagnostiche. A proposito delle cause del disastro va notato come errori umani compiuti durante lavori di rifacimento o restauro agli edifici siano alla base di altri eventi simili, come gli incendi che devastarono il Duomo di Pisa nel 1595 o la Basilica di San Paolo fuori le mura a Roma nel 1823 e altri monumenti italiani in epoca assai recente<sup>5</sup>.

- Il secondo conflitto mondiale ha provocato in Italia danni ingenti al patrimonio monumentale, con la rovina di importanti cicli di dipinti murali: come non pensare alla cappella Ovetari a Padova, alla cappella Mazzatosta di Lorenzo da Viterbo o alle opere di Tiepolo a Milano e Verona. Un caso emblematico è il Camposanto Monumentale di Pisa, che il 27 luglio 1944 viene centrato da spezzoni incendiari lanciati dalle truppe alleate, che appiccano il fuoco al tetto e danneggiano in modo gravissimo i dipinti del Trecento e del Quattrocento, colpiti anche dal piombo fuso colato dalle coperture. Occorre rilevare che in molti casi tali affreschi erano stati realizzati con una tecnica diffusa in varie regioni italiane, ossia su un intreccio di canne palustri (cannicciato) che forma uno strato intermedio tra il muro e l'arriccio (diversi dipinti di Tiepolo sono realizzati in questo modo): spesso nel Camposanto tale base di materiali vegetali si è carbonizzata. Nel *Trionfo della morte* (Fig.3), forse il più celebre dei dipinti trecenteschi sopravvissuti, attribuito da gran parte della critica a Buffalmacco, l'aspetto attuale è quello di una prevalenza di toni rossicci e bruni, con poche zone grigie e verdognole. I dipinti furono in gran

parte restaurati tra il 1947 e il 1950, senza un apparato di indagini adeguate, obiettivamente all'epoca difficili da realizzare; altre analisi sono state svolte in anni recenti<sup>6</sup>. Alcuni prelievi da frammenti provenienti da dipinti che compongono il ciclo che comprende, oltre al *Trionfo della morte*, *Il Giudizio finale* e *La Tebaide*, sono stati oggetto di analisi da parte di Pietro Baraldi, che presenta i risultati ottenuti nella seconda parte del presente contributo.

### **Esame delle fonti storiche e dei risultati diagnostici**

Le alterazioni dei materiali pittorici della pittura murale dovuti a surriscaldamenti indotti da eventi catastrofici non hanno avuto sinora, a quanto ci risulta, una trattazione complessiva che andasse al di là delle problematiche dei singoli casi.

I testi dell'antichità classica dimostrano comunque che la problematica era già nota, infatti, come rileva Selim Augusti, già Teofrasto (IV secolo a.C.) riporta come la trasformazione dell'ocra gialla in ocra rossa fosse stata notata casualmente durante l'incendio di una locanda, e Plinio il Vecchio (I secolo d.C.) si esprime in modo analogo per la *cerussa usta*, ossia la biacca bruciata, che dovrebbe corrispondere più che al monossido di piombo al minio ( $Pb_3O_4$ ), che sarebbe stata scoperta a seguito di un incendio al porto del Pireo che investì della biacca conservata in orci. Gli antichi conoscevano inoltre il modo di cuocere in modo controllato vari pigmenti e trasformarli in altri<sup>7</sup>.

L'intenzione di salvare dalle fiamme brani di dipinti murali è attestata già nel Cinquecento dagli scritti del patrizio veneziano Marco Antonio Michiel, che descrive nel 1537 in una collezione padovana una <<testa di San Zuane a fresco in muro, riposto in un quadro di legname (...) tolta dalla chiesa dei Carmelitani, quando la se brusò>>; si tratta quasi sicuramente dell'esito di uno "stacco a massello", il cronista purtroppo non descrive lo stato di conservazione del frammento<sup>8</sup>.

Per quanto riguarda la letteratura tecnica moderna alcuni accenni al problema sono reperibili nel fondamentale testo di Laura e Paolo Mora e Paul Philippot, *La conservation des peintures murales*; nel capitolo sulle alterazioni dei pigmenti si parla dei possibili effetti dei fulmini (un evento ben poco studiato) sui colori dei dipinti murali e sugli effetti del fuoco: gli autori fanno notare come gli studi si siano concentrati soprattutto sul comportamento delle ocre, che scaldate tra i 300 e i 700 °C assumono colorazioni bruno-rosse; altri materiali mostrerebbero ad alta temperatura effetti di sbiadimento<sup>9</sup>.

L'argomento viene ripreso a proposito della tecnica della pittura romana, laddove viene fatto notare, nella confutazione della tesi di una esecuzione ad encausto dei dipinti, come il calore degli incendi divampati a seguito dell'eruzione del Vesuvio avrebbe sciolto gli eventuali leganti cerosi (la temperatura di rammollimento della cera è indicata in 63°C), dato che in vari casi le ocre gialle sono state trasformate in ocre rosse – nelle tavole a colori compare un esempio relativo al peristilio della Casa di Castore e Polluce a Pompei, dove l'incendio di una architrave lignea ha prodotto la trasformazione in oggetto, a conferma di quanto abbiamo scritto in precedenza<sup>10</sup>. Infine un breve paragrafo nel capitolo sulle alterazioni di natura fisica è dedicato agli effetti del fuoco; giustamente si pone in rilievo come già la fiamma delle candele possa provocare mutamenti cromatici nei pigmenti: i dati sulle transizioni termiche forniti riguardano sempre le ocre<sup>11</sup>. Nella esemplare bibliografia ragionata (che nella recente traduzione italiana è stata completamente smantellata) vengono fornite alcune indicazioni, che consistono essenzialmente in contributi di studiosi giapponesi degli anni Cinquanta del Novecento sui danni provocati da un incendio nel monastero di Horyuji nel 1949 e un articolo pubblicato in Polonia sull'incendio di una chiesa a Trzemeszno<sup>12</sup>.

Il quadro che emerge dal testo di Mora e Philippot, breve ma preciso nell'economia generale dell'opera, è confermato da altri contributi successivi, che insistono praticamente sempre sul ruolo svolto dalle ocre (in genere gialle) ma tralasciano quasi del tutto gli altri pigmenti e il comportamento dei leganti, su cui occorre tornare.

Se facciamo riferimento agli esempi italiani che abbiamo scelto, abbiamo per il dipinto di Guariento in Palazzo Ducale una totale assenza di osservazioni tecniche o analitiche, che l'importanza dell'opera e la rarità di dipinti murali trecenteschi sopravvissuti a Venezia imporrebbero, anche per comprendere il suo reale stato di conservazione.

Per quanto riguarda il ciclo del coro della Chiesa di Santa Maria Donnaregina di Napoli va detto innanzitutto che diversi studiosi dell'Ottocento e del Novecento che si sono occupati dell'opera non hanno collegato il suo aspetto pressochè monocromo con i danni dell'incendio, un legame abbastanza

evidente se si osserva il decrescere dei toni rossicci dall'alto verso il basso, come abbiamo detto. Se le fonti antiche sono attendibili le pareti furono toccate da rivoli di argento fuso, questo significa che le temperature raggiunte nel tetto furono piuttosto elevate, dato che le leghe argento-rame usate in oreficeria hanno punti di fusione non inferiori a 650°C. Il ciclo, durante i restauri del 1981-1986 condotti da Carlo Giantomassi e Donatella Zari, fu oggetto di analisi chimiche e stratigrafiche che tuttavia non sono state mai rese note integralmente; alcuni accenni sono contenuti negli studi di Pierluigi Leone De Castris e di Laura Giusti: apprendiamo così che l'aspetto generale del ciclo è dovuto all'azione alterante dell'alta temperatura che colpì <<i> i pigmenti a base di ossidi e silicati ferrosi attribuendo loro comuni tonalità bruno-rossastre >> (Leone De Castris) (Fig.4), senza tuttavia trascurare <<le tempere [divenute] nere o marroni scure>> (Giusti), frase che una volta tanto fa riferimento al problema dei leganti<sup>13</sup>.

Come si è detto le fonti settecentesche che trattano dei danni subiti dalla decorazione della cappella Brancacci sono utili perché puntualizzano che, grazie all'intervento dei <<maestri della guardia del fuoco>>, l'ambiente non fu direttamente investito dalle fiamme; si incendiarono comunque le porte lignee e il cornicione che divideva i due registri di scene dipinte, comprendente sculture lignee ai quattro angoli<sup>14</sup>. Nel corso dell'ultima campagna di restauri condotta dall'ICR, tolti gli strati di collanti e fissativi scuriti, si è potuto constatare che i viraggi di colore riguardavano zone piuttosto limitate, che coincidevano in genere con le parti inferiori della zona superiore, appunto quelle a contatto con il cornicione ligneo, e con le parti vicine agli angoli della struttura architettonica. In dettaglio abbiamo la seguente situazione, sulla base di quanto è stato pubblicato al termine dell'intervento (Fig.5):

- Masaccio, *La cacciata* (parete di sinistra, in alto): viraggio a un tono bruno-rossiccio del terreno su cui poggiano Adamo ed Eva, eseguito a terra verde;
- Masaccio, *Il tributo* (parete di sinistra, in basso): è risultata la scena più danneggiata dall'incendio. Le alterazioni hanno interessato la terra verde del prato, i manti condotti a ocre gialla, alcuni incarnati; probabilmente è stata provocata la caduta delle dorature delle aureole;
- Masolino, *Predica di San Pietro* (parete di fondo, a sinistra della finestra): arrossamenti del prato, del manto di San Pietro e della colonna, nell'angolo a sinistra, in corrispondenza appunto della scultura angolare;
- Masaccio, *Il battesimo dei neofiti* (parete di fondo, a destra della finestra): arrossamento dell'incarnato della figura maschile inginocchiata in basso a destra;
- Masolino, *La guarigione dello zoppo e la resurrezione di Tabita* (parete di destra in lato): limitate alterazioni;
- Masolino, *La tentazione di Adamo ed Eva* (parete di destra, in alto): è importante come venga fatto notare che la scomparsa dell'azzurrite dallo sfondo della scena (dove è rimasta solo la stesura a fresco nera di nero di vite) è dovuta <<forse in seguito al forte calore dovuto all'incendio che deve aver compromesso il legante (a uovo)>>.

Nelle scene dell'ordine inferiore, di Masaccio e Filippino Lippi, si notano danni minori, salvo la scena con *San Pietro che risana con l'ombra* (Masaccio, parete di fondo a sinistra della finestra), dove la combustione delle cariatidi lignee già citate ha provocato il viraggio in rosso di ocre gialle e verdi negli edifici e nel terreno<sup>15</sup>.

Nel corso delle indagini preliminari sono stati prelevati ed analizzati diversi campioni della pellicola pittorica, ma solo in un caso il campionamento ha interessato una delle zone soggette ad alterazioni indotte dalle alte temperature, come si evince facilmente dal confronto tra i grafici delle zone alterate nella cromia e dei punti di prelievo. Per la precisione i campioni in oggetto sono due, provenienti dal prato sotto i piedi degli Apostoli nella scena del *Tributo*, uno evidenzia stratigraficamente uno strato pittorico formato da terra verde e ocre gialla, quindi non alterato, l'altro, preso a poca distanza, mostra uno strato pittorico arancione, in cui sopravvivono ancora delle particelle verdi ma che in superficie presenta delle particelle rosse, frutto dell'alterazione termica della terra verde e dell'ocre gialla<sup>16</sup>. Questa analisi è significativa perché dimostra in modo scientifico le trasformazioni dei pigmenti dovute al calore e puntualizza che sotto lo strato superficiale rossiccio "cotto" sopravvivono particelle del colore originario: le microsezioni stratigrafiche possono dunque rendere dei preziosi servizi in questo tipo di ricerche. È interessante osservare come un prelievo dalla tunica azzurra di San Pietro che prende la moneta dalla bocca del pesce, sempre nella scena del *Tributo*, abbia rivelato la presenza di un azzurro a base di rame (le analisi sono state effettuate con metodologie XRF) e tracce di piombo, forse

dovute a biacca: tale tunica si trova in contatto con il manto giallo che è virato in rosso, mentre l'azzurrite non si è annerita (si vedano più oltre le osservazioni sull'alterazione del pigmento), tutto ciò indicherebbe una alterazione selettiva dei colori dovuta ad una distribuzione irregolare del calore. Resta il rammarico che non siano state eseguite altre indagini in zone con mutamenti cromatici, ad esempio nella *Tentazione*, dove il fondo nerastro citato potrebbe celare anche dell'azzurrite annerita, e che non siano stati utilizzati metodi analitici in grado di individuare i composti e non solo gli elementi<sup>17</sup>.

Per quanto riguarda i dipinti del Camposanto di Pisa disponiamo delle osservazioni, accurate ma basate solo sull'osservazione ravvicinata, da parte del restauratore Leonetto Tintori, che fu uno dei protagonisti principali degli interventi conservativi dell'immediato dopoguerra<sup>18</sup>. Egli rileva come gran parte del ciclo, attribuito a Buffalmacco, sia stato eseguito sull'incanniccio di cui abbiamo parlato e nell'arriccio siano presenti fibre vegetali e animali oltre alla calce e alla sabbia: il fuoco ha carbonizzato in molti casi le canne, e laddove le ha incenerite ha provocato la caduta di frammenti rilevanti, sia nella scena del *Trionfo della morte* sia in quella della *Tebaide*, e ha indebolito la struttura dell'arriccio attaccando le fibre organiche in esso contenute. Tintori ipotizza la presenza, oltre a vari tipi di ocre, di pigmenti preziosi quali azzurrite, malachite, cinabro, lacche rosse, "giallorino" (probabilmente giallo di stagno e piombo), applicati con tempere, ma non è chiaro quanto possa essere rimasto sul dipinto di questi materiali, che lo stesso autore definiva già usurati da precedenti interventi di restauro: nel cielo è ancora visibile un tono grigiastro, attribuibile ai pigmenti neri usati come sfondo per la successiva stesura di azzurrite, che non sappiamo se e in quale stato sia rimasta in tracce in tali zone; una stesura simile era stata posta come fondo dei verdi delle fronde degli alberi.

È curioso che Tintori scriva che <<una velatura rossastra offuscava tutta la superficie dipinta>>, alterazione che in un primo tempo fu attribuita agli effetti dell'incendio sull'ocra gialla: <<in seguito fu appurato che l'alterazione era dovuta soprattutto alla polvere depositata su tutto il muro che, bruciata dal fuoco, diffondeva quella brutta intonazione di terracotta. In parte, la velatura rossastra è scomparsa durante le operazioni di distacco e quella rimasta dovrebbe sparire del tutto in una buona accurata pulitura>><sup>19</sup>. Non è chiaro in base a quali indagini o osservazioni l'autore si sia creata questa opinione, del tutto isolata nel panorama degli studi, certo è che, se anche la combustione di sostanze organiche superficiali può aver contribuito a creare l'aspetto della superficie, il calore delle travi del tetto in fiamme e le colature di piombo - ricordiamo che il piombo ha una temperatura di fusione di 327,5 °C - hanno sicuramente operato delle trasformazioni anche nei materiali coloranti minerali, almeno nel *Trionfo*.

In anni recenti sono state effettuate delle analisi da parte della Syremont e del Dipartimento di Chimica dell'Università di Pisa sulle cornici intorno alle scene ma anche su prelievi dall'interno delle scene del ciclo attribuito a Buffalmacco: in due casi riportati è stata riscontrata azzurrite mescolata a biacca, dove l'azzurrite tendeva a virare a malachite, ma non si è riscontrato un cambiamento dell'azzurrite verso la formazione di ossidi di rame nerastri e neppure un ingiallimento della biacca per formazione di ossidi di piombo, tipiche trasformazioni dovute al calore (vedi oltre). Va detto però che nei prelievi esaminati gli strati originali ora descritti erano ricoperti da uno strato di restauro probabilmente settecentesco che deve averli protetti in qualche modo dall'azione del calore, almeno da quello che poteva provenire dalla superficie del dipinto (è stata rilevata la presenza di smaltino, che resiste alle alte temperature, vedi oltre); comunque le indagini non sembrano essere state finalizzate anche alla comprensione dei processi di trasformazione dei pigmenti dovuti all'incendio<sup>20</sup>.

### **Alterazioni di pigmenti e leganti**

È utile a questo punto, a nostro giudizio, riassumere i dati noti sulle alterazioni dei principali pigmenti utilizzati dall'antichità a tutto il Settecento nella pittura murale, intesa sia come "buon fresco" sia come tecniche basate sull'uso di leganti organici, proteici o oleosi, applicati su intonaco ancora umido o secco: i dati che seguono sono ricavati dai principali testi scientifici di riferimento, le terre saranno trattate separatamente. Occorre tenere presente che le temperature delle decomposizioni riportate sono indicative, in quanto fortemente dipendenti dalla velocità con la quale il riscaldamento viene condotto, e precisamente più rapido è il riscaldamento, più alta è la temperatura alla quale avviene la trasformazione. Numerosi dati sono stati ricavati dalla letteratura, altri sono stati ottenuti per via sperimentale da campioni storici o da prodotti recenti analoghi<sup>21</sup>.

AZZURRITE (carbonato basico di rame): a circa 300°C annerisce per formazione di ossidi di rame;

CALCITE è talora un pigmento, talora il legante e la sua presenza ubiquitosa lo rende importante. E' noto che è stabile fino a 700-800°C, temperatura oltre la quale si decompone a ossido di calcio. Questo però, se prodotto, si evolve nel tempo, prima idratandosi a calce spenta e poi carbonatandosi. L'esito finale è quindi la riformazione di calcite, con una sostanziale differenza: se la calcite originaria era in clasti di una certa dimensione, la nuova calcite sarà invece microcristallina e quindi da essa distinguibile.

BIACCA (carbonato basico di piombo): a 155°C perde l'acqua di combinazione, a 183 °C si decompone perdendo CO<sub>2</sub> e trasformandosi in ossido di piombo giallo (PbO) e successivamente in minio (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>);

BLU EGIZIANO (silicato di rame e calcio): resiste alle alte temperature;

BLU OLTREMARE (lazurite, silico-alluminato di sodio contenente solfuri): resiste alle alte temperature

CINABRO (solfuro di mercurio): a 325 °C si trasforma in metacinnabarite annerendosi, a 580°C circa sublima;

GIALLO DI PIOMBO (ossido di piombo, litargirio o massicot): può annerire, formando il solfuro o il diossido, ma più facilmente tende a trasformarsi in minio rosso intorno ai 400°C.

GIALLO DI STAGNO E PIOMBO (stannato di piombo): resiste alle alte temperature;

GIALLO DI PIOMBO E ANTIMONIO (antimoniato di piombo): resiste alle alte temperature;

INDACO (indigotina, ricavata dalle foglie di varie piante tintorie): a 300°C sublima;

LACCHE ROSSE: a) Alizarina (dalle radici della *Rubia tinctorum* L.): a 290°C si carbonizza e a 430°C sublima;

b) Acido carminico (estratto da vari insetti coccidi): a 250°C si carbonizza;

MALACHITE (carbonato basico di rame): a 200°C si decompone, formando ossidi di rame neri;

NERO ANIMALE : si innesca la combustione della frazione carboniosa intorno a 200°C;

NERO VEGETALE: si innesca la combustione della frazione carboniosa intorno a 200°C;

ORPIMENTO (solfuro di arsenico): fonde a 300°C;

REALGAR (solfuro di arsenico): fonde a 307 °C;

SMALTINO (vetro colorato da ossidi di cobalto): resiste alle alte temperature, rammollisce come i vetri (sopra i 600°C);

VERDERAME (miscela di acetati di rame basici e neutro): a 240 °C si decompone, formando ossidi di rame neri.

TERRA VERDE, costituita da una miscela di glauconite e celadonite (due silicati di ferro divalente e di potassio) in proporzioni differenti a seconda della provenienza, subiscono decomposizione termica. Non

sono noti dati di letteratura e quindi si sono condotte delle prove con analisi termogravimetriche e termodifferenziali.

OCRE GIALLE, costituite da silicati argillosi contenenti ossi-idrossidi di ferro trivalente come goethite e lepidocrocite, sono termicamente instabili: attorno ai 250°C i due ossi-idrossidi di ferro si decompongono ad ematite. Anche la parte argillosa può subire alterazioni a seconda della temperatura massima di riscaldamento: i silicati tendono a decomporsi liberando silicati più semplici e ad esempio quarzo.

OCRE ROSSE: possono subire alterazioni per quanto riguarda la parte argillosa, in quanto che la parte ematitica è già in forma ossidata e stabile. La tonalità del pigmento non dovrebbe cambiare di molto.

TERRA D'OMBRA: il comportamento di questi pigmenti è in parte simile a quello delle ocre e terre precedenti. Il componente interessante e discriminante è la frazione di ossidi di manganese, presenti a varie valenze e in varie fasi cristalline, che tendono ad ossidarsi tutte alla tetravalenza stabile della pirolusite. La variazione di tonalità può essere relativamente lieve.

#### LEGANTI

Per quanto riguarda i leganti presenti nelle pitture murali è da ricordare, oltre alla calcite succitata, il gesso, negli stucchi colorati e nelle scagliole, ed i leganti organici in seguito descritti, che rappresentano una esposizione per i casi più comuni di olio, tempera e encausto o di tecnica mista.

COLLA ANIMALE: costituita da proteine, non risultano dati noti sul suo comportamento termico.

ALBUME: costituita da proteine, non risultano dati noti sul suo comportamento termico.

CERA D'API: costituita da miscele di esteri di alcoli superiori, rammollisce sotto i 100°C.

OLIO SICCATIVO (di semi di lino, di papavero): miscele a composizione variabile di linoleato e linolenico di glicerolo e altri esteri. Ha un punto di ebollizione di 343°C e una temperatura di autoaccensione (flash point) in aria di 222°C<sup>22</sup>.

Per quanto riguarda i pigmenti e le materie coloranti in genere possiamo osservare che un intervallo di temperatura fondamentale nei processi di alterazione termici è 250-300°C, dove la maggior parte delle ocre cambia colore e lo stesso avviene per i composti del rame, che anneriscono; intorno ai 300°C inoltre alcuni materiali vengono completamente distrutti, come l'indaco, l'orpimento e il realgar. Dai 325°C il cinabro inizia ad annerire, per cui in molti casi laddove osserviamo zone nerastre in dipinti murali colpiti da incendi possiamo pensare che si trattasse in origine di zone contenenti pigmenti a base di rame o cinabro; naturalmente non va escluso che si tratti di zone con pigmenti neri applicati ad affresco come preparazione per l'applicazione di azzurri o verdi, come si è ipotizzato per la cappella Brancacci e per i dipinti di Pisa; analisi mirate in tali zone potrebbero chiarire la situazione. Nel caso dell'opera del Guariento a Palazzo Ducale se fu effettivamente utilizzata l'azzurrite essa ha subito il processo ora indicato e così è avvenuto in tanti altri dipinti murali. Va notato come in un frammento di affresco databile al 1280 circa, sopravvissuto al rogo della Basilica di San Paolo fuori le mura assieme a pochi altri (*Ritratto di Papa Anacleto (?)*, Roma, Museo della Basilica) sono state trovate tracce di azzurrite nella decorazione dell'abito e nel fondo, che appare in gran parte nerastro: frutto dell'alterazione del pigmento ma anche dell'emergere della preparazione del fondo, come si è detto; a giudicare dalla riproduzione fotografica le ocre dei capelli e della barba appaiono "cotte", potrebbe essere un altro esempio di contatto solo parziale con le alte temperature<sup>23</sup>.

Già la fiamma delle candele, se posta direttamente a contatto con gli intonaci, come notavano Mora e Philippot, può innescare le trasformazioni sinora descritte, dato che essa raggiunge i 340°C (misura sperimentale): il fenomeno è visibile in molte chiese, ad esempio è molto nitido in alcune parti

dell'ambiente sottostante all'abside del Duomo di Siena, decorato con scene della Passione della fine del Duecento, recentemente riportate alla luce e oggetto di accurate analisi da parte del Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università di Siena; le indagini hanno rilevato la presenza di zone nella parte bassa della decorazione dipinte con ocre gialle in cui era avvenuta una trasformazione localizzata in ematite<sup>24</sup>.

Se le temperature superano i 500°C (si veda il caso della parte alta della Chiesa di Donnaregina) la maggior parte dei pigmenti si distrugge o scurisce, tuttavia il blu egiziano (che infatti non sembra aver subito danni nei dipinti dell'area vesuviana), il blu oltremare, i gialli di piombo e stagno e antimonio, lo smaltino oltre alle ocre rosse e marroni non dovrebbero subire alterazioni, entro certi limiti.

Qui però va considerato l'altro aspetto fondamentale della questione ossia il comportamento dei leganti organici, dato che il velo di carbonatazione della calce nell'affresco o nelle stesure a calce può offrire una migliore protezione ai pigmenti rispetto ad altre tecniche pittoriche. Tuttavia è ben noto come molte sostanze coloranti venissero applicate a secco o comunque con leganti organici – l'azzurrite, la biacca, il blu oltremare, il cinabro, le lacche, la malachite, l'orpimento, qualche volta la terra verde, il verderame per citare i principali. In questi casi l'anello debole sono proprio i leganti, proteici o oleosi, le cui proprietà adesive vengono compromesse già a temperature non elevate, come si è visto, e con l'aumento della temperatura vengono distrutti; quindi alcuni pigmenti avrebbero la capacità di resistere al fuoco ma i leganti comunque no, polverizzandosi e trascinando nella loro sorte anche i colori – questo spiega perché è molto raro nelle situazioni sinora esaminate trovare resti di oltremare o cinabro. Inoltre le pellicole pittoriche contenenti leganti organici indeboliti dal fuoco sono più esposte ad essere danneggiate durante i tentativi di pulitura che sicuramente sono stati effettuati nel passato.

Va considerato anche il problema delle applicazioni di lamine metalliche - oro, argento, stagno, e loro leghe (ricordiamo che lo stagno fonde comunque già a 231°C) – che nella pittura murale venivano applicate (si pensi alle aureole) con miscele adesive a base di olio di lino e resine vegetali: il calore in molti casi ha carbonizzato questo strato di base, rendendo precaria l'adesione delle lamine che in sé potevano aver resistito alle fiamme<sup>25</sup>. Occorre infine tenere presente che il contatto tra particelle di pigmenti e leganti può produrre per effetto della temperatura durante l'evento anche un'interazione con produzione di altri composti. Si ricordi ad esempio la lenta reazione tra verderame (spesso presente nelle miscele adesive) e vernici a base di resine di pino che porta alla formazione del resinato di rame, reazione che viene accelerata dall'aumento della temperatura: tali materiali a loro volta sono stati attaccati dal calore.

## Esame dei dati analitici

**Pompei ed Ercolano.** Sulle pareti di Pompei ed Ercolano si rilevano spesso delle alterazioni cromatiche che possono essere ascritte agli effetti termici degli eventi del 79 d.C. Nell'isola del Centenario esistono pareti dipinte in ocre gialla, contenente quindi goethite, che non presentano alterazioni particolari. In altre pareti invece sono presenti chiazze rosse in campiture gialle, come quella riportata nella Fig.6, che sono identificabili come porzioni di pittura venute a contatto con travi infuocate la cui temperatura ha determinato il passaggio della goethite a ematite. Ora è noto dalla letteratura che tale passaggio avviene intorno ai 250°C all'aria e con velocità di riscaldamento elevata<sup>26</sup>, come poteva essersi verificato con le nubi ardenti di Pompei. La difformità delle modalità di riscaldamento può essere basata sui dati analitici che mostrano tale passaggio solo in alcuni casi per le pitture di quest'isola. Anche la terra verde, della quale risultano impieghi per l'ottenimento di varie sfumature verde cupo per mescolanza con polvere di carbone, soprattutto nelle pitture del ninfeo, non presenta sostanziali modificazioni.

Per le altre domus esaminate le condizioni possono essere state differenti. Nel caso della Casa di Rufo, la stanza analizzata presentava tutte le pareti e la volta profondamente virate. Le varie sfumature del rosso e del bruno testimoniano di un viraggio completo delle dipinture in giallo ocre, ma non solo. Erano anche presenti foglie, forse di vite, completamente rosse, accanto ad altre più rosate. Le foglie rosse dovevano chiaramente essere state di un verde carico, come hanno rivelato le analisi, che presentavano blu egiziano insieme a quarzo e poca ematite. Ora una delle tonalità impiegate per



rappresentare la vegetazione così come impiegata al tempo dell'eruzione era una miscela di terra verde e di blu egiziano, miscela assai diffusa in tutto l'Impero in quell'epoca<sup>27</sup>: la terra verde era di una tonalità troppo pallida e il tono verde veniva sostenuto per mescolamento con cristalli di blu egiziano.

I dati analitici hanno mostrato quale possa essere il destino di una tale miscela sottoposta al riscaldamento. Il termogramma complesso ottenuto riscaldando un campione di terra verde di Verona mostra perdita di acqua di cristallizzazione e di costituzione dei componenti della terra in vari stadi: intorno a 100, 140 e 180°C si hanno picchi endotermici corrispondenti ad una perdita ponderale e intorno ai 240°C un'ulteriore perdita ponderale endotermica seguita subito da un picco esotermico. Il reticolo quindi della celadonite e della glauconite subisce una serie di perdite di molecole d'acqua di tipo differente fino al punto in cui inizia a decomporsi la loro struttura con successiva ossidazione del ferro bivalente a trivalente e quindi sviluppo del colore rosso. La presenza del quarzo può spiegarsi con la demolizione della struttura dei due silicati, mentre la infrequente osservazione della presenza della ematite con la microspettroscopia Raman può trovare una spiegazione nella formazione di silicati di ferro che sono scarsi diffusori dell'effetto Raman.

Anche questo passaggio della terra verde al rosso avviene quindi sostanzialmente nella zona di temperature (240°C) nella quale anche la goethite vira ad ematite e quindi le due temperature sono tra loro in accordo. La singolarità dei dati, comunque, risiede nel fatto che la stanza adiacente, con ampie campiture in giallo, non presenta quasi alterazioni. Dunque i materiali o gli oggetti che si trovavano nella stanze possono avere determinato il viraggio in alcuni casi con la loro combustione.

Nel caso delle abitazioni di Ercolano esaminate si avevano ulteriori dati di conferma. Già l'osservazione di reperti lignei conservati e di altri completamente carbonizzati confermava la difformità delle temperature raggiunte in luoghi diversi della città. Nella casa dei Cervi si sono osservati diversi passaggi della goethite ad ematite in punti posti in posizione circa perpendicolare alla costa, dalla quale provenne il surgis, però solo nelle zone direttamente esposte. Dove un muro ha in qualche modo ostacolato l'accesso del fango bollente tale passaggio non è avvenuto. Si vedano ad esempio le due architetture della Fig.7 poste sulla stessa parete.

Nella Casa dei cervi, all'interno di un corridoio dove si osservano solo poche chiazze di rosso in campitura gialla, è stato da noi rilevato un effetto singolare. Una decorazione di probabile natura vegetale (Fig.8) si presentava nera con lievi tracce di un verde cupo. Per identificare il materiale si è proceduto con un bisturi al prelievo di una piccola particella che, con nostra sorpresa, ha rivelato la presenza di una sottostante campitura rosso vivo, che si è rivelata essere cinabro. Dunque, forse esisteva una decorazione in parte in cinabro che per effetto dell'evento del 79 d. C si è trasformata in cinabro nero. Però il viraggio potrebbe essere avvenuto anche per altre ragioni, come ricorda Vitruvio nel De Architectura, quando un facoltoso cittadino romano si fece dipingere il peristilio in cinabro, il quale nel volgere di un mese divenne nero<sup>28</sup>. Il passaggio del cinabro rosso a metacinnabarite nera sembra infatti un fenomeno fotochimico.

Sempre nella Casa dei Cervi altre pareti presentano dati interessanti per la ricostruzione della cromia originaria. La presenza di ocre è testimoniata dalla iconografia rappresentata sulle pareti: si hanno tralci avvolti (Fig.9) che per morfologia possono essere ascritte ad una leguminosa, un tralcio di ginestra o di maggiociondolo, comunque con fiori di colore giallo. La decorazione gialla è quindi completamente scomparsa per trasformazione della goethite in ematite, mentre per le foglie, che erano certamente verdi, la trasformazione può essere interpretata come nel caso della Casa di Rufo, con permanenze del blu egiziano e distruzione della terra verde.

**Camposanto di Pisa.** Va detto innanzitutto che non è noto da quali dipinti del ciclo attribuito a Buffalmacco provengano i frammenti analizzati. Comunque in tali pitture murali non desta meraviglia la sopravvivenza della lazurite, del carbone e dell'ematite, mentre sono interessanti quelle della terra verde, della lepidocrocite, della goethite, della biacca e dell'azzurrite e infine di una probabile lacca rossa. Le temperature relativamente basse alle quali esse subiscono una decomposizione irreversibile per effetto del riscaldamento portano a pensare che le zone di provenienza dei campioni non siano state investite da un calore superiore a 200°C: è ipotizzabile che si tratti delle parti inferiori della decorazione, distanti dal tetto in fiamme. Probabilmente solo dove i frammenti degli affreschi già caduti a terra vennero colpiti dalle gocce di piombo fuso, come si nota nel campione fotografato (Fig.10), la temperatura arrivò a valori più elevati, e precisamente alla temperatura di fusione del

piombo; in altre parti la temperatura raggiunta fu molto inferiore. Altri effetti forse vennero prodotti sugli affreschi dai prodotti di combustione: uno strato superficiale nerastro è stato notato infatti su svariati campioni. Si rileva in molti dei frammenti analizzati, in base agli spettri infrarossi, la presenza di concentrazioni consistenti di solfati, che possono derivare da effetti inquinanti dovuti alla circolazione stradale e al riscaldamento domestico dei decenni successivi ma anche da fermature provvisorie in gesso applicate subito dopo il disastro, di cui parla Tintori<sup>29</sup>.

### Parte sperimentale

I campioni di Pompei ed Ercolano sono stati prelevati a più riprese nelle case dell'Insula del Centenario, di Rufo e del Gran Portale, dello Scheletro e dei Cervi negli anni 2004-2006 su permesso del Soprintendente Archeologico di Pompei prof. Pietro Giovanni Guzzo. I 35 campioni dagli affreschi di Buffalmacco ora in stato frammentario sono conservati presso il laboratorio di restauro del Camposanto di Pisa e sono stati gentilmente affidati per un periodo di analisi dalla Soprintendenza ai Beni Artistici BAP PSAD di Pisa e Livorno. Ove possibile si è operato direttamente sui campioni tali e quali senza prelevare microcampioni. Nel caso di pitture parietali si sono prelevati microcampioni da sottoporre alle indagini in laboratorio presso il CIGS dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia.

Di tutti i campioni o dei punti di prelievo sono state prese fotografie e i campioni sono stati numerati e catalogati. Le indagini hanno richiesto l'impiego di tre tecniche differenti. Mediante la tecnica dell'analisi termogravimetrica e termodifferenziale un campione di alcuni milligrammi viene sottoposto a riscaldamento a velocità controllata in aria o in atmosfera controllata e ne viene registrata la variazione di peso e l'assorbimento o l'emissione di calore in funzione della temperatura. Il termogramma ottenuto fornisce informazioni sulle trasformazioni avvenute: disidratazioni, decomposizioni, fusioni, combustioni, ecc. La tecnica è stata applicata soprattutto alle indagini sul comportamento termico dei leganti, per il quale i dati di letteratura sono assai carenti. Lo strumento impiegato era un Labsys TG della Setaram e si è operato nell'intervallo da temperatura ambiente a 500°C in atmosfera di azoto, alla velocità di 10 °C / min.

Le altre due tecniche sono la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e la microscopia Raman. Si tratta di due tecniche di spettroscopia vibrazionale che sono tra loro, per alcuni aspetti, complementari e forniscono entrambe informazioni sulla natura molecolare e cristallografica dei materiali esaminati. La prima è stata applicata a campioni in forma di pastiglie in bromuro di potassio alla concentrazione dell'1 % e si è fatto uso di uno strumento Jasco con condizioni standard di registrazione (32 scansioni, intervallo 4000-500 cm<sup>-1</sup>), registrando il background ogni volta al fine di avere un rapporto segnale: rumore molto alto e per eliminare le tracce delle bande del vapore acqueo e della anidride carbonica. La microscopia Raman è stata applicata ai frammenti e alle polveri come tali procedendo alla registrazione di spettri in numerosi punti in modo da avere dati rappresentativi della superficie indagata. Lo strumento utilizzato era un Labram della Jobin Yvon e si operava mediamente ad ingrandimenti di 100 o 500, potenza del laser massima di 5 mW, attenuazione nel caso di materiali termosensibili fino alla potenza di 0.1 mW, effettuando 10 registrazioni di 3 secondi nell'intervallo scelto, di solito da 100 a 1100 cm<sup>-1</sup>, in diversi casi da 1000 a 2000 cm<sup>-1</sup>. Gli spettri registrati venivano confrontati con quelli di un database misto IR Raman gestito dal programma Grams.

### Note

1) Nella vasta bibliografia sull'argomento segnaliamo almeno i contributi più recenti: AA. VV., *Scienze e Archeologia*, Giornate di Studio, Pompei 2003; AA. VV., *La Casa di Giulio Polibio*, a cura di Ciarallo A. e De Carolis E., 2001.

2) Si veda sulle vicende conservative del monumento: Giusti L., *Il restauro ottocentesco degli affreschi di Donnaregina a Napoli*, in *Storia del restauro dei dipinti a Napoli e nel Regno nel XIX secolo*, Atti del convegno internazionale di studi, Napoli 1999, a cura di Catalano M.I., Prisco G., volume speciale del "Bollettino d'Arte", Roma, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, 2003, pp.185-195.

- 3) Sull'incendio e le conseguenze sul dipinto di Guariento: Bassi E., Trincanato E..R., *Palazzo Ducale*, Milano, Martello, 1966; per le notazioni tecniche: M.Muraro, *Guariento, Angelo musicante*, in *Pitture murali nel Veneto e tecnica dell'affresco*, catalogo della mostra, Venezia, Neri Pozza, 1960, pp.51-53 (sono citati i documenti sulla fornitura di azzurrite).
- 4) U.Procacci, *L'incendio nella Chiesa del Carmine del 1771*, in "Rivista d'Arte", XIV, 1932, pp.141-232 (in particolare pp.148-150 e 157-158): un saggio dall'approccio assolutamente innovativo e tuttora esemplare.
- 5) Su questi eventi si veda almeno: AA.VV., *L'incendio del Duomo di Pisa*, "Quaderni dell'Opera della Primaziale", 6, 1995; Sebastianelli F., *L'incendio della Basilica di San Paolo*, in "Roma moderna e contemporanea", 12, 2004, n.3, pp.539-566 (dove è segnalato come buona parte della Basilica si fosse salvata ma si preferì ricostruirla ex-novo, e anche questo aspetto non è certo estraneo a vicende a noi vicine).
- 6) Per un riepilogo delle posizioni critiche sull'attribuzione degli affreschi: Cristiani Testi M.L., *Maestri e maestranze nel "Trionfo della morte"*, 3, in "Critica d'Arte", LVIII, n.2, giugno 1995, pp.28-41. Sulle vicende conservative delle opere: Baracchini C., *Il restauro infinito*, in *Il Camposanto di Pisa*, a cura di Baracchini C., Castelnovo E., Torino, Einaudi, 1996, pp.201 e 211; Baldini U., Baracchini C., Bonaduce I., Caleca A., Caponi G., Colombini M.P., Luppichini E., Spampinato M., *Una storia complicata: gli affreschi del Camposanto Monumentale di Pisa*, in *Scienza e beni culturali, "Sulle pitture murali. Riflessioni, Conoscenze, Interventi"*, XXI, Atti del convegno di studi, Bressanone 2005, a cura di Biscontin G., Driussi G., Edizioni Arcadia Ricerche, Marghera-Venezia, 2006, pp.16-27.
- 7) Augusti S., *I colori pompeiani*, Roma, De Luca, 1967, pp.85-86 e 89-90.
- 8) Michiel M.A., *Notizia d'opere del disegno*, edizione critica a cura di Frimmel T., Vienna 1896, saggio introduttivo di De Benedictis C., Firenze, Edifir, 2000, p.30.
- 9) Mora L., Mora P., Philippot P., *La conservation des peintures murales*, Bologna, Editrice Compositori, 1977, p.83.
- 10) Ibidem, p.120 e tavola VIII.
- 11) Ibidem, p.233.
- 12) Ibidem, pp.497-498.
- 13) Leone De Castris P., *Arte di corte nella Napoli angioina*, Firenze, Cantini, 1986, pp.288 e 292; Giusti L., *Il restauro ottocentesco* cit., p.191.
- 14) Procacci U., *L'incendio nella Chiesa del Carmine* cit., pp.150 e 158.
- 15) Chemeri M., Giovannoni S., Germani G., *L'intervento di restauro*, in *La cappella Brancacci. La scienza per Masaccio, Masolino e Filippino Lippi*, introduzione di Baldini U., "Quaderni di restauro", 10, Milano, Olivetti, 1992, pp.25-80 e 160-161.
- 16) Parrini P.L., Pizzigoni G., Sfrecola S., *Pigmenti, colori e problemi ottici degli affreschi*, in *La cappella Brancacci* cit., pp.172-184 (per il confronto tra i grafici: pp.160-161 e 174; i due campioni in oggetto sono trattati alla p.175, purtroppo le microsezioni stratigrafiche non sono riprodotte).
- 17) Ibidem, p.175.
- 18) Tintori L., *Note sulla tecnica, i restauri, la conservazione del "Trionfo della Morte" e di altri affreschi dello stesso ciclo nel Camposanto Monumentale di Pisa*, Appendice a Cristiani Testi L., *Maestri e maestranze* cit., pp.41-52.
- 19) Tintori L., *Note sulla tecnica* cit., p.42.
- 20) Baldini U., Baracchini C., Bonaduce I. et al., *Una storia complicata* cit., pp.24-26.
- 21) C.R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Ed. 1985.
- 22) <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/LI>
- 23) Romano S., *Un clipeo con busto papale da San Paolo fuori le mura*, in *Fragmenta picta. Affreschi e mosaici staccati del Medioevo romano*, catalogo della mostra a cura di Andaloro M., Ghidoli A., Iacobini A., Romano S., Tomei A., Roma, Argos, 1989, pp.211-218, tav.49 (il dipinto è stato restaurato da Giantomassi e Zari).
- 24) Mugnaini S., Bagnoli A., Bensi P., Droghini F., Scala A., Guasparri G., *Thirteenth century wall paintings under the Siena Cathedral (Italy). Mineralogical and Petrographic study of materials, painting techniques and state of conservation*, in corso di pubblicazione nel "Journal of Cultural Heritage".

- 25) Questo si è potuto constatare ad esempio nelle dorature degli stucchi della sala delle Cariatidi a Palazzo Reale a Milano, colpito da bombe incendiarie nell'agosto del 1943 (devo questa informazione alla cortesia di Stefania Scherini).
- 26) Ruan H.D., Frost R.L., Klopogge J.T., in "Spectrochimica Acta", 57A, 2001, p. 2575.
- 27) Baraldi P., Baraldi C., Curina R., Tassi L., Zannini P., *A Micro-Raman archaeometric approach to Roman wall paintings*, accepted by "Vibrational Spectroscopy", 2006.
- 28) Vitruvio M. P., *De Architectura* lib. VII, , Paris, Ed. Le Belles Lettres, 1953.
- 29) Tintori L., *Note sulla tecnica* cit., p.42.

Recapiti e-mail :

[baraldi.pietro@unimo.it](mailto:baraldi.pietro@unimo.it)

[paolo.bensi@libero.it](mailto:paolo.bensi@libero.it)

Fig.1 = Lugano 7      Didascalia: Chiesa di Santa Maria Donnaregina, Napoli, dipinti murali del coro delle monache  
1

Fig.2 = Guariento, *Il Paradiso*, particolare; Venezia, Palazzo Ducale, dipinto murale

Fig.3 = Buffalmacco (attribuito a), *Il trionfo della Morte*; Pisa, Camposanto Monumentale, dipinto murale

Fig. 4 = Chiesa di Santa Maria Donnaregina, Napoli, dettaglio dei dipinti del coro

Fig.5 = cappella Brancacci, chiesa del Carmine, Firenze

Fig.6= Pompei, Casa di Giulio Polibio, parete con campitura ocre virata in parte a rosso.

Fig.7 = Ercolano, Casa dei Cervi, architetture appartenenti alla stessa parete con viraggio dell'ocra gialla (a sinistra).

Fig.8= Ercolano, Casa dei Cervi: decorazione con viraggio di cinabro, conservato sotto i primi strati (vari ingrandimenti).



Fig. 9= Ercolano, Casa dei Cervi: tralcio di leguminosa con viraggi dei fiori e delle foglie a rossi e bruni.

Fig.10= Recto e verso di un frammento di affresco del Buffalmacco che presenta gocciolature di piombo fuso.