Università degli Studi di Bergamo
Dipartimento di Lettere, arti e multimedialità

Scuola di dottorato in Culture umanistiche e visive
Dottorato di ricerca in Teoria e analisi del testo – ciclo XXIII

LE ANALISI SCIENTIFICHE NON INVASIVE E GLI *STUDIA HUMANITATIS*.

PROSPETTIVE DI RICERCA E CASI STUDIO

tesi di dottorato di:

Gianluca POLDI

supervisore:

prof. Francesco Lo Monaco

Anno Accademico 2011-2012

Diritti di utilizzo/ Rights of use

Il materiale di questo lavoro di tesi, essendo basato in parte su ricerche ancora inedite e coinvolgendo immagini e dati la cui proprietà è a diverso titolo condivisa dagli enti proprietari o gestori delle opere esaminate ovvero dai committenti delle analisi, può essere consultato, citato, ma non altrimenti utilizzato (impiego delle immagini e stralci di interi brani) a meno di una richiesta indirizzata all'autore all'indirizzo g.poldi@gmail.com, che sarà lieto di poter indicare quali materiali siano privi di diritti ed eventualmente fornirne di ulteriori.
/
The content of this PhD Thesis, partially based on unpublished researches and involving images and data which property is shared among different institutions (the author, the University of Bergamo, the owners of the artworks studied and their managers, the clients of the analyses), can be consulted and quoted in the appropriate forms, but images and whole texts cannot be used if not under the author's permission, after a proper request (at: g.poldi@gmail.com).

INDICE

5 INTRODUZIONE

PARTE I. ANALISI DI OPERE PITTORICHE

9 I.A. La riflettografia in infrarosso e il recupero del disegno sottostante
9 1. Descrizione della tecnica
12 2. Storia ed evoluzione della riflettografia
16 3. Applicazioni
17 4. La lettura delle immagini riflettografiche di dipinti

Casi studio:

21 A1. Il polittico di Treviglio tra Butinone e Zenale: contesto critico e apporto delle analisi
22 1. I metodi del disegno soggiacente in Butinone e Zenale: differenze e tangenze
26 2. Il polittico di Treviglio agli infrarossi
31 3. Il contributo dei due artisti alla comune impresa
I TAVOLE I-XIII

34 A2. Multipli tizianeschi: Tiziano Vecellio e alcune prassi di bottega intorno a un dipinto
35 1. Il dipinto degli Uffizi, nota storico-critica
35 2. Disegno sottostante, variazioni
37 3. Il disegno del retro
37 4. Scelte cromatiche, pigmenti, alterazioni
38 5. Osservazioni conclusive
XIV TAVOLE XIV-XVI

40 I.B. Lo studio dei pigmenti mediante tecniche spettroscopiche: analisi e documenti a confronto
40 1. Spettrometria in riflettanza
41 1.1. Cenni storici e applicativi
42 2. Spettrometria di fluorescenza dei raggi X
44 2.1. Cenni storici e applicativi
45 3. Sulle analisi integrate

Casi studio:

48 B1. Il "Libro di spese diverse" di Lotto e i materiali della sua pittura
XVII TAVOLE XVII-XVIII

53 B2. Fra' Galgario e le lacche
54 1. I dipinti del Museo Poldi Pezzoli
56 2. Due dipinti degli Ospedali Riuniti di Bergamo
57 3. Considerazioni conclusive
XIX TAVOLE XIX-XXI

59 B3. Giambattista Tiepolo giovane: tecnica e materiali nel Settecento
60 1. Pittura murale: tavolozza e scelte cromatiche
63 2. La tavolozza nella pittura a olio
65 3. Sulla tecnica della pittura murale
66 4. Esperimenti ed evoluzioni. Dalla macchia alla linea
XXII TAVOLE XXII-XXV

PARTE II. ANALISI DI DOCUMENTI

69 II.A. Tecniche di recupero dei testi cancellati
69 1. Sui palinsesti: cenni storici
70 1.1 Sulla visualizzazione della scrittura inferiore
73 2. Diagnostica in radiazione ultravioletta: fluorescenza indotta e UV riflesso
75 2.1. Cenni storici e applicazioni
76 3. Tecniche di *imaging* multispettrale: per un approccio critico
77 3.1. Caratteristiche dei sistemi multispettrali
78 3.2. Strumentazioni multispettrali per palinsesti e policromie: verso un nuovo sistema
81 4. Verso un metodo adatto a differenziare gli inchiostri inferiore e superiore
82 5. Per la messa a punto di un metodo a basso costo con strumentazione portatile

Casi studio:

85 A1. Gli 'Aforismi' di Ippocrate. L'esame di un palinsesto della Biblioteca Civica Angelo Mai
85 1. Materiali e metodi
XXVI TAVOLE XXVI-XXXII

87 A2. Un foglio palinsesto del codice MA 621 della Biblioteca Civica Angelo Mai
87 1. Materiali e metodi
XXXIII TAVOLE XXXIII

88 II.B. Inchiostri, pigmenti e alterazioni
88 1. Inchiostri a base acquosa per scrittura e disegno
89 1.1 Gli inchiostri carboniosi
91 1.2 Gli inchiostri metallo-gallici
97 2. Identificare gli inchiostri mediante analisi non invasive
97 2.1 Analisi di immagine
98 2.2 Analisi spettroscopiche

Casi studio:

104 B1. Gli inchiostri di Vincenzo Scamozzi nel 'Taccuino di viaggio'
XXXIV TAVOLE XXXIV-XXXV

108 B2. La carta del territorio veronese detta dell'Almagià: materiali della cartografia del XV secolo
108 1. Sulla tecnica esecutiva
110 2. La materia del colore
XXXVI TAVOLE XXXVI-XXXVIII

114 B3. La corrosione delle carte industriali: un esempio novecentesco
114 1. Esiti analitici
115 2. Note conclusive
XXXIX TAVOLE XXXIX-XLII

116 RINGRAZIAMENTI

118 BIBLIOGRAFIA

INTRODUZIONE

L'interesse mostrato da studiosi di lettere e arti nei confronti di alcune discipline scientifiche, al fine di ottenere informazioni utili per le loro ricerche, è un fatto ben testimoniato specialmente a partire dal XIX secolo, quando gli umanisti cercavano di leggere le scritture cancellate in palinsesti rivolgendosi ai promettenti metodi – assai aggressivi invero, all'epoca – delle scienze chimiche.
Nel secolo seguente saranno soprattutto l'evoluzione della fotografia, nonché l'uso dei raggi X, infrarossi e ultravioletti, a presentarsi come nuova frontiera d'interesse per gli studi umanistici. Basti pensare all'impiego della lampada di Wood sui manoscritti cancellati e alla radiografia sui dipinti, con il vantaggio, rispetto alla chimica, di poter ispezionare un oggetto senza arrecarvi alcun tipo di danno. Si perfezioneranno quindi svariati metodi diagnostici fisico-chimici nel campo della spettroscopia e dell'ottica applicati allo studio di opere d'arte e di documenti. Per non dire del fondamentale contributo offerto dall'informatica, se non altro per la digitalizzazione e fruizione in remoto di opere di molteplice natura, anzitutto pergamenacee e cartacee, ma anche grafiche o pittoriche, ad esempio.
Le stesse discipline scientifiche hanno beneficiato di questo interesse, mettendo a punto dei veri e propri settori dedicati ai cosiddetti beni culturali nell'ambito della chimica, della fisica e di altri settori delle scienze, che si definiscono ora parte del più vasto insieme dell'Archeometria o della Conservation Science, termini spesso assimilabili per intendere lo studio degli aspetti misurabili e materici delle opere di interesse culturale o artistico, con finalità conoscitive eventualmente legate alla conservazione ordinaria piuttosto che al restauro. La necessità di testare nuovi strumenti e metodi diagnostici porta talvolta gli scienziati stessi al confronto con gli umanisti, nel tentativo di individuare obiettivi condivisi e nella necessità di sviluppare un linguaggio trasversale, comprensibile a entrambi.
Un particolare interesse rivestono, grazie alla possibilità di preservare integro l'oggetto di studio, le diagnostiche a carattere non invasivo, tali cioè da non produrre sul manufatto ammanchi di materia, lesioni o alterazioni di qualsivoglia tipo. Lo sviluppo delle metodologie analitiche non invasive, che producono immagini (tecniche di immagine o, meglio, di *imaging*) o grafici (spettroscopie o spettrometrie) o entrambe le soluzioni insieme, è stato particolarmente intenso a partire dagli anni Ottanta, anche grazie allo sviluppo dei sistemi informatici e di tecnologie miniaturizzate. Le frequenti migrazioni di tecnologia dal campo della ricerca astronomica, militare – si pensi alle tecniche operanti nell'infrarosso – e medica – specie per l'*imaging* – verso quello archeometrico, hanno pure contribuito al maggiore contenimento delle dimensioni degli strumenti e alla possibilità di rendere molti di questi portatili e agilmente trasportabili.
Questo lavoro di tesi si colloca sul crinale tra le discipline umanistiche e quelle scientifiche, nello specifico ambito delle analisi non invasive, di cui contempla alcune possibilità di esaminare opere policrome o non policrome di diversa natura e su diversi supporti, soprattutto di tipo bidimensionale, ossia dipinti, disegni, testi scritti.
La scelta della tipologia di opere si rifà alla possibilità di impiegare o sviluppare tecniche analitiche versatili, in grado di operare su manufatti anche molto differenti tra loro, spesso in situ e non in laboratorio, e possibilmente in tempi relativamente rapidi.
Il dialogo sviluppato da chi scrive nell'ultimo decennio con gli storici dell'arte in merito a risorse, limiti e metodi d'impiego delle metodologie non invasive più versatili e affidabili per l'esame di dipinti e disegni, ad esempio, ha indicato quale possa essere l'utilità delle analisi in funzione della conoscenza della tecnica pittorica dell'artista e dei materiali da lui impiegati, specie quando sia possibile studiare ampi corpus di opere del medesimo artista, o della sua bottega, così da poter tracciare l'evoluzione dell'artista quanto a tecnica esecutiva. La determinazione anche analitica (non solo stilistica) delle peculiarità di un artista può offrire dati utili per l'inquadramento cronologico di un manufatto e per il riconoscimento del suo autore. Come accennato, le analisi offrono importanti, talora imprescindibili, informazioni utili alla conservazione e all'eventuale restauro, poiché la conoscenza soprattutto materiale dell'opera – ossia dei suoi materiali costitutivi e della tecnica esecutiva – costituisce il fondamento per una corretta conservazione, potendo le metodologie scientifiche indicare piuttosto oggettivamente lo stato di conservazione, la natura e l'estensione di precedenti interventi manutentivi, la presenza e le

cause di particolari problemi inerenti il degrado della materia. Degrado materico che può influire sulla corretta lettura iconografica dell'opera: si pensi all'alterazione cromatica di alcuni pigmenti, come il blu di smalto che può decolorarsi fino a rendere bruno scuro le campiture in cui è presente, come i verdi rameici che possono alterarsi a bruno, o i gialli-arancio a base di arsenico (orpimento e realgar) le cui alterazioni hanno avuto come conseguenza, a seguito di inidonee puliture del passato, gravi lacune e pesanti ridipinture.
L'incontro con il Dipartimento di Lettere dell'Università di Bergamo mi ha posto di fronte alle esigenze che possono sorgere dallo studio filologico dei manoscritti riguardo alla visualizzazione di scritture cancellate in palinsesti e alla possibilità di distinguere tra diversi tipi di inchiostro presenti su un documento.
La ricerca, durante il periodo di questo dottorato, si è quindi sviluppata verso l'indagine di manoscritti, a partire dalla mia esperienza pregressa nel campo dello studio di dipinti di varia tipologia, esperienza dedicata soprattutto alle tecniche di *imaging* nell'infrarosso (riflettografia) e alle spettroscopie di fluorescenza dei raggi X e di riflettanza nelle lunghezze d'onda del visibile. L'esigenza di mantenere, per necessità conservative ed economiche (come i costi assicurativi) i manufatti da esaminare nel luogo in cui si trovano, evitando trasferimenti in laboratorio, ha indirizzato la ricerca verso l'impiego di strumentazioni che unissero alla affidabilità la maneggevolezza e la portabilità. Il lavoro analitico si è articolato nell'alternanza tra lo studio svolto in laboratorio – per la verifica e messa a punto delle strumentazioni ritenute più idonee, dei metodi di lavoro, oltre che per la realizzazione di opportune banche dati di confronto – e lo studio sul campo, ossia in collezioni pubbliche e private e in biblioteche.
L'ingente mole di materiale raccolto nel triennio dottorale su dipinti per vasti progetti di rilevanza nazionale o locale coinvolgenti in diversa misura l'Università di Bergamo (ad esempio la mostra su Lorenzo Lotto alle Scuderie del Quirinale della primavera 2011 o quella su Tiepolo a Udine nell'estate dello stesso anno), ha suggerito di rendere qui conto anche di questo aspetto dell'attività di ricerca accanto a quello dello studio di documenti scritti.
Il lavoro di tesi è pertanto strutturato in due parti, la prima dedicata alle analisi scientifiche non invasive per l'esame di opere policrome, in specifico pittoriche, la seconda alle analisi volte all'esame di documenti pergamenacei o cartacei.
Ciascuna delle due parti prevede una prima sezione, denominata A, inerente le tecniche di immagine più significative rispetto al percorso proposto (fotografiche e riflettografiche, nelle bande del visibile, dell'infrarosso e dell'ultravioletto) e una seconda, denominata B, riguardante le analisi di tipo spettroscopico per lo studio di pigmenti, coloranti e inchiostri. Ogni sezione è articolata in una introduzione alle principali tecniche diagnostiche impiegate, in cui accanto alla sintetica esposizione dei relativi principi fisici si tracciano evoluzione, stato dell'arte e prospettiva di ricerca. Ai capitoli introduttivi segue la presentazione di alcuni casi di studio ritenuti particolarmente emblematici per metodo applicativo, significatività del campione e risultati ottenuti.
Quattro gli argomenti principali trattati: il recupero del disegno sottostante in dipinti mediante riflettografia in infrarosso (parte prima, sezione A), lo studio dei pigmenti in dipinti tramite tecniche spettroscopiche (parte prima, sezione B), le tecniche di recupero dei testi cancellati in manoscritti di varia epoca e supporto (parte seconda, sezione A), l'esame di inchiostri e pigmenti impiegati su pergamena o carta e delle loro alterazioni (parte seconda, sezione B).
Per il primo argomento si espongono, a livello esemplificativo, i risultati ottenuti su un caso particolarmente significativo in relazione alla possibilità che le analisi offrono – tra possibilità e limiti, che bisogna sempre avere ben presente – nel discriminare i contributi di due pittori alla comune impresa di un polittico, quello di Treviglio, una delle più importanti opere di arte lombarda del XV secolo. In tale frangente, è fondamentale poter disporre di esiti riflettografici ottenuti su opere certe degli artisti coinvolti e comparabili per epoca e tipologia. Si indaga quindi un altro versante d'interesse per la storia dell'arte, come quello della possibilità di identificare l'intervento della bottega o del maestro in "multipli" pittorici, di cui si esamina il caso di Tiziano Vecellio, emblematico per il modo in cui il pittore gestisce la sua complessa bottega. L'opera in questione è studiata anche sotto il profilo dei materiali impiegati oltre che del disegno soggiacente e della tipologie di pennellata.

Per quanto concerne lo studio dei pigmenti, i tre casi studio che presentiamo sono relativi alla possibilità di verificare la concordanza tra fonti documentarie – lettere, libri contabili, note d'acquisto, etc. – e materiali realmente individuati nelle opere tramite analisi non invasive in un pittore del Cinquecento, Lorenzo Lotto, e in due pittori del Settecento, Vittore Ghislandi detto Fra' Galgario e Giovanbattista Tiepolo. Ciò da un lato consente di chiarire la natura dei materiali (pigmenti, nel nostro caso) segnalati nei documenti, che sovente hanno denominazioni diverse da quelle attuali e talora anche da quelle abituali dell'epoca, dall'altro permette una valutazione delle eventuali alterazioni di tali materiali occorse nel tempo, la retrodatazione circa l'impiego del tale pigmento nella storia delle pittura o entro la prassi dell'artista. Consente, non ultimo, l'esame dei metodi e contesti di impiego dei diversi materiali, che è tipicamente prerogativa di ciascun artista, aiutando così ad approfondire la sua tecnica pittorica e fornendo agli storici dell'arte dati ulteriori da vagliare criticamente, potenzialmente utili per attribuzioni e valutazioni cronologiche, oltre che per distinguere eventuali copie o falsificazioni. Di ciascuno dei tre pittori si sottolineano diversi aspetti: in Lotto l'innovazione cromatica e tecnica e il confronto con il suo "Libro di spese diverse", in Galgario l'impiego di lacche rosse (per cui era rinomato) e azzurre, mentre nel giovane Tiepolo si esaminano i materiali e i modi della pittura murale accanto a quelli della pittura a olio, anche alla ricerca di differenze e tangenze.
Per gli argomenti della parte seconda, le tecniche di recupero dei testi cancellati in manoscritti presentano come casi applicativi due palinsesti (un codice e un singolo foglio) della Biblioteca Civica Angelo Mai di Bergamo, scelti per il diverso grado di abrasione della scrittura inferiore e per la possibilità di standardizzare alcuni metodi d'indagine.
Quanto agli esami spettroscopici per la caratterizzazione di inchiostri, pigmenti e alterazioni che occorrono su supporti pergamenacei, papiracei o cartacei, si esaminano un taccuino di viaggio scritto nell'anno 1600 dall'architetto veneto Vincenzo Scamozzi, in cui si registrano diverse partite (almeno due) di inchiostri ferro-gallici caratterizzati da differenti gradi di acidità, una grande carta su pergamena del XV secolo, la carta del territorio veronese detta dell'Almagià, con l'impiego per indicare le acque di due tipologie di azzurro, in parte abraso e scurito, e infine un esempio novecentesco in cui la corrosione non è dovuta a inchiostri o pigmenti bensì al supporto stesso, la carta.
Nel complesso, coerentemente con la mia formazione scientifica, ho preferito dare maggior spazio alla presentazione tecnica dei risultati rispetto alla disamina delle questioni critiche (storico-letterarie e storico-artistiche sottese), di cui comunque si forniscono i riferimenti principali.
A margine di questo tipo di studi ci si imbatte sovente nell'esame di opere che possiamo definire falsi, prodotti in genere a scopo fraudolento. Proprio sull'autenticazione le tecniche scientifiche offrono uno dei loro impieghi più diffusi, sebbene non sempre riescano a offrire prove certe circa l'autenticità dei manufatti, dipendendo questa dall'età dei materiali impiegati e dall'abilità (e competenza anche ormai "scientifica") dell'eventuale falsario. Mentre può essere, date le molte variabili in gioco, più semplice autenticare opere policrome, più difficile può essere autenticare manufatti metallici o documenti antichi, si pensi per questi ultimi alla vexata quaestio della *Vinland Map* o, più di recente, del papiro di Artemidoro.
L'argomento dei falsi, tuttavia, nella più vasta gamma dell'accezione, avrebbe meritato uno spazio troppo ampio per poter essere utilmente sviscerato nei territori di confine tra le scienze umane e quelle anche dette "matematiche, fisiche e naturali".

PARTE I.

ANALISI DI OPERE PITTORICHE

I.A
La riflettografia in infrarosso e il recupero del disegno sottostante

La riflettografia in infrarosso (IRR), anche semplicemente detta riflettografia infrarossa, riflettografia IR o riflettografia, è una metodologia di analisi per immagine applicata in genere a dipinti e oggetti policromi. In opere pittoriche, grazie alla trasparenza degli strati del colore alla radiazione dell'infrarosso vicino, consente di visualizzare particolari i genere celati alla vista, tra cui disegni sottostanti (*underdrawing*) e prime o diverse versioni del soggetto, i cosiddetti ripensamenti, varianti o anche riutilizzi del supporto. Tale metodologia diagnostica è particolarmente efficace nell'aiutare a ricostruire il percorso di elaborazione di un dipinto, rivelando importanti caratteristiche nella prassi esecutiva del pittore[1].

1. Descrizione della tecnica

La riflettografia in infrarosso si basa sulla raccolta della radiazione appartenente alla regione dell'infrarosso vicino (near infra red, o NIR, compresa tra 0,75 e 3 micron) riemessa da una superficie, come quella di un dipinto, opportunamente illuminata.
L'illuminazione, per solito luce artificiale, dipende dalle caratteristiche dello strumento adoperato per effettuare le riprese, ossia deve essere garantita una componente infrarossa sufficiente all'ottenimento di un'immagine ottimale, ovvero adeguatamente contrastata e definita. Si adoperano in genere una o due lampade alogene di potenza compresa fra 300 e 1000 watt, opportunamente raffreddate e mantenute a distanza tale da evitare un riscaldamento dell'opera.
L'assetto operativo prevede che l'illuminazione sia uniforme e vengano evitate le riflessioni dirette della radiazione IR verso l'apparecchio di ripresa, collocato frontalmente rispetto alla superficie in esame. Infatti, per eliminare o ridurre il più possibile la componente speculare della radiazione IR – che venendo riflessa direttamente alla superficie dell'opera non porta alcuna informazione relativa agli strati sottostanti – le lampade vengono orientate a circa 30 gradi dalla superficie. Le immagini ottenute vengono poi elaborate, ottimizzando i livelli di grigio e quindi i contrasti, e mosaicate mediante appositi software grafici.
Quanto ai processi fisici sottesi dall'analisi riflettografica, la possibilità della radiazione IR di attraversare gli strati pittorici viene spiegata dalla teoria della propagazione della luce. In un mezzo idealmente trasparente e omogeneo (come il legante), che contiene particelle materiali disperse (i pigmenti) poco otticamente assorbenti e di dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda della radiazione incidente, l'attenuazione del fascio di radiazione è dovuta in prevalenza alla diffusione (scattering), ossia allo sparpagliamento della radiazione in direzioni anche diverse da quella del raggio incidente, fenomeno che diminuisce con l'aumentare della lunghezza d'onda, favorendo una propagazione in avanti, verso gli strati sottostanti **(fig. 1)**. Nell'infrarosso vicino, infatti, l'assorbimento dovuto ai composti chimici dei pigmenti tradizionalmente adoperati in pittura è in genere piccolo, e la diffusione da parte delle particelle di pigmento disperse nel legante è meno efficace che per le lunghezze d'onda del visibile. Quindi nello strato di colore aumentando la lunghezza d'onda IR diminuisce l'opacità dello strato e la radiazione IR impiegata può superare la pittura giungendo fino alla preparazione del dipinto, venendone riflessa e potendo così tornare indietro. In tal modo il disegno preparatorio o altri particolari nascosti sono rivelati con opportune strumentazioni sensibili alla radiazione IR grazie al contrasto che si produce tra i materiali di questi – inchiostri o pigmenti più o meno assorbenti – e la preparazione, in genere chiara – più o meno riflettente. Nel caso di versioni sottostanti diverse da quelle visibili a occhio

[1] Per una introduzione alla riflettografia, con ampia bibliografia casi studio diversi da quelli qui presentati, si vedano in particolare: *Art in the making. Underdrawing in Renaissance Paintings*, a cura di D. Bomford, London 2002; G. Poldi, G.C.F. Villa, *Dalla conservazione alla storia dell'arte. Riflettografia e analisi non invasive per lo studio dei dipinti*, Pisa 2006.

nudo, la radiazione viene da esse riflessa indietro in misura maggiore o minore a seconda dei pigmenti costitutivi.
I fenomeni di scattering e di assorbimento coinvolti nella propagazione della radiazione in uno strato di pittura vengono abitualmente descritti utilizzando il modello a due flussi di Kubelka-Munk[2] per una diffusione prevalente lungo la direzione del raggio incidente, in accordo con la teoria di Mie applicata a particelle di diametro maggiore o confrontabile con le lunghezze d'onda studiate.
La trasparenza degli strati pittorici dipende, oltre che dallo spessore dello strato, dal tipo di pigmento o pigmenti che lo costituiscono (**fig. 2**), dalla loro granulometria e concentrazione e dal tipo di legante.
Il parametro fondamentale per la valutazione di una strumentazione per riflettografia è tradizionalmente la capacità di visualizzare con chiarezza informazioni presenti sotto gli strati pittorici, siano esse *underdrawing* o pentimenti. Oltre a questo, di fondamentale importanza sono la risoluzione spaziale dell'immagine fornita, da cui dipendono la possibilità di ingrandimento e le dimensioni di stampa dell'immagine, e la sua gamma di livelli di grigio. Il primo parametro, esprimibile quantitativamente con una funzione contrasto (come il *contrasto relativo*), offre un criterio oggettivo per valutare la trasparenza di uno strato pittorico nella banda spettrale adoperata, quindi per confrontare sotto tale aspetto le prestazioni tra le diverse apparecchiature.
Nello specifico, una volta verificata l'uniformità di illuminazione e di risposta del rivelatore nella porzione dell'immagine di interesse, il contrasto viene ottenuto misurando livello di grigio medio su zone corrispondenti ad aree bianche (ossia senza disegno) e nere (con disegno) sia sotto le stesure di pigmento sia nelle zone adiacenti, prive di tali stesure. Il rapporto tra la differenza di livelli di grigio del bianco (W_{pi} e W_s) e del nero (B_{pi} e B_s) nei due casi restituisce un numero, minore o uguale a uno, che è un chiaro indice della trasparenza dei pigmenti. Il riferimento a zone bianche e nere prive di layer pittorico (W_s e B_s) consente una sorta di normalizzazione rispetto alla leggibilità propria di ciascuno strumento nelle fissate condizioni di illuminazione e di fondo riflettente, per questa ragione tale contrasto è detto relativo (C_r). Dove:

$$C_r = \frac{W_{pi} - B_{pi}}{W_s - B_s}$$

In questo modo un contrasto relativo pari a uno indica la condizione di completa trasparenza.
Per garantire sufficienti contrasti è necessario che il materiale del disegno sia steso sopra un supporto (preparazione o imprimitura della tela o della tavola, o tela stessa) abbastanza riflettente da consentire la riflessione della componente infrarossa della radiazione incidente sul dipinto verso l'obbiettivo della telecamera adoperata per le riprese.
Studi condotti negli anni Sessanta[3] e ampliati negli ultimi anni[4] hanno chiarito che la banda spettrale ottimale in cui effettuare le indagini riflettografiche è quella fra 0,8 e 2,2 micron, coperta dai tubi vidicon, dai rivelatori al siliciuro di platino (PtSi) e da quelli al tellururo di cadmio-mercurio (HgCdTe o MCT). Oltre i 2,2 micron non si hanno sostanziali vantaggi in termini di trasparenza. Tenendo poi conto che dai 3 micron diventano rilevanti gli effetti dell'assorbimento dei gruppi OH (2,9 micron) e CH (3,3 micron) presenti nei leganti e l'emissione termica detta di corpo nero della superficie – sostanzialmente indipendente dal tipo di pigmento e tale da competere con il segnale utile alla riflettografia – non vengono impiegate lunghezze d'onda superiori, e le stesse telecamere PtSi vengono adoperate con filtri passabanda o passabasso tali da escludere l'estensione oltre il vicino IR.

---

[2] P. Kubelka, F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbenstriche*," Zeitschrift für technische Physik", 12, 1931, pp. 593-594.
[3] J.R.J. van Asperen de Boer, *Reflectography of paintings using an infra-red vidicon television system*, "Studies in Conservation", 14, 1969, pp. 96-118.
[4] E. Walmsley, C. Metzger, J.K. Delaney, C. Fletcher, *Improved visualization of underdrawings with solid state detectors operating in the infrared*, in "Studies in Conservation", 39, 1994, pp. 217-231; M. Gargano, N. Ludwig, G. Poldi, M. Milazzo, G.C.F. Villa, *Confronto di diversi dispositivi per la riflettografia in infrarosso*, in *Atti del III Convegno Nazionale di Archeometria: Innovazioni tecnologiche per i Beni Culturali in Italia, Caserta, febbraio 2005*, Bologna 2006, pp. 29-40.

Di fatto, le apparecchiature più usate per analisi riflettografiche restano le telecamere con tubi vidicon e le telecamere (recentemente anche fotocamere) CCD al silicio, queste ultime con risposta spettrale limitata a 1 micron circa; più raramente – per questione di costi – telecamere con rivelatore a stato solido operante fino a 1,7 micron e oltre, come quelle con rivelatore all'arseniuro di indio-gallio (InGaAs) o al siliciuro di platino.
Quanto alla risoluzione spaziale, l'altro parametro fondamentale, caratteristico peraltro di ogni metodologia diagnostica per immagine, l'ottimale visualizzazione del disegno – che ne renda possibile lo studio del tratto o pennellata – richiede che i riflettogrammi abbiano tra 5 e 10 pixel/mm. Come vedremo, proprio per migliorare la risoluzione dell'immagine e ridurre i tempi e le difficoltà di post produzione (composizione dei riflettogrammi), sono stati realizzati dei sistemi a scansione basati sulla movimentazione dell'opera in esame o dell'apparecchiatura rifettografica (telecamera o rivelatore). In tale ambito, particolare importanza per l'alta qualità dei risultati hanno gli scanner a singolo elemento con rivelatore InGaAs, poi a striscia di fotodiodi (*array* lineare) e quindi a matrice (*Focal Plane Array* o FPA).
Oltre ai parametri citati, è pur vero che nella scelta dello strumento per indagini sul campo pesano altri vincoli, quali costo, trasportabilità, tempo effettivo dell'indagine e di elaborazione dei dati. Dagli ultimi due punti dipende infatti il numero di misure realizzabili, ossia il numero di opere studiabili in una giornata di lavoro, e quindi la riduzione di ulteriori costi. L'esperienza acquisita nell'eseguire campagne riflettografiche in diversi musei italiani e stranieri, ha dimostrato che nella maggior parte dei casi l'impiego di una fotocamera al silicio garantisce risultati di qualità sufficientemente buona, almeno per le indagini preliminari, su un'ampia gamma di dipinti, cui eventualmente far seguire analisi con sistemi infrarossi dal range operativo più ampio, giustificandosi propriamente l'utilizzo delle moderne apparecchiature a scansione con rivelatori InGaAs o MCT, molto più costose e meno maneggevoli, in occasione di indagini particolarmente approfondite. Per questi motivi la realizzazione di un vasto archivio sistematico che contiene immagini ad alta risoluzione è favorita dall'uso di fotocamere con rivelatore di silicio, come mostra l'archivio *on line* di riflettografie organizzato dal gruppo interuniversitario Bergamo-Bologna-Ferrara-Milano-Scuola Normale di Pisa – con oltre mille dipinti studiati, consultabili nella banca dati del sito www.artivisive.sns.it.
E' importante sottolineare, inoltre, che grazie alla non trasparenza di alcuni pigmenti nella banda spettrale 0,8-1 micron, le indagini eseguite con rivelatore CCD Si hanno il non trascurabile vantaggio di fornire immediatamente alcune preliminari informazioni sul tipo di pigmento in esame. Emblematico è il caso dei due pigmenti oltremare e azzurrite, che mostrano una significativa differenza nella riflettanza spettrale nella regione compresa tra 0,7 e 1 micron. Tale strumento resta quindi fondamentale per individuare interventi di restauro e integrazioni pittoriche che sistemi infrarossi operanti in bande più ampie non sempre rilevano, dal momento che tendono a fornire medesime risposte (trasparenza e contrasto) per pigmenti diversi. Ulteriori considerazioni coinvolgono la risposta dei medium disegnativi alle diverse lunghezze d'onda, di cui diremo.
È in generale sempre bene, per valutare il possibile successo di una indagine riflettografica e per determinare quale strumentazione – apparecchiatura di ripresa e fonte di illuminazione – usare, osservare prima spessore degli strati pittorici, tipo di pigmenti usati (per valutare se possono o meno essere trasparenti all'infrarosso), supporto e tipo di preparazione. A titolo di esempio, non è in genere opportuno studiare con il solo rivelatore Si un dipinto del tardo cinquecento o del seicento, sia per le tinte scure e poco trasparenti alla radiazione IR, o per la presenza di imprimiture scure, che per gli ampi spessori delle pennellate. Ovvero è noto che i dipinti su tavola offrono, a motivo della spessa preparazione, o imprimitura, chiara, un maggior contrasto tra i materiali del disegno e il fondo.
Alcuni studi[5] mostrano che, contrariamente all'opinione corrente che sostiene sia sempre preferibile utilizzare sistemi operanti in bande comprese tra 1 e 2,5 micron, è bene adoperare non solamente tali sistemi (possibilmente a scansione), ma anche fotocamere CCD al silicio operanti fino a 1000 nm, dal momento che i risultati ottenuti dalle due strumentazioni non sono esclusivi ma complementari. In

[5] M. Gargano, N. Ludwig, M. Milazzo, G. Poldi, G.C.F. Villa, *A multispectral approach to IR Reflectography*, in *Proceedings of 8th International Conference On Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics And Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce 2005, pp. 148-162.

questo senso è opportuno applicare, ove potenzialmente utile, un approccio metodologico multispettrale alla riflettografia infrarossa, mediante l'impiego di più bande IR[6].

2. Storia ed evoluzione della riflettografia

Nel caso della riflettografia IR le diverse caratteristiche degli strumenti adoperabili, tradotte in termini di maggiore o minore trasparenza degli strati pittorici e di maggiore o minore individuabilità dei medium disegnativi, fanno sì che una lettura attenta delle immagini riflettografiche preveda una adeguata conoscenza delle risposte degli apparecchi usati. Risposte che rendono talvolta poco agevole il confronto tra risultati ottenuti con strumentazioni differenti. Riteniamo pertanto utile una disamina delle diverse tipologie di apparecchiature disponibili sul mercato, classificabili sulla base di due parametri fondamentali: il tipo di rivelatore, che condiziona la possibilità di leggere al di sotto degli strati visibili, e la risoluzione dello strumento. Dei due, il primo parametro è senz'altro il più importante, dal momento che la risoluzione può essere opportunamente migliorata, come vedremo, realizzando sistemi a scansione – controllati elettronicamente o manuali – in grado cioè di inquadrare istante per istante piccole porzioni (pochi centimetri quadrati, o meno) dell'opera, ma di ricostruire mediante un sistema di mosaicatura via software tutta la zona di ripresa, eventualmente l'intero dipinto.
Prendendo l'abbrivio dalla cosiddetta fotografia infrarossa, tratteremo quindi l'evolversi delle tecnologie fino a oggi, tenendo conto che molte di queste coesistono a tutt'oggi e vengono adoperate – talora insieme, in modo da ottenere maggiori informazioni, come vedremo – da diversi laboratori.
E' del 1873 la scoperta di sostanze coloranti in grado di estendere all'infrarosso la sensibilità dell'emulsione fotografica, ma solo dagli anni Trenta la fotografia con l'infrarosso viene impiegata per l'esame dei dipinti, è infatti nel 1934 che esce l'articolo di Lyon *Infrared radiations aid examinations of paintings*[7]. Nel 1940 Ian Rawlins della National Gallery di Londra pubblica il libro *From the National Gallery Laboratory*, in cui affianca all'indagine radiografica dei dipinti anche immagini infrarosse. La fotografia infrarossa diventa a partire dagli anni Cinquanta un'analisi di routine, almeno su dipinti fiamminghi del XV secolo, per i quali garantisce buoni risultati nella lettura del disegno grazie soprattutto al medium oleoso e allo spessore esiguo degli strati pittorici, oltre che dai pigmenti adoperati, tanto che il Centro nazionale di ricerche *Primitifs flamands* di Bruxelles ne fa uso costante nel suo *Corpus* dei Primitivi fiamminghi. In Italia l'uso della fotografia infrarossa rimane più che altro circoscritto al campo del restauro, per individuare zone soggette a ridipinture.
Nonostante la scoperta, a partire dal 1905 e durante i primi decenni del novecento, di sostanze sensibilizzanti per le emulsioni (come la dicianina, sensibilizzante fino a 960 nm, la neocianina fino a oltre 1000 nm, la nona- e la undecarbocianina fino a 1400 nm) in grado di catturare la radiazione fino a oltre un micron, tali da permettere fotografie IR per particolari scopi scientifici, le pellicole infrarosse in commercio rimangono sensibili in genere solo tra 700 e 900 nm, con massimo di sensibilità intorno agli 840 nm. Con queste pellicole il disegno sottostante è rivelabile unicamente sotto campiture costituite da alcuni pigmenti rossi, bruni (lacche) e bianchi (in stesure a olio, sottili, negli incarnati), mentre zone verdi e azzurre (salvo alcune stesure di oltremare) appaiono di solito nere.
Proprio con l'intento di leggere anche sotto queste zone il fisico olandese van Asperen de Boer sviluppa nei tardi anni Sessanta una metodologia, proprio allora definita riflettografia, che impiega telecamere sensibili all'infrarosso, usate altrimenti per scopi termografici, sensibili fino a 2 micron. I primi riflettogrammi risalgono al 1966, realizzati con una telecamera equipaggiata con rivelatore al solfuro di piombo, che impiega circa mezz'ora per produrre ciascuna immagine tramite un sistema a scansione interno. L'intervallo lunghezze d'onda compreso tra 1,5 e 2 micron garantisce la trasparenza di molti

[6] Ivi; C. Daffara, R. Fontana, *Multispectral infrared reflectography to differentiate features in paintings*, "Microscopy and Microanalyses", 17, 5, 2011, pp. 691-695.
[7] R.A. Lyon, *Infra-red radiations aid examinations of paintings*, "Technical Studies in the Field of the Fine Arts", 2, 1934, pp. 203-212.

pigmenti e agevola, con strumenti che producono immagini sempre meglio definite, lo studio accurato almeno dei dipinti del rinascimento nordico, ma non solo[8].
Lo strumento successivamente messo a punto e commercializzato, capace di sufficiente risoluzione e immediata visione a schermo dell'immagine riflettografica, è il sistema televisivo con tubo vidicon[9]. Il principio di funzionamento è il seguente: un filtro posto davanti all'obbiettivo permette alla sola radiazione IR di incidere su uno strato di materiale fotosensibile (solfuro di piombo) depositato su vetro sotto un sottile strato trasparente di platino; la radiazione IR che colpisce lo strato fotosensibile ne aumenta localmente la conducibilità elettrica; un tubo catodico posto dietro tale rivelatore invia un fascio di elettroni a scandire la superficie fotosensibile, producendo un segnale elettrico maggiore nelle zone colpite dalla radiazione IR, e quindi un segnale video. I riflettogrammi vengono poi registrati fotografando lo schermo (**fig. 3**).
Tale strumento si diffonde durante i tardi anni Settanta e gli anni Ottanta in molti musei e laboratori di ricerca, anche italiani. In seguito, lo sviluppo delle tecnologie informatiche, di convertitori di segnale da analogico a digitale, di interfacce e programmi grafici e di supporti di registrazione e archiviazione delle immagini consente un uso più agile della strumentazione e un miglioramento delle possibilità di impiego.
Il tubo vidicon per riflettografia infrarossa più diffuso oggi è l'Hamamatsu, che offre una sensibilità spettrale estesa a 1,9 o 2,2 micron, a seconda del modello, ma ha come svantaggi, oltre alla delicatezza e a distorsioni geometriche più o meno grandi, una bassa risoluzione, la produzione di segnale spurio (macchie nell'immagine) dovuto alla non omogenea deposizione del materiale fotosensibile, la persistenza dell'immagine in condizioni di scarsa luminosità per tempi lunghi e una forte instabilità ad alti livelli di illuminazione, tanto che un flusso intenso di radiazioni può rimanere fissato permanentemente sul tubo compromettendone irreversibilmente l'utilizzo.
Negli stessi anni si registrano alcuni esperimenti nell'applicazione dei visori infrarossi, già adottati in campo militare.
Nella fase intermedia (anni Ottanta) tra l'uso di strumentazioni interamente analogiche e le prime interfacce col neonato personal computer, al termine riflettografia, coniato da van Asperen de Boer, si è talora accostato il termine riflettoscopia (SPEZZANI 1992), vocabolo dalla vita breve, dal momento che non arricchisce nella sostanza il concetto e non viene pertanto preferito a quello consolidato.
Dalla fine degli anni Ottanta si affermano dispositivi cosiddetti a stato solido per la rivelazione della radiazione, in grado di accrescere enormemente la sensibilità strumentale e la risoluzione spaziale dell'immagine, limitando alle ottiche adoperate eventuali problemi di distorsione. I rivelatori a stato solido si basano sul principio che ogni singolo fotone a contatto con il rivelatore può produrre uno spostamento di cariche che vengono raccolte generando il segnale e quindi l'immagine video. Questi rivelatori, di dimensioni minime (in genere alcune decine di micron) e disposti in righe o in matrici, consentono ormai una elevata definizione dell'immagine e una buona leggibilità, dal momento che ogni microrivelatore identifica la radiazione proveniente da una porzione anche molto piccola dell'oggetto reale, a seconda dalla distanza di ripresa.
La loro risoluzione spaziale, che dipende dal numero di elementi di rivelazione che contengono e dalla dimensione (*pitch*) degli stessi, funzione dell'area inquadrata e quindi della distanza, può essere particolarmente elevata, anche di alcuni punti per millimetro.
Nel caso di rivelatori costituiti da matrici di silicio (Si), comunemente e genericamente detti CCD (Charged Couple Device), come quelli impiegati nelle fotocamere e videocamere digitali, la sensibilità, che si estende su tutto il visibile, è però limitata a circa 1 micron. In tal modo non è possibile sfruttare la trasparenza di alcuni pigmenti, tipicamente le ocre e le terre, e i pigmenti a base di rame come molti verdi e l'azzurrite. L'alta risoluzione e maneggevolezza delle fotocamere con rivelatore di silicio è stata

[8] J.R.J. van Asperen de Boer, *Infrared Reflectography. A contribution to the examination of earlier European paintings*, tesi di dottorato, Università di Amsterdam, 1970.
[9] J.R.J. van Asperen de Boer, *Reflectography of paintings using an infra-red vidicon television system*, cit.

estesamente sfruttata, grazie alle ricerche di Nicola Ludwig e collaboratori, solo dal principio del 2000, con studi sistematici di corpus pittorici[10].
Per rendere conto delle minori possibilità di restituire informazioni su disegno e pentimenti, e insieme per distinguere le immagini IR ottenute con rivelatori di silicio e quelle tradizionali del vidicon, alcuni operatori del settore hanno adoperato e adoperano per le riflettografie eseguite con fotocamere il termine fotografia infrarossa. Dal punto di vista fisico però, essendo il processo di interazione tra radiazione e materia, almeno per quanto riguarda i materiali pittorici, sostanzialmente diverso tra visibile e NIR, ma pressoché identico all'interno dell'IR vicino, tra 750 e 2500 nm circa, non ha alcun senso tracciare un limite al sintagma 'riflettografia in infrarosso' perché vada a indicare solo le riflettografie eseguite dove una classe maggiore di pigmenti offre caratteristiche di maggiore trasparenza, ossia tra 1000 e 2000 nm circa. Corretto e utile è invece, come vedremo, specificare strumentazione impiegata e modalità operative. Comunque, il termine fotografia infrarossa non è di per sé alternativo a riflettografia infrarossa, semplicemente riflettografie di qualità modesta possono ottenersi mediante fotografie con opportune pellicole sensibili all'infrarosso, il cui range di sensibilità è tra l'altro inferiore rispetto a quello delle fotocamere adattate all'IR.
Dai primi anni Novanta, in via sperimentale, si cominciano a usare rivelatori a stato solido precedentemente sviluppati per scopi termografici dotati di una maggiore estensione nell'IR rispetto a quelli al silicio, si tratta tipicamente dei rivelatori al gallio-antimoniuro di indio (InGaAs), e al siliciuro di platino (PtSi), i primi attivi in genere tra 0,9 e 1,7 micron circa, i secondi tra 1,2 e 5 micron. Queste strumentazioni, principalmente a motivo dei costi, si diffondono solo limitatamente a grandi laboratori e istituti di ricerca, in particolare la National Gallery of Art di Washington e la Soprintendenza BBAASS di Venezia sono tra i primi a fare uso di telecamere PtSi[11], mentre altri istituti sperimentano le telecamere a matrice InGaAs[12]. Le riprese con telecamere presentano lo svantaggio di generare immagini piccole, quindi con risoluzione non sempre sufficiente per una buona stampa – per la quale sono richieste risoluzioni intorno ai 300 dpi, ossia 300 linee per pollice – e necessitano, per mantenere alta la qualità della riproduzione e ottima la leggibilità dei singoli tratti del disegno, che si effettuino inquadrature di porzioni ridotte – di pochi centimetri di lato – dell'opera e successive mosaicature.
Anche per ovviare a questo inconveniente l'Istituto Nazionale di Ottica di Firenze (INOA) mette a punto negli anni Novanta uno scanner con sensore IR costituito da un fotodiodo InGaAs[13], con filtro passaalto da 900 nm, in modo da tagliare la componente visibile. Il rivelatore è montato su una testa insieme a due piccole lampade alogene che forniscono la sufficiente componente IR e la sua movimentazione, regolata via software, permette di esaminare ogni volta superfici non superiori a 110x110 cm tramite scansioni colonna per colonna secondo un percorso bustrofedico, campionando il segnale ogni 250 micron di traslazione. La risoluzione è di 16 punti per millimetro quadrato (4 punti per millimetro lineare), sufficiente alla riproduzione 1:1 ma non tale da sopportare ingrandimenti. Con questa apparecchiatura vengono studiati dalla seconda metà degli anni '90 parecchi dipinti degli Uffizi, delle Gallerie dell'Accademia di Venezia e di Brera. Recentemente, lo strumento è stato modificato aggiungendo alla testa tre fotomoltiplicatori e relative fibre ottiche in grado di renderlo simultaneamente adatto a riprese colore RGB[14], rendendo così possibile un confronto in scala, con la stessa risoluzione, tra immagine IR e visibile, che è di assoluta importanza per un'interpretazione accurata delle analisi riflettografiche. Tale confronto era invece già reso possibile, per chi adoperasse fotocamere con rivelatore di silicio, acquisendo per ogni scatto sia l'immagine in IR sia nel visibile.

---

[10] G. Poldi, G.C.F. Villa, *Schede scientifiche* e *Appendice iconografica*, in *Pinacoteca Civica di Vicenza. Dipinti dal XIV al XVI secolo*, a cura di M.E. Avagnina, M. Binotto e G.C.F. Villa, Cinisello Balsamo 2003, pp. 501-579.
[11] E. Walmsley, C. Metzger, J.K. Delaney, C. Fletcher, *Improved visualization of underdrawings*, cit.; P. Spezzani, *Riflettoscopia e indagini non distruttive. Pittura e grafica*, Milano 1992, p. 182.
[12] G. Poldi, *Analisi riflettografica di alcuni dipinti della Collezione Mattioli*, in *La Collezione Mattioli. Capolavori dell'avanguardia italiana*, a cura di F. Fergonzi, Milano 2003, pp. 409-428.
[13] D. Bertani, M. Cetica, P. Poggi, G. Piccioni, E. Buzzegoli, D. Kunzelman, S. Cecchi, *A scanning device for infrared reflectography*, "Studies in Conservation", 35, 1990, pp. 113-117.
[14] R. Fontana, M. C. Gambino, M. Greco, L. Marras, M. Materazzi, E. Pampaloni, L. Pezzati, P. Poggi, *New high resolution IR-colour reflectography scanner for painting diagnosis*, in *SPIE International Symposium on Optical Metrology*, 5146, 2003, pp. 108-115.

Un'alternativa allo scanner IR è quella escogitata dai laboratori della National Gallery di Londra (BOMFORD 2002, p. 181)[15], in cui è il dipinto, posto su un opportuno cavalletto, a essere movimentato in vece della strumentazione, che è un vidicon Hamamatsu (in genere il tubo 2606-06, sensibile fino a 2,2 micron).
Il sistema attualmente più innovativo sotto il profilo del principio adoperato, appare lo scanner 'a distanza' ideato e realizzato nel 2001 da Duilio Bertani dell'INOA e collaboratori presso la sede dell'Istituto di Fisica Generale Applicata (IFGA) dell'Università degli Studi di Milano (BERTANI 2002), si tratta di un sistema a striscia di fotodiodi (*array* lineare) costituito da 256 elementi quadrati InGaAs che esplora per traslazione il piano immagine, ossia non direttamente il dipinto bensì la sua immagine, ridotta, prodotta dal sistema ottico posto tra l'opera e il rivelatore. Una ulteriore versione dello strumento monta una matrice di 320x240 elementi invece dell'*array*, e con questa sono state condotte importanti campagne di misura su opere della Pinacoteca di Brera e del Museo del Prado[16]. In tale modo, a seconda della risoluzione desiderata, che può arrivare fino a circa 8 punti[17] per mm, il tempo di scansione dell'immagine è ridotto rispetto allo scanner a singolo elemento, 20 minuti per aree di circa 50x50 cm[18]. Uno scanner a matrice e scansione del piano immagine, esemplato su questo modello, è stato messo a punto in Inghilterra grazie alla collaborazione con i laboratori della National Gallery di Londra[19].
Il vantaggio dell'uso di una matrice sono non solo nei termini dei tempi d'analisi ridotti rispetto allo scanner a singolo elemento, ma anche nella possibilità di una messa a fuoco realizzata sulla piccola porzione del dipinto visualizzata a schermo prima di iniziare la scansione. L'immediata visibilità del disegno nella zona inquadrata permette di decidere la risoluzione migliore e quindi la distanza di ripresa. Ciò è impossibile per lo scanner a elemento singolo, che non dispone di ottiche e non può quindi regolare la messa a fuoco né aumentare la risoluzione, anzi patisce – a motivo della focale ridotta – eventuali forti irregolarità della superficie (elementi in aggetto come cornici dipinte, rientranze, variazioni di spessore in tavole dal supporto compromesso), non permettendo in questi e altri rari casi una messa a fuoco ottimale dei dislivelli o una collocazione appropriata dello strumento stesso. Dal punto di vista della visibilità del disegno, un minimo svantaggio dei sistemi con rivelatore InGaAs di tipo tradizionale (0,8-1,7 micron) risiede nella difficoltà a penetrare campiture spesse eseguite con malachite o verderame (trasparenti invece intorno ai 2 micron) e, come vedremo, nella difficile lettura di inchiostri molto chiari che tendono a diventare trasparenti nel range operativo, in specie oltre 1 micron.
Recenti ricerche hanno mostrato come i rivelatori MCT, adoperati in termografia e sensibili fino a 2,5 micron, siano del tutto adatti all'impiego riflettografico[20], tanto che un prototipo di scanner che monta un singolo sensore MCT è stato costruito nel 2006 presso l'Università di Ferrara[21]. Il suo esteso

---

[15] *Art in the making. Underdrawing in Renaissance Paintings*, cit., p. 181.
[16] Ad esempio *El trazo oculto. Dibujos subyacentes an pinturas de los siglos XV y XVI*, a cura di G. Finaldi, C. Garrido, catalogo della mostra (Madrid, Museo del Prado, 20 luglio – 5 novembre 2006), Madrid 2006.
[17] Si tratta ovviamente di una risoluzione inferiore rispetto a quella ottenibile con immagini/scansioni 1:1 eseguite con fotocamere CCD Si, che montano rivelatori di dimensioni ben maggiori, anche di 4096x4096 elementi.
[18] L. Consolandi, D. Bertani, *A prototype for high-resolution infrared reflectography of paintings*, in "Infrared physics & technology", 49, 3, 2007, pp. 239-242; D. Bertani, L. Consolandi, M.C. Galassi, *High-resolution infrared reflectography of paintings . A prototype for the examination of large surfaces*, in *Proceedings of the 4th International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, a cura di A. Ferrari, atti del convegno (Il Cairo, 6-8 dicembre 2009), Il Cairo 2009, Vol. 2, pp. 118-123.
[19] Per il prototipo dello strumento: D. Saunders, R. Billinge, J. Cupitt, N. Atkinson, H. Liang, *A new camera for high-resolution infrared imaging of works of art*, "Studies in Conservation", 51, 2006, pp. 277-290. Per le caratteristiche dello strumento realizzato: http://www.opusinstruments.com (ultimo accesso 20 ottobre 2011). Questo strumento, la *camera* OSIRIS della Opus Instruments, è stato acquistato dall'Università di Bergamo, e alcuni esiti del suo impiego vengono illustrati nei casi studio seguenti.
[20] M. Gargano, N. Ludwig, G. Poldi, *A new methodology for comparing IR reflectographic systems*, "Infrared Physics and Technology", 49, 2007, pp. 249–253.
[21] E. Peccenini, F. Petrucci, F. Albertin, S. Chiozzi, F. Pedrielli, F. Evangelisti, *Riflettografia infrarossa a banda spettrale estesa*, in *Abstracts del XCV congresso nazionale della Società italana du Fisica* (Bari, 28 settembre – 3 ottobre 2009), Bari 2009, p. 172.

intervallo spettrale lo rende lo strumento più idoneo allo studio, in alta risoluzione, di dipinti con preparazioni scure, come quelli seicenteschi.
Interessanti applicazioni vengono dalla riflettografia multispettrale, nel cui ambito sono stati sviluppati recentemente alcuni sistemi muniti di filtri passa-banda e operanti tra 800 e 2500 nm presso l'INOA di Firenze[22].
L'evoluzione della tecnologia prevede la realizzazione di versatili sistemi a scansione con ottica e rivelatore a matrice e scansione del piano immagine, sensibili fino a 2,5 micron, in grado, con opportuni filtri o montando rivelatori operanti in bande diverse, di realizzare riprese multispettrali, e possibilmente di acquisire l'immagine anche nel visibile.

3. Applicazioni

Come accennato, una riflettografia può fornire *in situ* informazioni circa la genesi del dipinto potenzialmente su ogni tipo di supporto (legno, tela, metallo, pietra, muro, carta, ...), mettendone in luce versioni differenti poi nascoste, scritte, tracciati e disegni sottostanti, circa la tecnica pittorica adoperata dal singolo artista, evidenziando l'uso peculiare del disegno (tipo e medium), delle tecniche di riporto dello stesso e alcune caratteristiche della pennellata, o dare preliminari indicazioni sui pigmenti impiegati e sulla successione degli strati pittorici. Può migliorare la leggibilità dell'opera quando essa sia ricoperta da strati di sporco, servire per individuare la presenza e l'estensione di restauri o integrazioni della pellicola pittorica eseguite con pigmenti diversi rispetto agli originali. In questo senso l'infrarosso offre preziose indicazioni in merito allo stato conservativo, consentendo ad esempio di vedere quanto sotto ridipinture rimanga degli strati originali, informazione che, unitamente alla radiografia e ad altre eventuali analisi, può corroborare la scelta di rimuovere, o meno, tali interventi.
Inoltre, lo studio delle riflettografie permette talora di concorrere allo scioglimento di nodi nell'interpretazione di alcune opere.
Naturalmente, l'importanza fondamentale della riflettografia in seno alle tecniche d'ausilio alla storia dell'arte, risiede principalmente nell'offrire la possibilità di studiare il disegno sottostante i dipinti[23], disegno che è o può essere tanto fortemente peculiare di un artista da permetterne l'identificazione e confermare l'attribuzione di un'opera, piuttosto che valutarne l'intervento rispetto a comprimari e altre personalità della bottega. Personalità che proprio il disegno può aiutare a definire e riconoscere. L'uso sistematico delle analisi riflettografiche su opere di un autore permette oltretutto di ricostruirne un corpus grafico altrimenti perduto, che per la sua funzione specifica di supporto alla stesura del colore può anche – in qualche caso – apparentarsi poco o nulla con quello che di lui ci rimane su carta, e quindi di precisare la cronologia di suoi lavori proprio grazie all'evoluzione dell'*underdrawing*.
Sebbene venga impiegata quasi esclusivamente su dipinti realizzati sopra supporti mobili, la riflettografia può essere impiegata anche su superfici affrescate, che non sono trasparenti all'infrarosso, e pitture murali in genere, qualora si voglia verificare l'estensione di parti dipinte a secco, in genere trasparenti, o si voglia vedere sotto di esse o sotto strati di sporco che impediscono una chiara lettura dell'opera.
La possibilità di attraversare strati di sporco permette l'impiego di questa tecnica anche su papiri e antichi documenti in genere, di cui è in grado di rendere visibile la scrittura originaria[24], così come rende possibile leggere inchiostri coperti con altri, se questi ultimi sono trasparenti in infrarosso. Tra i campi di applicazione della riflettografia vanno annoverati la grafica in genere, per distinguere inchiostri

[22] Ad esempio: C. Daffara, E. Pampaloni, L. Pezzati, M. Barucci, R. Fontana, *Scanning multispectral IR reflectography SMIRR: an advanced tool for art diagnostics*, "Accounts of Chemical Research", 2010, 43, 6, pp. 847-856.
[23] Per uno dei primi lavori italiani che tratta questo tema, con analisi svolte su un campione significativo di opere si veda M.C. Galassi, *Il disegno svelato. Progetto e imagine nella pittura italiana del primo Rinascimento*, Nuoro 1998. Per l'ambito internazionale, possono vedersi vari contributi in *Le dessin sous-jacent dans la peinture*, voll. I-XI, Louvain-la-Neuve, atti dei *Colloques* biennali tenutisi dal 1975 al 1997; dal 1999 il titolo dei convegni e dei relativi volumi è *Dessin sous-jacent et technologie de la peinture*.
[24] C. Gallazzi, *Papiri e riflettografia*, in *Oltre il visibile. Indagini riflettografiche*, a cura di G. Buccellati e A. Marchi, Milano 2001, pp. 180-202.

diversi nei disegni e leggere eventuali tratti di impostazione eseguiti con medium più assorbente l'IR di quello superficiale, e la miniatura, per individuare presenza e tipologia del disegno sottostante.
L'infrarosso è stato anche adoperato in archeologia, al fine di rendere decodificabili scritte altrimenti illeggibili presenti su vasellame greco o romano[25]. Ulteriori impieghi sono documentati su tessili[26], soprattutto in relazione alla possibilità di riconoscere aree restaurate o favorire la visibilità sotto strati di sporco.
Un'applicazione particolarmente importante, spesso fondamentale, della riflettografia IR, è legata al suo uso per la scelta delle zone ove svolgere analisi puntuali non invasive piuttosto che microprelievi.
Lo studio di dipinti mediante riflettografia IR ha permesso talora di individuare scritte indicative di pigmenti su vari autori rinascimentali, tra i quali Vittore Carpaccio[27], occorrenza che può consentire importanti studi circa la corrispondenza esatta tra il nome all'epoca attribuito al pigmento in quell'area geografica, e la composizione del pigmento stesso (analizzato con metodi spettroscopici o al microscopio su prelievi), oltre che acquisire importanti informazioni sui modi operativi delle botteghe.

Un ibrido tra riflettografia e transilluminazione nel visibile è la **transilluminazione in infrarosso**, applicabile quando la preparazione dell'opera non è troppo spessa né scura e il supporto del dipinto una tela sufficientemente sottile o a trama larga da essere trasparente alla radiazione IR. Talvolta si ottengono risultati anche in presenza della tela di foderatura (se non è troppo fitta/spessa e se non è doppia).
In transilluminazione, invece di sfruttare il fenomeno della riflessione, si opera in trasmissione, collocando il dipinto tra sorgente e apparecchio di ripresa, col retro oppure il fronte orientato verso la fonte di luce. Nella transilluminazione in infrarosso, infatti, la radiazione non deve riattraversare (ossia attraversare due volte) gli strati pittorici come nella riflettografia. E' quindi evidente che il termine riflettografia per tale metodica non è pertinente, per quanto si basi pur sempre sulle proprietà di trasparenza degli strati pittorici alla radiazione IR. I vantaggi rispetto alla riflettografia quanto a recupero dell'*underdrawing* sono di norma trascurabili, salvo taluni casi in cui sia alta la componente della radiazione riflessa a causa dei pigmenti presenti (tipicamente lo è per i bianchi, alcuni gialli e per il cinabro o vermiglione) e tale da disturbare la leggibilità del disegno, oppure quando la preparazione non offra un sufficiente contrasto col medium grafico, o in presenza di particolari pentimenti non leggibili in riflettografia, oppure per riportare alla luce scritte al verso della tela originale in caso di opere foderate. Tale tecnica costituisce, ove applicabile, una utile integrazione delle analisi riflettografiche e radiografiche, oltre che di quelle in transilluminazione nel visibile, fosse pure solo per evidenziare la profondità dei cretti, le lesioni della tela e quelle della coltre pittorica.

4. La lettura delle immagini riflettografiche di dipinti

La lettura corsiva delle riflettografie è relativamente semplice, ma una disamina attenta che consenta acquisizioni potenzialmente preziose per la storia dell'arte o per la conservazione, può essere operazione complessa, coinvolgendo conoscenze in merito alla trasparenza di pigmenti e inchiostri e la capacità di confrontare immagini acquisite in condizioni diverse sulla medesima opera o su opere diverse, eventualmente avvalendosi e arricchendosi degli esiti di altre analisi (radiografia, stratigrafie, fluorescenza UV, XRF, spettrometria in riflettanza,...).
Un equivoco va subito chiarito: le analisi riflettografiche non comportano la scomparsa di quanto è visibile a occhio a favore di quanto non lo è, se non in misura parziale, dipendente, come detto, dagli spessori degli strati e dai pigmenti incontrati. La lettura comporta infatti l'identificazione di tracciati diversi rispetto a quelli visibili a occhio, in modo da riconoscere quali segni appartengono al disegno

[25] G. Wagner, *Fotografia con l'infrarosso*, Roma 1977, pp. 112-115.
[26] G. Poldi, *Analisi scientifiche su tappeti e altri tessili: note introduttive e prospettive di ricerca*, in *Crivelli e l'arte tessile*, a cura di M. Tabibnia, T. Marchesi, E. Piccoli, Milano 2010, pp. 155-179.
[27] P. Le Chanu, *Les noms de couleur dans La Prédication de Saint Etienne de Vittore Carpaccio*, "Techne", 4, 1996, pp. 90-98.

sottostante, quali a pentimenti e quali sono le zone oggetto di interventi di restauro e integrazione. In quest'ultimo caso la riflettografia è aiuto prezioso per scegliere i punti o le zone in cui eseguire altre analisi. A seconda dei casi e della posizione in cui viene collocata la fonte di illuminazione, le riflettografie possono mettere bene in evidenza anche i segni delle incisioni, tipicamente usati su tavola per la tracciatura delle architetture prospettiche e talora per collocare le pieghe dei manti e altri particolari.
Relativamente al disegno va ricordato che la sua rilevabilità in riflettografia dipende, oltre che dalla trasparenza infrarossa degli strati di colore, dalla sua opacità alla radiazione infrarossa, infatti non sono individuabili i materiali del disegno trasparenti all'infrarosso, è il caso tipicamente di composti a base di ossido di ferro, come gli inchiostri metallo-gallici (tra cui i ferro-gallici), i gessetti rossi e la sanguigna, e in generale dei segni tracciati a pennello con pigmenti trasparenti all'IR, come cinabro, pigmenti organici, ... Sempre individuabili, invece, i medium carboniosi, a meno che non siano molto chiari, fortemente diluiti, offrendo così un contrasto esiguo col fondo. Pertanto, quando l'immagine riflettografica non mostra, nonostante la trasparenza degli strati pittorici all'IR, evidenze di disegno non è corretto affermare che tale disegno non esista e che il pittore non fosse un disegnatore.
Studi compiuti su inchiostri ferro-gallici hanno mostrato che la loro trasparenza in infrarosso aumenta con l'invecchiamento – e corrispondentemente il loro colore vira da nero a bruno – mentre la trasparenza all'IR diminuisce nel caso di bistro, che diventa col tempo più assorbente[28].
La possibilità di individuare inchiostri chiari, probabilmente almeno in parte ferro-gallici, è in genere maggiore nelle bande IR più prossime al visibile, in cui l'assorbimento da parte di questi può essere ancora non trascurabile. Per tale impiego i rivelatori al silicio sembrano risultare più promettenti di quelli InGaAs.
Una volta individuato il tracciato grafico, qualora vi sia e sia leggibile, si tratta di riconoscere quale specifico scopo abbia il disegno nell'opera, ossia se si tratti di disegno sommario (schizzo) o accurato, quindi se sia funzionale alla collocazione degli elementi principali, se sia disegno di puro contorno o disegno ricco di dettagli quali le ombreggiature, i chiaroscuri, piuttosto che una condizione intermedia. L'orientazione dei tratti delle ombreggiature di pieghe e incarnati è particolarmente significativo per riconoscere un artista: se siano paralleli, a quale distanza, se i segni vengano o meno incrociati, se l'autore prediliga linee morbide spezzate per ombreggiature corsive, se il finale del tratto presenti uncinature e di quale entità, ...
Del disegno andranno riconosciuti, quando possibile, i mezzi adoperati per eseguirlo (pennello, penna, gessetto, carboncino, matita, punta metallica), se sia eseguito sopra o sotto l'eventuale imprimitura e, giudicando dal contrasto, se l'inchiostro sia chiaro o scuro. A meno di nette evidenze come la presenza della goccia di fine tratto o la larghezza variabile del segno che in genere caratterizzano le stesure a pennello, piuttosto che il tratto sottile e poco contrastato che può indicare l'uso di punte metalliche, il medium disegnativo è spesso individuabile solo in via dubitativa, salvo altre analisi mirate allo scopo come il microprelievo.
Infatti il segno di spessore costante, scuro, ossia molto contrastato rispetto la preparazione chiara, è proprio sia del carboncino che del gessetto nero, e talora può essere realizzato con inchiostro carbonioso steso con pennello dalle setole non morbidissime, ma se i bordi del tratto risultano ben definiti è più probabile si tratti di gessetto, dal segno più compatto, che di carboncino (fusaggine) che tende a polverizzarsi se non ben fissato.
Il *ductus* spezzato può segnalare punte dure anziché morbide, ma non aiutare a distinguere una punta di piombo da una d'argento, o da un gessetto duro appuntito, in tali casi solo il contrasto rispetto al fondo bianco può aiutare.
L'interpretazione dei dati riflettografici richiede, oltre il doveroso uso dei condizionali, una certa esperienza maturata sul campo, anche affinata con apposite prove di laboratorio, e la conoscenza delle apparecchiature adoperate e della loro risposta (opacità o trasparenza) di fronte a pigmenti diversi e a medium disegnativi diversi.

---

[28] C.A. Baker, *A Comparison of Drawing Inks Using Ultraviolet and Infrared Light Examination Techniques*, in *Application of Science in Examination of Works of Art*, *Proceedings of the Seminar*, a cura di P.A. England e L. van Zelst, atti del convegno (Boston, settembre 1983), Boston 1985, pp. 159-163.

Il confronto rigoroso tra riflettografie, quindi eventualmente tra pigmenti appartenenti a zone aventi il medesimo colore e tra i medium disegnativi sottostanti, è possibile solo se sono state effettuate con la medesima apparecchiatura e coi medesimi filtri, o quantomeno con strumenti che operino nella stessa banda infrarossa e di cui siano note le caratteristiche tecniche. Assai importante è perciò denunciare le strumentazioni impiegate, in modo che ne siano chiare le caratteristiche tecniche, e le condizioni di misura (filtri IR adoperati, lampade, distanza media, …).

I.A CASI STUDIO

A1.
Il polittico di Treviglio tra Butinone e Zenale: contesto critico e apporto delle analisi [1]

Il polittico di San Martino (**figg. 1** e **13-35**), commissionato a Bernardo Zenale e Bernardino Butinone nel maggio del 1485 e posto in opera sull'altare maggiore della chiesa parrocchiale di Treviglio entro i primi giorni del gennaio 1491[2], è da ormai un secolo e mezzo una vera e propria palestra per i conoscitori di arte lombarda rinascimentale, che ha visto esercitarsi nel difficile compito di distinguere il contributo dei due artisti trevigliesi alcuni dei maggiori nomi della *connosseurship* internazionale. Il tentativo di individuare le parti spettanti all'uno e all'altro pittore porta con sé un gran numero di fondamentali riflessioni sugli snodi principali della cultura artistica lombarda dopo l'arrivo a Milano di Bramante e Leonardo, sulle specificità dell'arte di due tra i massimi esponenti delle avanguardie del Rinascimento padano, sulla comprensione delle dinamiche in atto – anche in merito alla prassi esecutiva e alla divisione dei compiti – nelle società di pittori assai comunemente in uso nella Lombardia di secondo Quattrocento. A stimolare la curiosità per il disegno sottostante del polittico di San Martino è sicuramente anche l'elogio che Vasari tesse di Zenale «milanese, ingegnere ed architettore del Duomo, e disegnatore grandissimo»[3], a fronte del quale non possiamo che ricordare la scarsità di fogli sicuramente

---

[1] Esprimo particolare gratitudine a Stefania Buganza, coideatrice dell'impresa, a cui si deve la straordinaria competenza nell'opera dei due pittori, il lavoro di scandaglio nella letteratura storico-artistica e la consuetudine alla discussione, vero modo per capire e farsi capire, sviluppando le potenzialità del dialogo tra competenze umanistiche e scientifiche. Quindi si ringraziano Laura Paola Gnaccolini, funzionario di Soprintendenza che ha fornito tutto il necessario appoggio a questa iniziativa, e i direttori e conservatori dei musei coinvolti nella ricerca, per la loro disponibilità, in particolare: Sandrina Bandera, Andrea Di Lorenzo, mons. Marco Navoni, Mariolina Olivari, Giovanni Valagussa, Stefan Weppelmann, Aidan Weston-Lewis, Annalisa Zanni, Susanna Zatti. Siamo specialmente riconoscenti verso Giovanni C.F. Villa con il quale si sono condivise le campagne di analisi a Edimburgo e Berlino, in anni recenti. Si ringrazia infine l'autrice dell'ultimo intervento di restauro, Roberta Grazioli, per la disponibilità verso le analisi e l'ospitalità prestata durante le operazioni conservative. Una prima versione del materiale qui presentato, priva degli apporti della riflettografia a scanner con rivelatore InGaAs e ampliata invece sotto il profilo storico-artistico, è apparsa in S. Buganza, G. Poldi, *Il polittico di Treviglio alla luce del disegno sottostante: impostazione del problema e nuove aperture*, "Arte Lombarda", 158-159, 1-2, 2010, pp. 39-68; a questo lavoro si rimanda per la storia critica dell'opera e per gli approfondimenti bibliografici.

[2] La documentazione relativa al polittico di Treviglio è regestata e parzialmente trascritta, con bibliografia precedente, da J. Shell, *Bernardino Butinone. La vita*, in *I pittori bergamaschi. Il Quattrocento,* Bergamo 1994, II, pp. 161-169 (in particolare pp. 165-167). L'atto di commissione risale al 26 maggio 1485 e vede quali contraenti da una parte i due maestri e dall'altra Simone di Sanpellegrino, rettore della parrocchiale di San Martino, e Antonio «Batallius» e Lorenzo «de Lemene», fabbriceri della chiesa trevigliese: i pittori, che sono tenuti a realizzare l'opera «in hac terra Trivilii», si impegnano a dipingere un'ancona – di cui sono fornite le misure – «bene compositam et pictam et laboratam aureo fino, azuro fino et coloribus finis, et cum illis figuris de quibus videbitur dicto domino presbitero Simoni et dictis fabriceriis». Il prezzo è pattuito in circa 1000 lire imperiali, di cui 400 sono versate da Simone da Sanpellegrino «de suis propriis denariis». Contestualmente i due artisti ricevono da Simone l. 43. Il 13 giugno dello stesso anno Butinone e Zenale affidano ad Ambrogio de Donati l'esecuzione della cornice del polittico. Nel 1486, il 18 gennaio, il 27 febbraio e il 31 maggio, Butinone – a nome proprio e di Zenale – accusa ricevuta del pagamento rispettivamente di l. 57 e 17 soldi, l. 100 e l. 45 e 4 soldi. L'ultimo documento ad oggi noto relativamente al polittico si data al 4 gennaio 1491 e riguarda Ambrogio e Giovan Pietro de Donati, che ricevono a saldo l. 161 versate loro da Zenale e Butinone per aver eseguito l'ancona di Treviglio «posite ad altare magnum sancti Martini suprascripte terre Trivilii». La bibliografia relativa a Zenale e Butinone, in parte segnalata anche nelle prossime note, si trova, aggiornata al 1994, negli interventi di J. Shell, F. Rossi, P. L. De Vecchi in *I pittori bergamaschi...*, 1994, II, pp. 161-469, ad eccezione dell'importante scheda di F. Frangi, *Bernardo Zenale. Circoncisione*, in *Pittura lombarda 1450-1650*, a cura di A. Morandotti, Torino 1994, pp. 32-39. Se la figura di Zenale ha potuto beneficiare negli anni più recenti di una maggiore attenzione, certo stimolata dalla mostra *Zenale e Leonardo. Tradizione e rinnovamento della pittura lombarda*, catalogo della mostra (Milano, Museo Poldi Pezzoli, 4 dicembre 1982-28 febbraio 1983), Milano 1982, Butinone resta ancora in larga parte un artista poco studiato.

[3] G. Vasari, *Le Vite de' più eccellenti pittori, scultori e architettori nelle redazioni del 1550 e del 1568*, a cura di P. Barocchi, R. Bettarini, *Testo*, IV, Firenze 1976, p. 75: «Bernardino da Trevio, milanese, ingegnere ed architettore del Duomo, e disegnatore grandissimo, il quale da Lionardo da Vinci fu tenuto maestro raro, ancora che la sua maniera fusse crudetta ed alquanto secca nelle pitture». Vasari ricorda inoltre: «e nel nostro Libro è una testa, di carbone e biacca, d'una femmina assai bella, che ancor fa fede della maniera ch'e' tenne».

attribuibili al maestro, in sostanza limitati ai due splendidi studi del Kupferstichkabinett di Berlino e al *Cristo davanti a Caifa* del British Museum[4].
La campagna di analisi riflettografiche è stata effettuata sul polittico in situ nell'estate del 2009 per quanto riguarda le riprese eseguite mediante fotocamera (rivelatore CCD di silicio) e nel novembre 2010, quando alcune tavole erano in laboratorio di restauro[5], relativamente agli approfondimenti mirati mediante scanner IR (rivelatore InGaAs) da chi scrive all'interno di un progetto di ampio respiro per lo studio del disegno sottostante dei dipinti di Bernardo Zenale, avviato da tempo in vista di una pubblicazione monografica sull'artista a cura di Stefania Buganza, docente all'Università Cattolica di Milano.
Tali indagini suggeriscono inoltre l'utilità di campagne analitiche estese, a carattere sistematico, che non si limitino allo studio di qualche singolo pezzo, ma tengano il più possibile presente l'intero *corpus* di dipinti di un artista[6].

1. I metodi del disegno soggiacente in Butinone e Zenale: differenze e tangenze

Prima di presentare i risultati delle analisi riflettografiche effettuate sul polittico[7], pare necessario premettere alcune evidenze relative al disegno sottostante di ciascuno dei due pittori secondo quanto

---

[4] Per i disegni di Berlino, pubblicati con la corretta attribuzione a Zenale da G. Bora, *Due disegni di Berlino: da Foppa a Zenale*, in *Quaderno di studi sull'arte lombarda dai Visconti agli Sforza*, a cura di M. T. Balboni Brizza, Milano 1990, pp. 23-31, si vedano le aperture di S. Buganza, *Romanino tra Zenale e Bramantino: l'incontro con la cultura artistica milanese*, in *Romanino. Un pittore in rivolta nel Rinascimento italiano*, a cura di L. Camerlengo, E. Chini, F. Frangi, F. De Gramatica, catalogo della mostra (Trento, Castello del Buonconsiglio, monumenti e collezioni provinciali, 29 luglio-29 ottobre 2006), Cinisello Balsamo 2006, pp. 68-85. Per *Cristo davanti a Caifa* di Londra, cfr. P.L. De Vecchi, *Bernardo Zenale. Le opere*, in *I pittori bergamaschi...,* 1994, II, p. 440. In entrambi i casi, si tratta di attestazioni piuttosto avanzate della grafica di Zenale, da datarsi oltre il crinale del Cinquecento.
[5] Anche relativamente al restauro dell'opera si rimanda alla scheda storico-artistica di L.P. Gnaccolini in *Restituzioni 2011. Tesori d'arte restaurati*, a cura di C. Bertelli, catalogo della mostra (Firenze, Palazzo Pitti, 22 marzo – 5 giungo 2011; Vicenza, Gallerie di Palazzo Leoni Montanari, 17 giugno – 11 settembre 2011), Venezia 2011, pp. 154-163.
[6] Vaste campagne diagnostiche eseguite con approccio sistematico sono state ad esempio rivolte, nell'ultimo decennio, a vari pittori italiani del Quattro e primo Cinquecento, quali Masaccio, Beato Angelico, Andrea Mantegna, Piero della Francesca, Giovanni Bellini, Antonello da Messina, Cosmè Tura, Cima da Conegliano, Giorgione, Perugino, Raffaello. Gli esiti sono spesso condizionati dal tipo di strumentazione impiegata, dalla sua risoluzione e capacità di penetrazione degli strati pittorici, oltre che dai materiali impiegati per il disegno, come evidenziato nel capitolo introduttivo.
[7] Le analisi riflettografiche in infrarosso sul polittico di Treviglio sono state eseguite il 26 giugno 2009 mediante fotocamera digitale Sony DSC-F717 con rivelatore CCD di silicio da 5 megapixel, risoluzione massima di 20 punti/mm, adoperando un filtro passa-alto da 850 nm. La stretta banda dell'IR in cui si è operato, compresa tra 0,85 e 1 micron circa, si è dimostrata adatta alla visualizzazione del disegno sotto la maggior parte delle campiture, fatto salvo per le stesure più spesse, per quelle eseguite con pigmenti rameici (azzurrite e verdi rameici, tipicamente) o neri e per le dorature, poco o nulla trasparenti in tale intervallo. Il polittico è stato studiato *in situ*, per la predella a distanze inferiori al metro dalla superficie, essendo vincolati dalla presenza del recinto di protezione in vetro, mentre per primo, secondo ordine e cimasa ci si è avvalsi di una pedana mobile, non potendoci pertanto avvicinare oltre il metro e mezzo di distanza e operando quindi con opportuni zoom ottici. Le stesse inquadrature riprese in IR a vari ingrandimenti – curando di ottenere l'adeguata mosaicatura di tutta la superficie pittorica – sono state fotografate nel visibile, anche in luce semiradente, con la medesima fotocamera, al fine di favorire confronti puntuali e il montaggio di infrarossi in falso colore (IRC, qui non pubblicati) utili a valutare l'estensione di ritocchi e ridipinture. Come sorgente di illuminazione si è fatto uso di una lampada alogena da 1000 W, collocata a opportuna distanza, cercando di minimizzare i problemi inerenti la riflessione dalle parti dorate. Con gli stessi strumenti e criteri diagnostici si sono svolti gli esami sugli altri dipinti qui citati nel secondo paragrafo. Su alcune opere di Zenale della Pinacoteca di Brera e della Pinacoteca Carrara, dove la visualizzazione dell'*underdrawing* non è parsa soddisfacente, si sono anche impiegate telecamere con rivelatori InGaAs (intervallo operativo 0,9-1,7 micron) e MCT (intervallo operativo 0,8-2,5 micron) configurate in sistemi a scansione manuale. Le riflettografie e la loro elaborazione, come pure le fotografie a colori presentate in questo saggio, sono opera dello scrivente (salvo le riflettografie delle tavole di Berlino e Edimburgo, eseguite insieme a Giovanni Villa). Lo scanner IR con rivelatore InGaAs, modello OSIRIS prodotto dalla ditta Opus Instruments (http://www.opusinstruments.com/, ultimo accesso ottobre 2011), è stato impiegato solo per l'esame di alcuni scomparti del polittico trevigliese, smontati e collocati nel laboratorio di restauro, in cui sono stati studiati. Va ricordato che, in occasione dei restauri effettuati in vista della mostra del 1982 *Zenale e Leonardo*, erano state svolte analisi

emerge dalle analisi compiute su opere di sicura attribuzione, cronologicamente collocabili in anni prossimi a quelli del complesso pittorico trevigliese.
Poiché bisogna tener conto che in linea generale la tipologia di segno può variare, oltre che per autore e funzione, a seconda delle dimensioni delle opere e quindi delle figure rappresentate, resta buona norma ragionare nei confronti con dettagli di dimensioni simili, anche nella comparazione tra le diverse parti del polittico.
Di piccolo formato, cronologicamente prossime al polittico sono le tavole di Bernardino Butinone con la *Disputa di Cristo con i dottori* (25,1 × 22,3 cm) della National Gallery of Scotland a Edimburgo e quella con la *Circoncisione di Cristo* (25 × 22 cm), conservata alla Pinacoteca Carrara di Bergamo[8] (**figg. 2-4**). In entrambe si legge un disegno soggiacente di tipo lineare (**figg. 3-4**), accuratamente delineato piega per piega, con inchiostro nero e tratto fine, eseguito impiegando probabilmente una penna, senza lasciare avvertire tracce di riporto da carta. Il tratto risulta talora staccato e piega in genere in angoli acuti; comune alle due opere è la modalità nel segnare l'anatomia delle figure anche sotto gli abiti, nonostante l'artista avesse già previsto – come le pieghe disegnate delle vesti testimoniano – che dovesse essere coperta. Quest'ultima è una prassi costruttiva motivata dalla necessità di avere una chiara visione spaziale e proporzionale delle figure e forse dal desiderio di dipingere tessuti verosimilmente aderenti ai corpi. È quanto nella *Disputa* si legge per l'uomo in piedi sulla destra, di cui evidente è in IR il profilo di una natica e di una gamba, o per uno dei dottori sullo sfondo, le cui gambe risultano entrambe disegnate, mentre nella *Circoncisione* Butinone segna avambraccio e polpaccio della donna sulla destra, o il margine interno della gamba di san Giuseppe. Sono invece disegnate a mano libera, senza apparente impiego di righe e senza incisioni preliminari le architetture, forse a motivo delle piccole dimensioni del supporto.
In un'opera di formato maggiore, meglio confrontabile con le tavole principali del polittico di Treviglio, come il trittico (già polittico) del Carmine di Milano[9], ora alla Pinacoteca di Brera, le analisi eseguite in occasione dell'ultimo restauro[10] mostrano un semplice segno di puro contorno, sottile, netto nelle volute delle orecchie, nei dettagli dei volti della Vergine e del Bambino e nelle dita meglio conservate, tanto fine talvolta da sembrare inciso, come nel saio di Bernardino. Si tratta di una tipologia di tracciato che nell'insieme è con ogni probabilità da porre in dipendenza da un cartone diligentemente trasferito. Il tratteggio parallelo più o meno tenue che talora si legge negli incarnati, specie nel viso di san Bernardino, è probabilmente l'effetto delle pennellate del colore grigio-bruno, di terre e nero, che costituiscono l'ombra del carnato, prossimo per cromia agli esiti di Foppa, più che non un *underdrawing* vero e proprio.

A fronte delle pignole attenzioni di Butinone all'esecuzione del tracciato soggiacente, Zenale mostra un segno affine ma più sciolto e caratteristico già in un'opera cronologicamente assai prossima al polittico di San Martino come la piccola *Madonna col Bambino e serafini* (25 × 17 cm) della Accademia Carrara di Bergamo (**figg. 5-8**) – ben confrontabile con le tavole della predella di Treviglio – che ci sorprende non

---

d'immagine (fotografie IR e radiografie su tutte le tavole maggiori, e riflettografia IR mediante telecamera con tubo vidicon almeno sulla tavola con il san Pietro) per conto della Soprintendenza ai Beni Storico Artistici di Milano, che avevano mostrato la presenza sotto alcune scene di un disegno di contorno (cfr. P. Venturoli, scheda in *Zenale e Leonardo*, cit, p. 198). Tuttavia, a motivo delle strumentazioni allora impiegate per le indagini IR, i risultati, consultabili presso il Gabinetto Fotografico della Soprintendenza, appaiono oggi poco leggibili. Le radiografie individuano bene incisioni molto sottili, più radiopache rispetto al contesto, nelle vesti e talora anche negli incarnati delle tavole del registro inferiore, e varie aree del polittico particolarmente erose dagli insetti xilofagi.
[8] Per entrambe cfr. le schede di F. Rossi, in *I pittori bergamaschi*..., 1994, II, pp. 216-217, 220, con ipotesi in merito alla cronologia e al complesso di provenienza difficilmente sottoscrivibili e A. De Marchi, scheda in *Mantegna 1431-1506*, catalogo della mostra (Parigi, Musée du Louvre, 26 settembre 2008-5 gennaio 2009) a cura di G. Agosti e D. Thiébaut, assistiti da A. Galansino e J. Stoppa, edizione italiana rivista e corretta con la collaborazione di A. Canova e A. Mazzotta, Milano 2008, pp. 174-175.
[9] Per il polittico del Carmine cfr. oltre nel testo e alla nota 67.
[10] S. Bandera, scheda in *Restituzioni 2006. Tesori d'arte restaurati*, catalogo della mostra (Vicenza, Galleria di Palazzo Montanari, 23 marzo-11 giugno 2006), Treviso 2006, pp. 196-199. Sul polittico cfr. anche M. Magnifico, scheda in *Pinacoteca di Brera. Scuole lombarda e piemontese 1300-1535*, a cura di F. Zeri, Milano 1988, pp. 142-146.

solo per la scelta di cassare il diadema pendente sulla fronte della Vergine[11], ma soprattutto per il disegno dettagliatissimo, da cui emerge l'accurata ricerca dell'anatomia del corpo del Bambino, delineata persino nelle pieghe della carne, in cui alcune linee sono ripassate e precisate. Nonostante l'acribia grafica, la stesura pittorica appare frutto di un'ulteriore ricerca: col pennello in finitura l'artista decide di allargare e modificare la posizione della mano della Vergine, mostrandone l'adesione alla gamba del Figlio, aggiusta il piede destro di questi[12], ne cela l'indice della mano destra, nascosto tra le gambe, amplia il profilo del tronco, sempre a cercare col colore una resa più naturale. Gli angeli, infine, non si appoggiano a un disegno sottostante, essendo realizzati direttamente sopra lo sfondo già dipinto di nero. Il segno grafico del dipinto appare caratterizzato da un andamento spezzato in tratti brevi, come ben si rileva ad esempio nel volto della Madonna, con alcuni contorni tratteggiati in una modalità piuttosto rara[13], che non dà l'impressione si sia fatto uso di metodi di trasferimento da un disegno preparatorio (spolvero o carta carbone), ma semmai di un abbozzo su carta, magari di dimensioni inferiori. Si tratta quindi di un disegno lineare – solo nel braccio destro della Vergine l'autore indulge a un tratteggio parallelo con funzione di segnalare l'ombra – che, complici le dimensioni ridotte, pare svolto in gran parte direttamente sulla tavola. Sul fronte della pittura, nonostante la parziale consunzione della pellicola, emerge con chiarezza lo stile zenaliano nel colorire, nell'eseguire le finiture sovente con pennellate pastose, ricche di biacca, talora tratteggiando le luci, lontano dalle raffinate tessiture cui abitua Butinone. Alle velature liquide (come nel manto azzurro e nel velo) si alternano infatti pennellate più grossolane, dettate da una certa rapidità del fare, soprattutto per gli incarnati, dove peraltro la cura per i riflessi luminosi o per una resa più veritiera porta a segnare con i colpi di rosso cinabro le nocche delle mani di Maria e il ginocchio del Figlio.
A seconda soprattutto del formato delle opere, riscontriamo nella successiva produzione di Zenale disegni sottostanti più o meno liberi, ma tendenzialmente fluidi, talora con la presenza di spolveri non completamente cancellati – e ciò di norma nelle decorazioni broccate dei tessuti – che denunciano l'impiego di cartoni preparatori[14], come avviene ad esempio nel *San Luigi di Tolosa* e nel *San Bonaventura* dell'Ambrosiana, e anni dopo nei *Santi* del polittico di Cantù, ora conservati tra il Museo Bagatti

[11] Sulle considerazioni inerenti la presenza di questo diadema si rimanda all'ultimo paragrafo.
[12] In generale Zenale mostra un disegno sciolto ma sommario nell'esecuzione di alcuni dettagli quali i piedi, tanto da doverli correggere poi in fase pittorica.
[13] L'esperienza di chi scrive, a fronte della disamina di centinaia di riflettografie acquisite in questi anni a partire da un progetto interuniversitario finanziato dal MIUR (PRIN no. 2003100558), ricorda un disegno spezzato in una maniera comparabile quasi solo in Giorgione, almeno nelle opere giovanili, per cui si rimanda a G. Poldi, *Dalle opere in mostra alla tecnica di Giorgione. Nuove analisi e confronti*, in *Giorgione*, a cura di E. M. Dal Pozzolo, L. Puppi, catalogo della mostra (Castelfranco Veneto, Museo Casa Giorgione, 12 dicembre 2009-10 aprile 2010), Milano 2009, pp. 241-258.
[14] La cancellazione dello spolvero, resa possibile dopo il ripasso dei puntini con un *medium* secco o liquido, per quanto non sempre effettuata, era indicata per evitare di mescolare le particelle di nero carbone agli strati pittorici. La cancellazione è raccomandata in generale per i tracciati a carboncino, come prova la trattatistica fin da Cennini (C. Cennini, *Trattato dell'arte*, a cura di F. Frezzato, Vicenza 2003, pp. 149-150, cap. CXXII). Questa prassi, nel Quattrocento più frequente in area veneta, e di norma con cura applicata da Mantegna, risulta meno seguita in area toscana, dove lo spolvero è spesso parzialmente leggibile sotto la pittura, e in area lombarda. In genere, i segni dello spolvero venivano di rado rimossi quando servivano da riporto di moduli decorativi, come nei tessuti e nei rilievi architettonici. Particolarmente interessante, in un'ottica di operatività lombarda, può essere il confronto con il lavoro di Vincenzo Foppa, in cui assai spesso lo spolvero non spazzolato coesiste accanto ai metodi dell'incisione di riporto e del disegno di contorno a pennello, in un *modus operandi* complesso e per molti aspetti disordinato. In tale pittore il disegno a pennello, con *medium* grigio o nero, appare segmentato e per nulla fluido, funzionale a essere del tutto coperto col colore. Per Foppa si veda soprattutto la sezione sulle indagini circa le tecniche esecutive nel volume *Vincenzo Foppa. Tecniche d'esecuzione, indagini e restauri*, a cura di M. Capella, I. Gianfranceschi, E. Lucchesi Ragni, atti del Seminario internazionale di Studi (Brescia, 26-27 ottobre 2001), Milano 2002, e in specie i contributi di: L. Lodi, *Considerazioni sui procedimenti tecnici e l'underdrawing in alcune opere di Vincenzo Foppa*, pp. 119-131; M.C. Galassi, *Disegno sottostante e stesura pittorica di Vincenzo Foppa e Ludovico Brea nel Polittico della Rovere: due culture operative a confronto*, pp. 183-196. Si veda, inoltre, J. Dunkerton, C. Plazzotta, *Vincenzo Foppa's Adoration of the Kings*, "National Gallery Technical Bulletin", 22, 2001, pp. 18-28 (in particolare p. 22). Vale forse segnalare che un segno poco fluido, sintomo dell'uso di un cartone, è anche presente in varie opere di Ambrogio Bergognone esaminate nell'ultimo decennio.

Valsecchi e il Poldi Pezzoli[15]. Nei due santi dell'Ambrosiana (112 × 40 cm ciascuno), contemporanei al polittico di Treviglio, il pittore dispiega una certa varietà di metodi del disegno: non solo spolvero per i decori vegetali dei piviali, ma anche un fine disegno a pennello per i contorni degli incarnati, con pochi sintetici tratti nei visi, alternati a brevi incisioni come alla base del naso[16]. Varietà del segno che ha l'analogo in pittura, dove registriamo le peculiari modalità di stesura del colore e dell'oro in foglia - fatto aderire in frammenti, a simulare colpi di pennello, e spesso segnato da incisioni in funzione decorativa - con i ricchi piviali in cui si alternano materie più liquide o, in alcune luci, più pastose, e si inseriscono nei dettagli delle mitre, dei pastorali e delle aureole rilievi in foglia d'oro di gusto tardogotico, su base in pastiglia di gesso (probabilmente).
Nella *Madonna con il Bambino in trono tra le sante Maddalena e Caterina d'Alessandria*, conservata alla Pinacoteca Malaspina di Pavia, facente parte con le due tavole dell'Ambrosiana del medesimo polittico, gli esami condotti[17] hanno mostrato ovunque un segno di puro contorno, sempre a pennello sottile, che scorre relativamente più libero a segnare i riccioli dei capelli e le pieghe del manto della Maddalena (della quale viene arretrata, in fase di esecuzione pittorica, la posizione della mano aperta sul petto) e quelle della veste della Vergine. In questi panneggi il pennello trova altre soluzioni, più morbide, rispetto a quelle prospettate dal tracciato grafico.
La facilità e molteplicità d'approccio grafico che Zenale sa esprimere nell'*underdrawing* si coglierà in particolar modo nei primi anni novanta del Quattrocento, nella pur piccola *Presentazione al tempio* di Berlino[18] (29 × 44 cm; **fig. 12**), in cui il fluido e caratteristico segno a pennello, scuro, s'innesta su una serie d'incisioni di contorno nelle figure, nel turbante di san Giuseppe, nelle pieghe del velo di Maria, in qualche abito. Inoltre, si nota l'impiego di un disegno a tratteggio a modellare le ombre, soprattutto nel manto di Giuseppe, che è fatto per lui raro, alla luce delle analisi finora condotte.
La libertà grafica zenaliana appare con tutta evidenza, nonostante lo stato conservativo compromesso, nella coeva pala dell'*Assunzione della Vergine* di San Carlo al Corso a Milano[19] (165 × 98 cm), come anche solo alcuni dettagli dimostrano (**figg. 9-11**). A parte le sottili incisioni funzionali a segnare le pieghe, *more antiquo*, nella veste in foglia d'oro della Vergine, Zenale associa alla scioltezza del pennello e all'attenzione per le rese anatomiche in prospettiva (soprattutto in alcuni degli apostoli), tratteggi d'ombra anche vigorosi, fitti, in alcuni tessuti (le vesti degli angeli, ad esempio), e disegna le ciocche dei capelli in un modo suo peculiare, di cui non abbiamo riscontri in Butinone.
Non molto differenti appaiono in infrarosso, negli stessi anni, i modi grafici lineari, a pennello, che si leggono nei due tondi con *San Gerolamo* e *Sant'Ambrogio* conservati al Museo Poldi Pezzoli.

---

[15] Cfr. per i primi S. Buganza, scheda in *Pinacoteca Ambrosiana, I, Dipinti dal Medioevo alla metà del Cinquecento*, Milano 2005, pp. 305-309 con bibliografia precedente, e per il polittico di Cantù M. Natale, M. Magnifico, A. Zanni, A. Gallone, P. Brambilla Barcilon, scheda in *Zenale e Leonardo ...*, 1982, pp. 24-49, e da ultima S. Buganza, scheda in *Museo Bagatti Valsecchi*, I, Milano 2003, pp. 255-256 con bibliografia.
[16] Su queste due tavole, la riflettografia mostra come ai margini laterali del cielo – abbondantemente ridipinto – antichi restauri celino la presenza di pilastri e capitelli di un'architettura che può forse essere utile ricostruire, con analoghi esami sui pezzi conservati a Grenoble, per comprendere la struttura del polittico.
[17] Il dipinto è stato analizzato durante il recente restauro, realizzato da Roberta Grazioli, di Bergamo, che ringraziamo per la disponibilità. Le analisi mostrano inoltre la raschiatura quasi integrale del cielo originario, di cui sopravvivono tracce intorno alle figure e al trono.
[18] Cfr. P. L. De Vecchi, *Bernardo Zenale. Le opere*, cit., scheda 4, p. 422 e le corrette precisazioni di S. Facchinetti, *Estremi di Zenale: nuovi documenti figurativi*, "Paragone", 56, 2005, pp. 14-35, che ha affiancato alla *Presentazione al Tempio* di Berlino, l'*Annunciazione* già Moll, aggregata alla prima da M.L. Ferrari, *Studi di storia dell'arte,* a cura di A. Boschetto, Firenze 1979, p. 85, e una nuova tavoletta di misure affini raffigurante la *Natività*, con un collegamento – anch'esso sottoscrivibile – al momento della *Assunzione della Vergine* di San Carlo al Corso a Milano. Anche sotto il profilo dell'*underdrawing*, la tavola milanese e la tavoletta di Berlino presentano un disegno a pennello decisamente analogo. Tutta da verificare è la possibilità che le tre tavolette possano aver costituito – dati anche i soggetti mariani – l'originaria predella della pala dei Servi.
[19] Cfr. S. Buganza, scheda in *Santa Maria dei Servi tra Medioevo e Rinascimento. Arte superstite di una chiesa scomparsa nel cuore di Milano*, a cura di E.M. Ronchi, catalogo della mostra (Milano, basilica di San Carlo al Corso, Rotonda della Basilica, 9-30 giugno 1997), Milano 1997, pp. 48-51 e Facchinetti, *Estremi di Zenale*, cit., pp. 25-26.

2. Il polittico di Treviglio agli infrarossi

Trovandosi a lavorare in società per un'opera grande e complessa come il polittico di Treviglio, Zenale e Butinone fronteggiano il difficile compito non solo di progettare insieme e di spartire il lavoro, ma anche di armonizzare ed equilibrare le loro sensibilità pittoriche, che restano diverse seppur organizzate entro un medesimo orizzonte culturale. L'osservazione ravvicinata, in aggiunta alla visione dei processi esecutivi sottostanti e delle differenti risposte della materia pittorica all'infrarosso – in specie tra le diverse tipologie di incarnati – permette di ragionare meglio sui modi della collaborazione, richiedendo una disamina del polittico tavola per tavola, che intraprendiamo per comodità a partire dal basso.
Per maggiore chiarezza di lettura, raggruppiamo fin d'ora i segni soggiacenti individuati nelle tavole all'analisi IR, e a occhio nudo nelle zone più abrase o nelle dorature, in tre classi, cui ci riferiremo nel seguito:
tipo 1 - disegno lineare, di contorno, scuro, nero, realizzato con inchiostro evidentemente carbonioso e con tutta probabilità, a quanto è dato di vedere, a pennello o a penna, senza evidenze d'impiego di carboncino o gessetto nero;
tipo 2 - incisioni sottili, di contorno, impiegate in alcune figure e specie in alcuni abiti per segnare le pieghe, sempre per separare il fondo oro dalle figure, e sempre ove si utilizzi l'oro in foglia (talora rivestendolo di colore); in particolare le decorazioni sono incise in genere a mano libera (ma riteniamo sulla base di precisi modelli in scala 1:1, opportunamente trasferiti), mentre risultano eseguiti con l'ausilio di righe e compassi i tracciati delle architetture[20];
tipo 3 - puntinato dello spolvero, sotto alcuni personaggi, specialmente per le decorazioni a broccato delle vesti, ma anche per particolari anatomici[21].
Entro il disegno della prima tipologia citata esistono due modalità prevalenti:
tipo 1A - un segno più preciso e sottile, tanto da essere forse in qualche caso eseguito a penna, che come vedremo è in generale attribuibile a Butinone, quasi un analogo del tracciato inciso;
tipo 1B - un tratto più libero e fluido, più scorrevole, comparabile con la prassi grafica cui ci abitua Zenale.
Nessuna evidenza si ha dell'uso di disegno a tratteggio per segnalare le ombre o i volumi[22].

La predella
Delle tre scene della predella, caratterizzate da un rigoroso segno di contorno (tipo 1), quasi del tutto seguito in fase pittorica, solo la *Natività* (**figg. 19-20**) presenta l'uso di incisioni, di fatto limitate alla segnalazione delle pieghe delle vesti e dei manti. Difficile determinare se, in questa tavola, le incisioni precedano il disegno, come più probabile – e potrebbero in tal caso testimoniare l'effetto del trasferimento da cartone – o siano successive al disegno a pennello, funzionali a mantenere l'evidenza delle pieghe durante la stesura pittorica. Le due modalità grafiche di incisione e disegno appaiono talora

[20] Alla particolarità delle lavorazioni dell'oro, con punte e punzonature, alle campiture e velature cromatiche brune, rosse, verdi e azzurre su fondo oro, alle loro sgraffiture per riportare in luce l'oro sottostante, ai rilievi di parte dell'architettura, sarà da dedicare una specifica attenzione iconografica che non può aver posto in questo saggio.
[21] Dell'impiego dello spolvero come tecnica di trasferimento di un disegno scrive già Cennino Cennini, ma solo in relazione alla trasposizione dei motivi decorativi dei tessuti su basi dorate dipinte, per provvedere poi alla sgraffitura (Cennini, 2003, pp. 162-163, cap. CXLI). Nel caso di tali decorazioni ripetitive, lo spolvero permette di iterare i motivi spostando opportunamente (in modo speculare nelle varie direzioni) la carta bucherellata del formato ridotto pari al modulo da riprodurre. Quanto all'impiego dello spolvero per ritratti abbiamo esempi, tra gli altri, in disegni di Leonardo, che al metodo e all'unione finale dei punti con una linea continua fa brevemente accenno nel Manoscritto A dell'Institute de France (foglio 1r): «Prepara il legname per dipingervi su (...) e poi spolverizza e profila il tuo disegno sottilmente». Forse più curiosa, nel caso del polittico trevigliese, la pratica diffusa delle incisioni per segnare contorni e pieghe in molte figure – che presuppone anche l'esistenza di cartoni o di carte lucide che riproducono il disegno in scala 1:1 – secondo una prassi che appare più tipica della pittura murale, cui Butinone e Zenale erano evidentemente avvezzi.
[22] Si tenga comunque conto che il disegno normalmente leggibile in riflettografia è quello eseguito con *medium* carboniosi. Di ardua visualizzazione, a motivo della loro alta trasparenza in IR, sono gli inchiostri metallo-gallici (gallotannati di ferro), come anche i tracciati realizzati con punte metalliche (argento e piombo, in genere), che paiono limitati alle prove su carta, di norma preparata con colore.

quasi sovrapposte, per quanto quest'ultima risulti in generale più elaborata. All'atto del dipingere, l'autore sceglie di seguire ora un *underdrawing* ora l'altro, a seconda dei dettagli.
In nessuna scena s'individuano particolari evidenze di spolvero, se non in qualche piega del Cristo nella *Resurrezione*, e tuttavia il disegno è quasi sempre controllatissimo e molto prossimo all'esito finale, indice di ponderati studi e forse di una puntinatura spazzolata.
Benché, a una prima disamina, tra le scene della predella il disegno soggiacente appaia formalmente coerente, talora poco più fine (nella *Crocifissione*, in specifico: **figg. 21-23**), solo nella *Resurrezione* (**figg. 24-28**) si trova un tratto più libero e sciolto, come uno schizzo alla prima, che definisce rapidamente sia il corteo delle donne in secondo piano sulla sinistra (**figg. 26-27**), sia l'elmo del soldato di cui solo emerge la testa, sulla destra (**fig. 28**). Proprio questa scioltezza in certi dettagli, pur entro schemi fissati, sembra più prossima all'operatività di Zenale, come suggerisce senz'altro la materia pittorica, non ultimo il modo di trattare gli incarnati e i volti. Assai differenti i modi della pittura, con carnati grigio-olivastri e fisionomie più secche e dure nella scena centrale e in quella di sinistra, dove si incontrano le pennellate caratteristiche butinoniane, circolari, avvolgenti, a rendere le maniche bianche semitrasparenti nell'angelo in volo e nel flagellatore.
A livello dell'*underdrawing*, proprio a motivo dell'alta somiglianza fra le tre tavole, è corretto non escludere che una stessa mano abbia provveduto per la più parte a trasferire il disegno dai cartoni insieme ragionati – ma si direbbe autonomamente preparati – dai due artisti. Soprattutto uno stesso pennello, con tocco fluido, sembra aver disegnato ogni linea dei paesaggi, tanto dettagliati da riportare le fughe dei conci delle pietre e le spaccature del suolo, talora semplificate in fase pittorica, e il contorno fin di ogni osso del Golgota nella *Crocifissione*.
Un segno più secco connota, nella scena centrale, il tronco dei crocifissi, studiatissimi nelle elaborate anatomie (**fig. 21**) tanto da presentare una intensità del tracciato differente, ora più sottile, ora più larga[23]. La stessa acribia nella costruzione delle pieghe dei manti è affine a quella del *Cristo tra i dottori* di Edimburgo, sopra discussa[24], con la peculiarità che nella *Crocifissione* il colore tende poi a semplificarne la struttura.
Dato importante, nelle stesure finali delle luci le tre scene cristologiche della predella appaiono di una coerenza magistrale, con pennellate fini e parallele che riconducono ai modi della pittura a tempera e che sono patrimonio della prassi di Butinone, cui nella predella destra il più giovane collega potrebbe essersi adeguato.

A livello della predella le basi dei pilastrini ospitano i *Dottori della Chiesa* con i simboli degli evangelisti, tutti disegnati con un segno del tipo 1, o meglio 1B, ovvero un tratto fluido, accostabile alle evidenze zenaliane discusse nel paragrafo precedente.
Nel *San Girolamo*, a sinistra della *Natività*, forse complice l'esecuzione con cinabro, che crea una coltre compatta e spessa, poi ombreggiata a lacca rossa, il disegno del manto è inciso come nella veste di san Giuseppe nella *Natività*, quindi spigoloso e sottile, mentre a pennello, morbido, è il disegno della mano sinistra e del viso (**figg. 15-16**), con zigomi e increspature connotati come si registra ad esempio nei tondi del Poldi Pezzoli; lo stesso vale per il leone ai suoi piedi. Fatto curioso, a una più attenta lettura, sotto alcune pennellate del leone, nel naso del santo e nella sua mano destra si reperisce ancora un segno inciso, forse come il precedente indice della modalità di riporto da carta, ma certo anche della complessità costruttiva: della prima incisione l'artista segue i contorni, li arrotonda e allarga per garantire un segno scuro ben leggibile in fase di coloritura, aggiunge dettagli, preme più a fondo il pennello nelle pieghe che resteranno in ombra, più larghe, e mantiene meno inchiostrate quelle in luce. Non ripassa invece le incisioni nel mantello cardinalizio.

[23] L'infrarosso mette anche in evidenza la consunzione delle parti in ombra dei tre appesi, rovinate forse da vecchie puliture a motivo del probabile uso di liquide velature di consistenza bituminosa (un bruno organico?): un simile problema si riscontra anche nel volto di san Martino, nello scomparto appena sopra.
[24] Anche sotto la veste rossa del Cristo nelle *Nozze di Cana* già di collezione Borromeo e in dettagli della *Natività* della National Gallery di Londra, dipinti da Butinone, traluce per aumentata trasparenza un tracciato grafico comparabile a questi.

A eccezione delle pieghe nel risvolto del manto, che presentano un segno spezzato anziché curvato agli angoli, *San Gregorio papa* esibisce un *underdrawing* molto fluido[25], in tutto simile a quello della pala dell'*Assunzione della Vergine* dei serviti milanesi o della *Presentazione al tempio* di Berlino sopra discusse e coerente con quello della tavola della *Resurrezione*. Lo stesso si può dire per il *Sant'Agostino* (nel quale l'evidenza del disegno è però meno percepibile) e per il *Sant'Ambrogio*, dove in particolare l'immagine IR consente di recuperare il disegno dell'angelo simbolo dell'evangelista Matteo – non dissimile da quello delle pie donne della *Resurrezione* – e quindi l'andamento del panneggio, le cui finiture a lacca e parte dei lumi a biacca sono perduti (**figg. 17-18**).
Le linee delle architetture delle quattro tavole appaiono incise negli stipiti e nei soffitti, ma in questi ultimi anche sovente sottolineate a pennello per dar maggiore evidenza in previsione della coloritura bruna scura. A pennello, forse a mano libera, l'autore segnala alcune varianti cui non dà seguito con la pittura, come le travi orizzontali di sostegno ai travetti del soffitto, eliminate in tutte e quattro le tavole a favore di una parete liscia, verticale.

Dei quattro medaglioni alla base delle colonne binate del registro inferiore, dipinti con colore bruno su fondo dorato con fine tratteggio a *grisaille* e mantenendo una inclinazione costante (destrorsa), all'esame IR risultano particolarmente abrasi (e ripresi) i busti di *San Bernardino* e *San Pietro martire*. Per quanto in nessuno si legga la presenza di un disegno soggiacente, nel *San Benedetto* e nel *San Nicola da Tolentino* (**fig. 14**) la tipologia di segno di contorno appare del tutto prossima a quella di tipo 1B, e le fisionomie coerenti con la prassi zenaliana.

Il registro inferiore
Esaminando il registro inferiore, si nota come la tavola di *San Martino e il povero* presenti unicamente un disegno sottostante eseguito con *medium* liquido ma assai sottile (tipo 1A), lievemente tremolante (**figg. 29-31**), forse frutto di un riporto da carta carbone o carta lucida, o da uno spolvero molto fine e serrato (nelle mani?), opportunamente spazzolato. Del resto una fitta teoria di puntini minuti, non ripassata – o non del tutto – a inchiostro, segna il perimetro di una piccola forma solo parzialmente leggibile in IR, e non facilmente riconoscibile (un cavallo accasciato al suolo?) sullo sfondo. Sono disegnati allo stesso modo dei protagonisti anche il paesaggio, ogni singolo dettaglio della città murata, merlature comprese, l'abbraccio del vescovo Martino con il povero, ma non la figura in piedi color ocra sotto le mura, dipinta in ultimo. Ampio è l'impiego di nero nel sottomodellato degli incarnati, specie nel povero, come indica la colorazione grigia in riflettografia, secondo preferenze butinoniane. Dal punto di vista della stesura pittorica, si rileva – entro un contesto del tutto butinoniano – in alcuni dettagli l'attenzione nell'adeguarsi agli altri scomparti, come mostra il tessuto broccato della sella, dalle fattezze analoghe a quelle del manto di santa Caterina del registro superiore e simile al piviale del santo vescovo all'estrema sinistra.
La tavola di sinistra con i *Santi Pellegrino (?), Maurizio (?) e Pietro* mostra un disegno sottile nero di tipo 1, prossimo a quello della tavola centrale. A questo si accompagna, relativamente agli ultimi due santi (con maggiore evidenza in IR nel san Pietro), la presenza di incisioni (tipo 2) nella veste e nel manto, sintomo di un riporto da cartone[26]. Soprattutto nella veste del santo più a destra, il disegno nero risulta ancorato al ripasso delle incisioni, per porle in evidenza, e appare più fluido rispetto a quello riscontrato nel san Martino della tavola centrale. Simile il segno nel san Maurizio, con però la novità dello spolvero (qui a punti piuttosto larghi) nelle foglie che decorano la veste corta e internamente rivestita di pelliccia. Si nota un lieve ripensamento nella posizione delle dita della mano destra di tale santo e nella base bordata di pelliccia della veste. Ancora spolvero non cancellato si legge nel volto di profilo del santo di sinistra, tanto da lasciar pensare che si tratti presumibilmente di un ritratto, anche perché è il solo caso

[25] Si nota nell'immagine la carta giapponese apposta come misura cautelativa, a fermare un sollevamento.
[26] Le incisioni sono presenti anche in corrispondenza dei contorni delle figure a segnare il confine con le parti dorate ed entro il piviale del santo di sinistra, sopra fondi dorati. In tali casi però, la natura delle incisioni – essendo da porre in relazione alle dorature, come indicazione per il doratore (qualora non fosse il pittore stesso) nel caso dei segni di confine, e in funzione espressiva nel caso di incisioni delle vesti dorate – non è confrontabile con quella degli abiti del san Pietro e del san Maurizio, dove è riferibile come detto alle modalità di riporto da cartone.

di spolvero di un volto riscontrato in queste analisi sul polittico. Se, in generale, nel caso di incisioni (o di spolveri) non è possibile determinare quale mano abbia materialmente eseguito il riporto del disegno da cartone, la relativa fluidità del tratto finale scuro è approssimabile al tipo 1B; e del resto il complesso della materia pittorica – per lumeggiature ampie, con pennello largo, e ombreggiature cariche – risulta apparentabile (come del resto in parte il disegno) con quelle della tavola ad essa superiore, da sempre attribuita a Zenale. È interessante notare come, nonostante l'evidente differenza nella materia pittorica, alla tavola centrale restino accordati i toni delle carnagioni, sintomo di uno sforzo di coerenza comune ai due artisti.
Nella tavola di destra, raffigurante i *Santi Sebastiano, Antonio di Padova e Paolo* (**fig. 32**) il san Paolo è definito con un duplice tracciato – inciso e a pennello – analogo a quello visto per Pietro, lasciando aperta la domanda su quale dei due pittori abbia eseguito il trasferimento da cartone, e il volto presenta una grafica più fluida, con linee poco più spesse, e così insistita nelle rugosità del viso da apparire estranea ai modi individuati per l'*underdrawing* in Zenale. Dal punto di vista della materia pittorica, non possiamo dubitare che a colorire sia Butinone, per il modo in cui le finiture sono eseguite, come nelle luci delle nocche, ad esempio. Un segno di tipo 1, secco (1A, si direbbe), è sotto il perizoma di Sebastiano, del quale è anche tracciata l'anatomia, essenziale ma assai accurata in dettagli come le ginocchia; il disegno e la resa in IR del carnato ricordano quelli della tavola centrale. Per quanto di scarsa leggibilità, non sembra diverso il segno per il saio di sant'Antonio, mentre per le mani è più largo e lo si rileva a stento nel volto: volto frontale che rispetto alla prima stesura (di Butinone?) appare più allargato e di una materia un poco differente rispetto a quella degli altri due santi[27].

L'impianto architettonico-prospettico, nei registri inferiore e superiore, mostra un eccezionale rigore, come già dimostrato negli studi di Giorgio Rolando Perino[28], secondo una prassi operativa che contraddistingue Zenale ma non Butinone, nelle cui opere la verifica grafica mostra la presenza ingiustificata di più punti di fuga e una sostanziale approssimazione empirica[29]. È quindi ragionevole ritenere che il più giovane trevigliese abbia impostato e gestito la complessa e raffinata orchestrazione prospettica, di concerto con le maestranze che si sono occupate della carpenteria della macchina d'altare. Funzionali alla corretta costruzione, le architetture celate dall'ingombro delle figure erano talora realizzate a livello grafico, o abbozzate, rilevandosi qui ad esempio sotto il san Paolo le tracce della base del pilastro alle sue spalle, similmente a quanto avviene anche in altre opere di Zenale.
Gli stessi festoni vegetali del primo registro mostrano una tipologia di pennellata e di resa pittorica, sovente con luci a corpo, che sembra quella propria di Zenale, in una costante ricerca di uniformità e coerenza compositiva.

Il registro superiore
La tavola con la *Madonna con il Bambino in trono e sei angeli*, al centro del registro superiore, mostra un tracciato grafico sottile, scuro, di tipo 1A, presente sotto tutte le figure[30], a segnare particolari anatomici nelle ginocchia, nelle braccia, nei volti. In pochi dettagli il disegno appare poco più fluido, come per indicare le dita del piede sinistro dell'angelo che suona il liuto, molto simile al segno registrato in infrarosso nel polittico del Carmine ora a Brera, sopra discusso. Il tracciato scuro doveva essere preceduto da incisioni della preparazione (tipo 2), soprattutto nelle pieghe delle vesti, del tipo di quelle riscontrate nel san Paolo; incisioni che risultano, come di consueto nel polittico, in parte leggibili anche a occhio nudo. Tutta la struttura dorata del trono, comprese le ricche decorazioni – con forse la sola eccezione degli intrecci delle paraste dello schienale e degli elementi circolari delle modanature – mostra una fitta teoria d'incisioni della foglia dorata a guidare l'esecuzione delle cromie brune, rosse, verdi e

[27] Si torna sulla questione nel paragrafo conclusivo.
[28] G. Rolando Perino, *Relazione sull'analisi grafica del Polittico di Treviglio*, in *Zenale e Leonardo*..., 1982, pp. 199-204. Si rimanda a questo testo anche per la proposta di ricostruzione della struttura originale, curata in particolare da Paolo Venturoli.
[29] Si vedano le schede di M. Dalai Emiliani, in *Zenale e Leonardo*, cit., pp. 53, 152 e anche, per confronto, pp. 46-47.
[30] Il disegno soggiacente appare nel complesso meno leggibile che nel registro inferiore (nel *San Martino e il povero*, ad esempio), complice il pigmento nero mescolato agli incarnati e la presenza di strati cromatici delle vesti spessi o opachi all'IR impiegato.

azzurre. Vi si rileva un unico pentimento: nella rosa frontale dorata, su fondo blu, collocata alle spalle della corona sopra la testa della Vergine, che in origine non era prevista, come si evince dal fatto che l'incisione dei nodi geometrici dell'architrave, poi campiti in rosso, prosegua al di sotto di essa.
Se il tracciato grafico scuro, dettagliato anche nella cassa del liuto, appare coerente sotto tutte le figure, e quindi della stessa mano, non così la materia pittorica: a stesure più ampie e uniformi per le luci della Vergine, degli angeli ai suoi lati e di quelli che reggono la corona, fa da contraltare una pittura più pastosa solo per il Bambino – in ispecie nel viso e nella veste – e per le tuniche degli angeli che suonano, in queste ultime assai simile alle campiture smaltate e luminose dell'*Assunzione della Vergine* dei Serviti.
Inoltre, dato forse di non poco conto per il ragionamento sulla pittura, il viso della Madonna mostra – insieme agli incarnati degli angeli centrali e in parte di quelli inferiori – problemi di conservazione delle zone in ombra simili a quelli riscontrati sul san Martino, mentre tutto il manto, eseguito con spessi strati di azzurrite, appare già a occhio nudo (e con maggior chiarezza in IR) rovinato e diffusamente integrato.
La materia pastosa di Zenale contraddistingue la tavola di sinistra con le *Sante Lucia, Caterina d'Alessandria e Maria Maddalena*, , i cui volti sono poco trasparenti all'infrarosso. Un disegno ora fine ora meno (tipo 1) si distingue invece nelle mani, lo spolvero compare sotto i fiori del broccato della santa Lucia ed entrambe le tipologie coesistono in qualche zona, come nelle mani della Maddalena nella loro prima versione, che poi il pittore modifica in modo da tenere maggiormente in vista il vaso dell'unguento e da privilegiare la visione dal basso; la versione ultima delle mani risulta quindi solo dipinta (**fig. 33**).
È di qualche peso, anche in confronto con quanto le analisi riflettografiche mostrano sotto opere di Zenale successive al polittico trevigliese (tra cui i dipinti conservati a Brera, quali la Madonna Lianazza e la pala Busti), notare come le variazioni disegnative e pittoriche in corso d'opera – aggiustamenti nella collocazione di alcuni dettagli delle figure, o specialmente dei loro gesti – siano proprie del procedere di questo maestro, diversamente da quel che si registra in Butinone, in cui si nota semmai l'eliminazione di qualche dettaglio secondario, come indicato nella tavola con *San Martino e il povero*.
Nella tavola di destra, raffigurante i *Santi Giovanni Battista, Stefano e Giovanni Evangelista*, in parte consunta[31], l'*underdrawing* risulta analogo a quello dello scomparto sottostante, mediamente sottile e spesso insistito nella costruzione dei panneggi, accompagnato da incisioni talora del tutto coperte dal colore. Incise, come consueto, sono le pieghe della dalmatica in foglia d'oro di santo Stefano.
Particolarmente connotato è il disegno del volto del Battista, in modo non molto dissimile da quello di san Paolo nella tavola sottostante, sebbene con un tracciato più secco. Con particolare delicatezza di segno è invece eseguito il volto di Giovanni Evangelista, coerentemente con una fisionomia giovanile, priva di rughe e asperità. Quanto a Stefano, non è stato possibile leggere il disegno sotto il viso (mentre, assai diafano, lo si vede ai margini delle mani) a motivo, riteniamo, di strati pittorici più spessi o più ricchi di nero: si rileva invece l'ampliamento del volto sopra l'oro, nel lato in ombra, a correggere una impostazione forse prevista troppo scorciata.
Più che dal disegno soggiacente della tavola, che ci pare tutto sommato coerente, eseguito dalla stessa mano, è dalle differenze nella pittura tra le varie figure, o parti delle stesse, che devono procedere i ragionamenti circa l'attribuzione. E la materia pittorica del manto verde dell'Evangelista, per spessori e pennellata, è affine a quella del manto rosa del Battista e delle vesti degli angeli musicanti della tavola centrale, come pure delle sante dello scomparto di sinistra. Anche la libertà nei confronti del disegno è la stessa: le pieghe così accentuate dell'*underdrawing* non vengono seguite con la pittura.

La cimasa
Il tondo con il *Cristo pathiens* (**figg. 34-35**) appare all'IR assai abraso e ridipinto, e, per quel che si può giudicare nei contorni esenti da ammanchi di materia, privo di evidente *underdrawing*, se non per segnare occhi e bocca e parte delle mani. Il ventre, nell'ombra a sinistra, presenta a vista una tornitura realizzata con segni paralleli, che scompare in riflettografia. Ben leggibili in infrarosso le incisioni a riga e compasso per la costruzione dell'oculo prospettico e del sepolcro, in origine pensato più profondo, quindi abbassato.

[31] In particolare la veste azzurro scuro (con ogni probabilità azzurrite) di san Giovanni e quella bruna del Battista risultano assai compromesse.

3. Il contributo dei due artisti alla comune impresa[32]

Il lavoro di lettura dell'*underdrawing* dei singoli pannelli ha permesso di individuare, nella sezione precedente, alcune prime conclusioni in merito all'attribuzione del disegno preparatorio del polittico di Treviglio e alla prassi esecutiva degli artisti, che conviene qui riassumere per sommi capi, affiancandovi l'analisi della stesura pittorica, prima di procedere a formulare ulteriori ipotesi. Queste considerazioni vengono fondamentalmente riprese da quelle formulate, sulla base del comune lavoro interpretativo, da Stefania Buganza[33].

Nelle scene cristologiche della predella, certo concordate insieme dai due pittori nelle loro linee generali, si nota una sensibile differenza tra il disegno più liquido e libero, indicativo della presenza di Zenale, della *Resurrezione*, e il tratto più secco e insistito, in particolare nella strutturazione delle pieghe dei panneggi, della *Natività* e della *Crocifissione*, da sempre riconosciute quali opere certe di Butinone.

La stesura pittorica delle tre tavole permette di riconoscere con ancor maggiore chiarezza il contributo di Butinone nelle scene di sinistra e centrale, caratterizzate da una pittura scabra, rialzata però sapientemente da tocchi di luce e filamenti di colore, e quello di Zenale nella *Resurrezione*, che, per quanto visibilmente adeguata alle butinoniane *Natività* e *Crocifissione*, rivela una sensibilità pittorica totalmente diversa, più naturalistica e attenta a riproporre le variazioni della luce mediante la sovrapposizione di tocchi di colore denso e vibrante. Un brano in questo senso eccezionale è quello del soldato che fa capolino con la sola testa, coperta da un fantasioso elmetto, dalle rocce all'estrema destra della scena.

I quattro *Dottori della Chiesa* presentano, in particolar modo nella definizione dei volti dei santi e nel disegno fluido dei quattro simboli degli evangelisti, una matrice zenaliana, cui corrisponde anche l'evidenza della stesura del colore. Una certa differenza nel *ductus* pittorico, comunque sempre attribuibile alla mano di Zenale, si riscontra tra il volto del *San Gregorio papa*, più assimilabile nella tessitura filamentosa del colore ai visi dei soldati e del Cristo della *Resurrezione*, e quelli degli altri Dottori, dagli incarnati più fusi, con esiti non lontani – pur tenendo conto del passaggio di scala – dalla pittura delle tre *Sante* del registro superiore del polittico. Ciò potrebbe individuare uno scarto cronologico, se pur minimo, nella esecuzione della predella, e il distacco progressivo di Zenale dalla maniera di Butinone, al quale all'inizio il più giovane artista sente evidentemente di doversi avvicinare.

Nelle tavole maggiori del polittico, la pratica grafica si modifica notevolmente rispetto a quella più insistita della predella, che per le sue dimensioni si presta ovviamente ad un più assiduo intervento grafico. Nei quattro pannelli laterali si assiste – come anche in quelli centrali – a un maggior ricorso a cartoni trasferiti mediante uno spolvero ben spazzolato o tramite il ricalco e a ripensamenti rari ma significativi, concentrati soprattutto laddove sicuramente opera Zenale, ovvero nelle due tavole di sinistra: con i dettagli delle mani di santa Maria Maddalena e di san Pietro, in cui le trasformazioni vanno ad accentuare la valenza prospettica del particolare. Nel caso del santo vescovo, riconosciuto talvolta in san Pellegrino o in san Zeno, ma la cui identità è difficilmente individuabile per la mancanza di attributi significativi, è rimasta la traccia dello spolvero del viso della figura, le cui fattezze paiono decisamente quelle di un ritratto. La trascrizione del volto del santo da un cartone potrebbe confermare la possibilità di trovarsi davanti al criptoritratto di Simone da Sanpellegrino, rettore della parrocchiale di Treviglio, che del resto si era accollato quasi la metà del compenso pattuito con i maestri. L'uso dello spolvero lasciato a vista sussiste altrove solo nei broccati indossati dai santi, come accade in altre opere di Zenale.

Nelle tavole progettate con più certezza da Butinone, quelle di destra, si incontra una più attenta trascrizione del cartone, riportato con largo uso di incisioni e ripassato con un tratto sottile e attento, senza eccessivi ripensamenti grafici. Un disegno più insistito pare caratterizzare solo il volto del san Giovanni Battista e del san Paolo, in vista di una resa fisionomica più definita, che non si riscontra mai nei volti di Zenale, neppure in quello del san Pietro, figura nella quale si registra – similmente a quanto

[32] Soprattutto questa parte è frutto dell'acribia critica e delle competenze di Stefania Buganza, a seguito delle discussioni comuni del materiale diagnostico.

[33] S. Buganza, G. Poldi, *Il polittico di Treviglio alla luce del disegno sottostante...*, cit., pp. 58-68.

avviene nelle parti sicure di Butinone – un trasferimento da cartone del disegno delle vesti mediante incisione.
Se dal disegno sottostante – che aiuta fino ad un certo punto a distinguere il contributo dei due maestri – passiamo ad analizzare la pittura, sorgono alcuni problemi, che riguardano non tanto le tavole sicuramente zenaliane, connotate da una stesura incredibilmente fluida, ma le due solitamente date a Butinone, nelle quali talvolta gli studiosi hanno enucleato alcune figure (il sant'Antonio del registro inferiore e i santi Giovanni di quello superiore) attribuendole a Zenale o, come Giovanni Romano nel caso del san Giovanni Evangelista, vedendovi la presenza del giovane Bramantino[34]. Il problema consiste non tanto nel disegno d'insieme, piuttosto inequivocabilmente butinoniano, quanto nella materia pittorica amalgamata, luminosa e coesa, molto distante da quella di Butinone.
E l'insieme dei dati una volta di più mostra come la riflettografia possa essere, e sia in questo caso, un valido contributo alla conoscenza di un'opera e alla distinzione di diverse prassi grafico-pittoriche, ma non possa né debba prescindere dalla osservazione anche diretta e ravvicinata delle superfici dipinte, dall'esame della tipologia di pennellata e quindi di impiego del colore, che pure è peculiarità di ciascun artista, non meno che il disegno, e forse ancor più che il disegno soggiacente.
Appare utile analizzare nel dettaglio i tre volti menzionati. Quello del sant'Antonio è ampio, a larghi piani, strutturato su un fondo grigio perla rialzato da tocchi rosacei, uno dei quali va ad allargare il viso sulla sinistra: ne sortisce una naturalezza diversa da quella esibita dai vicini santi sicuramente butinoniani, la stessa che connota il giglio carnoso che Antonio regge con la destra. È proprio questo sensibile naturalismo a caratterizzare le parti sicure di Zenale nel polittico. Tuttavia, avvicinando il sant'Antonio ai volti sicuramente zenaliani ne emergono anche alcune differenze: dettagli come i capelli del santo o le sopracciglia che appaiono più tipici di Butinone. Lo stesso genere di questioni emerge osservando il san Giovanni Battista, il cui impianto, che pare sostanzialmente butinoniano, viene ravvivato da una stesura particolarmente fusa, velata di rosa e bruno fino a rendere la percezione diretta della carne di cuoio, cotta dal sole, del Battista, senza far ricorso con evidenza alla consueta base grigia butinoniana e lavorando con impasti ricchi di ocre brune. Il volto dello splendido san Giovanni Evangelista manifesta una superiore qualità rispetto al resto dell'opera, grazie alla resa plastica chiaroscurale della pelle, dei lucori che rialzano le ciocche di capelli dall'oro dello sfondo.
Per le figure ricordate, piuttosto che l'intervento di Bramantino – la cui pittura a queste date, per esempio nella *Madonna* di Boston e nella leggermente più tarda *Adorazione del Bambino* della Pinacoteca Ambrosiana, pare diversa da quella esibita dai tre santi[35] – si può ipotizzare una operazione sensibilissima di ritocco effettuata da Zenale a polittico compiuto, prima della consegna definitiva, con grande rispetto per le figure dipinte in origine dal compagno Butinone: una sorta di *maquillage* delicato, ma efficace, dato per velature e per tocchi di colore a rialzo, per amalgamare maggiormente le parti del polittico.

---

[34] Per il contributo più recente a stampa: G. Romano, *Rinascimento in Lombardia. Foppa, Zenale, Leonardo, Bramantino*, Milano 2011, in particolare pp. 203-204.

[35] La pittura di Bramantino a questa altezza cronologica appare ancora caratterizzata dalla stesura filamentosa tipica della tecnica a tempera e probabilmente appresa a contatto con Butinone, per quanto declinata secondo una geniale percezione della luce. Anche dal punto di vista del disegno sottostante, Bramantino sembra percorrere una strada diversa da quella di Butinone e Zenale. Ad esempio, proprio nell'*Adorazione del Bambino* dell'Ambrosiana, il segno sottile e lineare è dato a pennello e in minima parte inciso (nel manto della Vergine), mentre risulta sempre inciso nella raffinata costruzione delle architetture – G. Poldi, *La tecnica pittorica di Bramantino nelle tavole dell'Ambrosiana. Analisi scientifiche non invasive, confronti, ipotesi*, in *Le Adorazioni del Bramantino. Arte, Mistero e Fede nella Milano del Quattrocento*, a cura di G. Morale, catalogo della mostra (Milano, Pinacoteca Ambrosiana, 6 dicembre 2005-8 febbraio 2006), Milano 2005, pp. 123-139. Negli anni successivi, in parallelo ad una evidente trasformazione del *ductus* pittorico, si trovano talora esempi di un *underdrawing* più libero, come nella *Madonna con il Bambino* di Brera (P.C. Marani, *Disegno e prospettiva in alcuni dipinti di Bramantino*, "Arte lombarda", 100 (1), 1992, pp. 70-88, specialmente pp. 72-73; per una migliore immagine riflettografica si veda *Oltre il visibile, indagini riflettografiche*, a cura di G. Buccellati, A. Marchi, Milano 2001, p. 7), in minor misura presenti, per quanto poco documentato dalle immagini, nella *Adorazione dei magi* di Londra (J. Dunkerton, *La tecnica e il restauro dell''Adorazione dei magi' del Bramantino*, in *Le Adorazioni del Bramantino*..., 2005, pp. 141-153) e nella *Madonna delle Torri* dell'Ambrosiana (Poldi, *La tecnica pittorica di Bramantino*..., cit., pp. 123-139).

Un dettaglio comune ai tre santi è, per esempio, la ripresa del bordo inferiore degli occhi con una linea chiara, rosata, un espediente comunemente usato da Zenale per conferire maggior vitalità allo sguardo dei propri personaggi.
Lievi ritocchi stesi dal più giovane pittore trevigliese sembrano interessare anche la veste di san Giovanni Evangelista e quella del Battista, velate morbidamente da stesure liquide di colore.
Se ci spostiamo alle tavole centrali del polittico, tra le più discusse dagli studiosi, il disegno sottostante pare rivelare la presenza di Butinone, per quanto non si possa escludere nello studio di dettagli più prospettici – quali il liuto dell'angelo di destra nella *Madonna con Bambino* – e in un particolare come la testa del san Martino l'esistenza di progetti di Zenale. Anche nella stesura delle due tavole (purtroppo quella inferiore è piuttosto abrasa e più difficilmente giudicabile) sembrano maggiormente emergere le caratteristiche del più anziano socio trevigliese. Ciò di cui si può essere certi – come diversi studiosi hanno notato – è che la figura del Bambino in braccio a Maria debba essere resa, almeno per la sua parte superiore, a Zenale, cui appartiene in tutto, dal volto paffuto, alla stesura fluida e ricca delle carni e della veste verde. Anche nelle tavole centrali del polittico, sembrano riscontrabili in alcuni punti interventi di Zenale con una velatura liquida – ad esempio nei manti argentati degli angeli suonatori ai piedi della Vergine, come notato in precedenza – per uniformare l'effetto finale dell'insieme.
Difficile, a motivo dello stato conservativo lacunoso dell'originale, giudicare il *Cristo passo* della cimasa.
Il contributo di Zenale, quindi, generalmente ridimensionato dalla critica a favore di quello di Butinone, appare invece sostanziale in due fasi cruciali dell'esecuzione: la progettazione architettonico-prospettica e gli interventi di finitura, tesi a uniformare l'aspetto complessivo ricucendo le differenze tecnico-stilistiche tra i due maestri, che si erano divisi la complessa impresa assegnando – alla luce delle analisi e delle osservazioni condotte – quattro tavole su sei dei registri principali e due su tre della predella al più anziano Butinone, lasciando a Zenale le rimanenti e le tavolette dei pilastrini, insieme ai tondi a grisaille[36].

[36] Per le proposte relative all'ordine di esecuzione della complessa macchina d'altare: S. Buganza, G. Poldi, *Il polittico di Treviglio alla luce del disegno sottostante...*, cit., pp. 58-68.

A2.
Multipli tizianeschi: Tiziano Vecellio e alcune prassi di bottega intorno a un dipinto

Ben nota è la prassi dell'atelier di Tiziano nel produrre repliche di soggetti fortunati realizzati dal pittore, apprezzati dalla committenza veneziana, italiana ed europea[1]. Sovente non si trattava di mere copie dell'originale-capostipite, bensì di ri-produzioni con varianti più o meno ampie – a livello iconografico o cromatico, svolte anche a distanza di anni – forse per adattarsi alle richieste e inclinazioni del nuovo committente, più probabilmente per sperimentare nuove forme e possibilità: variazioni sul tema, quindi, talora di mano di Tiziano stesso, talaltra frutto della collaborazione della bottega, o completamente opera di questa. Definire gli ambiti della "collaborazione", ossia dove termini l'operato di Tiziano può essere complesso e può essere materia di ponderata riflessione alla luce degli esami scientifici, a più livelli, dalla preparazione del dipinto (disegno sottostante e modalità del suo trasferimento, etc.) alle finiture. Il contributo di Tiziano viene in molti casi ritenuto circoscritto ai "tocchi finali", oltre che all'idea/impostazione iconografica, ma non sempre tali affermazioni sono giustificabili alla luce degli elementi visivi. Ogni giudizio deve naturalmente essere inquadrato entro l'evoluzione della prassi operativa del pittore, con l'evoluzione della sua pennellata, che soprattutto a partire dalla metà del secolo arriva a sfaldarsi progressivamente, fino alla matericità quasi impressionista e addirittura informale di alcune delle sue ultime prove, come la *Punizione di Marsia* del Palazzo arcivescovile di Kromêríz o la stratificata *Pietà* delle Gallerie dell'Accademia di Venezia.
L'occasione offerta dallo studio, in occasione del restauro, del dipinto *Madonna con il Bambino e santa Caterina* (tela, 73x60 cm, inventario del 1890 no. 949), conservato nella Galleria degli Uffizi a Firenze[2] e tradizionalmente attribuito a Tiziano Vecellio (**fig. 1**), ha permesso una ulteriore riflessione, rispetto a quanto già noto in letteratura[3], circa il metodo operativo di Tiziano e della sua bottega in opere dal medesimo soggetto. In questo caso, infatti, chi scrive ha potuto studiare in riflettografia sia questa versione sia quella conservata allo Szépmûvészeti Múzeum di Budapest, con san Paolo in luogo di Caterina (**fig. 3**), mentre non è stato possibile esaminare la versione conservata all'Ermitage di San Pietroburgo (**fig. 2**), con la Maddalena al posto di Caterina.
La tela degli Uffizi, in particolare, è stata sottoposta a una serie di analisi scientifiche di tipo non invasivo, utili a ottenere informazioni su tecnica esecutiva, pigmenti adoperati, problemi conservativi e precedenti interventi di restauro. Oltre alla riflettografia (IRR), si sono eseguite riprese in transilluminazione IR, infrarosso in falso colore, fluorescenza indotta da radiazione ultravioletta, radiografia, macrofotografie ed esami in luce radente[4]. A queste si sono affiancate analisi a carattere spettroscopico: spettrometria in riflettanza nel visibile (vis-RS), utile a riconoscere i pigmenti inorganici e organici appartenenti solo allo strato superficiale di pittura e alla definizione precisa del colore

[1] Si veda su questo tema, per un inquadramento, G. Tagliaferro, B. Aikema (con M. Mancini e A.J. Martin), *Le botteghe di Tiziano*, Firenze 2009.
[2] Si ringraziano la restauratrice Lucia Dori e la conservatrice degli Uffizi Francesca de Luca per avermi coinvolto in questo intrigante studio, parzialmente pubblicato in lingua inglese in G. Poldi, *Materials and Technique of 'The Madonna and Child with Saint Catherine of Alexandria': Noninvasive Scientific Examinations*, in *Il pane degli angeli - Offering of the Angels. Paintings and Tapestries from the Uffizi Gallery*, a cura di A. Natali, catalogo della mostra (Fort Lauderdale, Museum of Art, 19 novembre 2011 – 8 aprile 2012, e altre sedi), Firenze 2011, pp. 158-165.
[3] Per una messa a fuoco della questione, con bibliografia precedente, G. Poldi, *Gestire la forma. Metodi esecutivi del Tiziano estremo attraverso le analisi scientifiche*, in *Tiziano. Ultimo atto*, a cura di L. Puppi, catalogo della mostra (Belluno, Palazzo Crepadona, Pieve di Cadore, Palazzo della Magnifica Comunità, 15 settembre 2007 – 6 gennaio 2008), Milano 2007, pp. 201-220. Ulteriori riferimenti sparsi, con un caso di studio parzialmente simile, possono trovarsi in H. Glanville, P. Riitano, C. Seccaroni, *'La Bella' e le Fanciulle di Vienna e San Pietroburgo: spunti per una lettura tecnica integrata*, in *"Quella Donna che ha la veste azurra". 'La Bella' di Tiziano restaurata*, a cura di M. Ciatti, F. Navarro, P. Riitano, catalogo della mostra (12 aprile – 10 luglio 2011), Firenze 2011, pp. 63-76.
[4] Per le analisi infrarosse si è adoperata come fonte di illuminazione una lampada alogena da 1000 W, a opportuna distanza. Per le analisi in infrarosso è stato sufficiente l'impiego di una fotocamera digitale (rivelatore CCD di silicio) con filtro a 850 nm e risoluzione superiore ai 20 punti/mm. La leggibilità del disegno ha infatti reso superfluo l'uso dello scanner IR (InGaAs detector) o di sensori MCT operanti in bande più estese dell'infrarosso. La radiografia è stata eseguita da Art Test di Firenze.

(colorimetria), e spettroscopia di fluorescenza dei raggi X (XRF), che rileva gli elementi chimici presenti negli strati fino a quello di preparazione della tela[5]. Entrambe le spettroscopie sono state eseguite su numerosi punti di misura con strumentazione portatile[6].

1. Il dipinto degli Uffizi, nota storico-critica

Acquistato del cardinale Carlo de' Medici (1595-1666) ed esposto nella sua residenza al Casino Mediceo di San Marco, il dipinto fa il suo ingresso agli Uffizi tra il 1666 e il 1677 e viene collocato per lungo tempo nella Tribuna, fino al 1782 circa. Restaurato nel 1771 da Giuseppe Magni, viene immortalato tra i famosi dipinti della Tribuna da Johann Zoffany tra il 1772 e il 1778. Molto apprezzato da copisti e conoscitori, la sua autografia viene ridiscussa da Cavalcaselle e Crowe nel 1877[7], che lo indicano come opera di Marco Vecellio, entro la bottega tizianesca. Considerato una variante di quello dell'Ermitage, ritenuto il prototipo, il dipinto dagli inizi del '900 viene prevalentemente assegnato alla bottega tizianesca, o considerato replica autografa di una versione in collezione privata newyorkese (Suida 1952). Esposto fino agli anni Trenta, nel secondo dopoguerra passa ai depositi di Palazzo Pitti e quindi degli Uffizi (1976). L'opera è generalmente inquadrata a livello cronologico intorno alla metà del Cinquecento[8].
Recentemente – ma non convincentemente – messo in relazione al gruppo della Madonna con il Bambino del trittico di Roganzuolo conservato a Vittorio Veneto (Museo d'Arte Sacra Albino Luciani)[9], certamente opera di bottega (1543-1550), il dipinto presenta un soggetto popolare, adatto alla devozione privata, che non a caso registra varie versioni nel catalogo tizianesco, di queste quella di Budapest (in deposito da collezione privata) è stata attendibilmente proposta come autografa, giudicandone l'alta qualità pittorica[10]. In quest'ultima, a nostro avviso, il san Paolo potrebbe essere frutto dell'intervento di bottega, sotto la supervisione del maestro, essendo la materia più fusa e meno morbida rispetto alla prassi di Tiziano e alla resa delle altre figure del dipinto.

2. Disegno sottostante, variazioni

Nel dipinto fiorentino, la tela ad andamento diagonale, rara in Tiziano e preferita in genere in dipinti di maggiori dimensioni, contribuisce a rendere ostica la visualizzazione del disegno sottostante in riflettografia IR, a causa della superficie scabra (**fig. 4**) su cui la preparazione non è stesa del tutto uniformemente, e dell'accumulo di sporco entro i solchi del tessuto. Inoltre, lo sfondo nero che lambisce le figure, opaco alla radiazione infrarossa, cela la presenza del disegno di contorno. Tuttavia, alcune tracce di un underdrawing lineare, condotto con medium carbonioso, forse solo a pennello, si possono individuare in alcuni dettagli delle figure – come nelle dita, presso le orecchie, in alcune pieghe delle vesti della Vergine (**fig. 9**) – anche grazie alle riprese in IR trasmesso (**fig. 8**)[11].

---

[5] Si rimanda per la descrizione di queste analisi al capitolo seguente.
[6] Per le analisi XRF in dispersione di energia si è adoperato lo spettrometro portatile Tracer Turbo SD della Bruker (rivelatore *silicon drift*, tubo X con *target* di argento, impiegato con tensione del tubo 40 kV, corrente 16 μA, misure di 40 secondi), operante su aree di circa 3 mm di diametro. Per la spettrometria vis-RS e per la colorimetria, si è impiegato uno spettrofotometro compatto Minolta CM 2600d dotato di sfera integratrice interna, operante nell'intervallo 360-740 nm con risoluzione 10 nm, area di misura 3 mm di diametro. Lo spettrometro XRF impiegato è stato fornito dalla ditta Bruker nell'ambito di una collaborazione di ricerca con l'Università di Bergamo.
[7] J.A. Crowe, G.B. Cavalcaselle, *Titian: his life and times with some account of his family*, London 1877.
[8] Si veda la scheda di Francesca de Luca in *Il pane degli angeli - Offering of the Angels. Paintings and Tapestries from the Uffizi Gallery*, a cura di A. Natali, catalogo della mostra (Fort Lauderdale, Museum of Art, 19 novembre 2011 – 8 aprile 2012, e altre sedi), Firenze 2011, pp. 148-151, in cui l'opera è indicata come "bottega di Tiziano".
[9] G. Tagliaferro, B. Aikema, (con M. Mancini e A.J. Martin), *Le botteghe di Tiziano*, cit., p. 128.
[10] V. Tátrai, *Una novità tizianesca in Ungheria*, "Arte Cristiana", XCIV (832), 2006, pp. 33-40.
[11] Le riprese in transilluminazione IR sono svolte dopo la rimozione della foderatura, e mostrano anche le lesioni della tela originale.

E' un segno ora sottile ora più largo, utile in parte alla collocazione delle figure, in parte delle ombre, specie sotto le campiture a lacca rossa. Ed ha analoghi in opere uscite dall'atelier di Tiziano dagli anni '40-'50 del Cinquecento, come altrove dimostrato[12]. Particolarmente interessanti, nel canone del procedere tizianesco, sono la non omogeneità del tracciato grafico, la tendenza a scontornare le figure con tratti netti, spesso coperti da poco colore, la parziale ripresa dell'underdrawing col colore e la frequente precisazione dei profili, alla ricerca, in fase di pittura, della soluzione ottimale che il disegno da solo non sempre veicola. Ecco infatti le correzioni nelle gambe del Bambino, specie la destra, spostata più a sinistra e snellita, mentre la radiografia sola suggerisce che la vestina bianca tenuta da Maria con la destra fosse in principio allargata sul petto del Figlio. Medesime varianti si trovano nel dipinto di simile soggetto conservato a Budapest, la *Madonna con il Bambino e san Paolo*, dove la veste bianca del Bambino, il cui bordo però è anche disegnato (oltre che dipinto e celato), attraversa in diagonale il petto verso la sua mano sinistra. Lo testimoniano gli esami riflettografici (**figg. 12-13**) in accordo con quelli radiografici[13]. Lì la tela è fine, a maglia ortogonale, con una uniforme preparazione bianca[14], e il disegno piuttosto fluido, ben rilevabile in IR, probabilmente a pennello, simile a quello che talora si trova in dipinti di Tiziano (e di bottega) della metà del '500.
Se la concomitanza nelle variazioni a presenza di modifiche in corso d'opera non può considerarsi garanzia di primogenitura in una serie, dal momento che sovente in Tiziano si riscontrano in più di una versione, riscontrare analoghe varianti in due opere come queste può significare la ripresa di uno stesso disegno operando le stesse modifiche, se non il procedere contemporaneamente con più opere sui cavalletti (nel caso la cronologia delle versioni fosse compatibile).
Se in alcune tele tizianesche di sicura autografia si è sporadicamente riscontrato l'impiego della quadrettatura, nel nostro caso il metodo di trasferimento non è evidente; le stesse dimensioni delle figure paiono (per il dipinto di Budapest si sono svolte le misure avvalendosi della fotografia in scala, quindi resta da compiere una verifica sul campo) lievemente differenti: la Vergine e il Bambino di Budapest sembrano di pochi centimetri più lunghi rispetto a Firenze. Può trattarsi di un lieve aggiustamento a partire da un medesimo cartone, o carta lucida, oppure una versione è impostata copiando l'altra non ancora ultimata e presente nello studio[15].
Una distinzione tra la mano del maestro e quella degli allievi resta pure difficile, se non a rigore impossibile, specie nel caso di alcune produzioni seriali, e valutabile in genere sulla base della pennellata, anche alla luce dell'esame radiografico. A fronte degli incarnati molto fusi, il dipinto ungherese presenta un ductus spezzato caratteristico di Tiziano nel velo della Vergine[16], mentre nel dipinto italiano – stante il deperimento di parte delle finiture – è soprattutto la radiografia a mostrare le caratteristiche della pennellata tizianesca nella disuniforme radiopacità degli incarnati, con alcuni risparmi rispetto agli sfondi[17] e con colpi di pennello rapidi e vigorosi lungo alcuni profili e lungo le pieghe della veste della Vergine, che Tiziano adotta almeno dagli anni Quaranta. Lo stato finale di tale veste certo rende poco conto dell'elaborazione pittorica sottostante, mentre nella veste di Caterina, pur impoverita da abrasioni, ben si esprime il rapido incrocio delle pennellate del Tiziano maturo nella resa del chiaroscuro.

---

[12] G. Poldi, *Gestire la forma*, cit. Per un esempio di più tipologie di underdrawing nello stesso dipinto: G. Poldi, *Note tecniche e analitiche sull'Ultima Cena della collezione d'Alba a Madrid*, "Studi Tizianeschi", 5, 2007 (ma pubblicato nel 2008), pp. 151-165.
[13] Per la radiografia dell'opera V. Tátrai, *Una novità tizianesca in Ungheria*, cit., p. 39.
[14] Sono il tipo di tela e di preparazione preferiti da Tiziano, non solo nel piccolo formato.
[15] Sarà ovviamente importante svolgere medesime analisi sulla versione conservata all'Ermitage di San Pietroburgo.
[16] Tale ductus contrasta con le campiture più piatte e continue del manto di san Paolo, che mostra peraltro brani di disegno a tratteggio del tutto inconsueti in Tiziano, forse sintomo del contributo di un allievo. Del tutto analoga alla prassi dei ritratti tizianeschi è invece la risposta in infrarosso del volto del santo, con pochi segni di contorno, e della barba, parzialmente trasparente.
[17] Risparmi in questo caso meglio leggibili in transilluminazione IR.

3. Il disegno del retro

L'interessante disegno emerso sul retro della tela una volta rimossa la foderatura applicata nel restauro del 1753, è assai meglio precisato in riflettografia (**figg. 6-7**): si trattava non di qualche elemento vegetale isolato, ma di un insieme di specie vegetali a carattere prativo o arbustivo, con fusti e foglie e un uccellino isolato dipinto con la tela ruotata di 90 gradi. La parte di disegno ora invisibile a occhio nudo, recuperabile in gran parte grazie ai residui di pigmento nero impregnati nella tela e celati dall'ossidazione di questa e delle colle usate al recto e al verso, è stata probabilmente raschiata o cancellata prima della vecchia foderatura per garantirvi una migliore aderenza. Sono presenti frammenti biancastri in corrispondenza di alcune parti del disegno meglio conservate intorno a lacune. Certo, può trattarsi di esercizi di bottega, e può anche ricordare foglie e erbe che compaiono in alcune opere di Tiziano come il *San Francesco riceve le stimmate* di Ascoli Piceno (Pinacoteca Civica), degli anni Sessanta, dipinto peraltro su tela analoga al nostro. Schizzi di questo tipo, dedicati a forme vegetali e in minima parte animali, rappresentano una novità – anche tecnicamente – rispetto a quanto di norma reperito al verso di tele (e tavole) tizianesche[18]. Il tracciato che, data la sua fluidità, è evidentemente eseguito con un pennello abbastanza largo, con pigmento nero carbonioso (e olio?), è compatibile con l'underdrawing talvolta grossolano trovato nelle opere di Tiziano degli ultimi due-tre decenni. Non è detto che anche la parte cancellata del disegno e recuperata in infrarosso fosse condotta a pennello, anzi è possibile che fosse realizzata a carboncino o gessetto, e solo in parte ripresa a pennello (perché consunta dalla permanenza in bottega?) nelle zone che ora restano a vista.

4. Scelte cromatiche, pigmenti, alterazioni

Le misure spettroscopiche si sono svolte su punti esaminati durante e dopo la pulitura, per un totale di oltre quaranta. I cospicui contenuti di calcio rilevati in XRF, con impurezze di stronzio e zirconio, sono riferibili a una preparazione bianca, tipicamente a gesso, con dispersi in minima quantità ossidi di ferro e forse pigmento a base di rame. Non si esclude, visti gli alti conteggi di piombo anche negli scuri, la presenza di una imprimitura a biacca, forse limitata ad alcune campiture, non infrequente in Tiziano. Dai dati raccolti emerge una tavolozza assai semplice: il manto blu della Madonna è dipinto con azzurrite (**fig. 12**, curva 1)[19], non con il più prezioso lapislazzuli individuabile invece nella versione di Budapest[20], mentre la veste è realizzata con una tipica lacca rossa carminio (**fig. 13**, curva 16)[21] sopra una base contenente poco cinabro, disperso in biacca. Che il manto della Vergine sia privo di finiture a lapislazzuli lo testimonia anche la colorazione blu, e non rosso-rosa, visibile nell'immagine IRC (**fig. 5**). Gli incarnati sono costituiti dalla tradizionale miscela di biacca con minori concentrazioni di ossidi di ferro (ocre o terre) e di mercurio da riferire al cinabro. Quest'ultimo pigmento, rosso brillante, è in particolare impiegato per le gote (**fig. 13**, curva 19), per le labbra della Vergine, per la collana di corallo (insieme a poca lacca rossa), per il frutto, ed è aggiunto alle ocre brune dei capelli per renderli più intensi. La veste di santa Caterina, dal colore verde e bruno, è realizzata con verde rameico (acetato di rame[22]) e ocre o terre, con poco giallo di piombo-stagno (Pb, Sn) nelle zone in luce[23] (**fig. 12**, curva 8).

---

[18] B.W. Meijer, *Titian Sketches on Canvas and Panel*, "Master Drawings", 19 (3), 1981, pp. 276-353.

[19] L'azzurrite è individuata per la presenza di rame in XRF e per la banda di assorbimento a 640 nm in vis-RS.

[20] Nel dipinto di Budapest il cielo è dipinto con lapislazzuli (V. Tatrai, *Una novità tizianesca in Ungheria*, cit., pp. 33 e 39), ma l'analogo aspetto di cielo e manto della Madonna in riflettografia e infrarosso falso colore suggerisce che pure quest'ultimo sia dipinto con ultramarino.

[21] La lacca di tipo carminio si riconosce in vis-RS per la presenza di nette bande di assorbimento a 520-530 e 570 nm.

[22] Nelle zone meno scure è possibile riconoscere in vis-RS la probabile presenza di acetato di rame, per la banda d'assorbimento tra 670 e 700 nm. Negli stessi spettri, l'esistenza della spalletta a 450 nm circa, tipica degli ossidi di ferro, è invece da riferire alle terre.

[23] Qui e altrove, minime quantità di mercurio sono riferibili a impurezze di cinabro, forse da un pennello sporco o da un'imprimitura a biacca appena sporcata di rosso.

L'impiego di ossidi di ferro in concomitanza con verdi rameici, relativamente inconsueta in generale, è invece attestata in alcune opere di Tiziano[24].
Giallo di piombo-stagno è anche presente nel frutto e nelle luci dei capelli, sempre insieme a ocre gialle. In un solo punto, nella veste della santa, si è individuato antimonio, riferibile alla presenza di giallo di piombo-antimonio (giallo di Napoli), di un vecchio restauro o forse originale, essendo stato sporadicamente rinvenuto in dipinti di Tiziano e coevi[25].
Lo sfondo scuro risulta essere originale e non coprire precedenti versioni: come indicano gli elevati quantitativi di ferro e manganese esso è costituito in prevalenza da terre scure (terre d'ombra), cui è mescolato probabilmente pigmento nero di origine vegetale. Tale sfondo mantiene quindi nel complesso il colore bruno scuro che doveva avere in origine e che compare in alcuni ritratti tizianeschi.
Non si rileva nell'opera la presenza di elementi come cromo, zinco, bario e titanio[26] riferibili a pigmenti del XIX e XX secolo. Le antiche stuccature, benché eseguite con gesso, sono bene individuabili per i rapporti calcio/stronzio e calcio/zirconio nettamente superiori rispetto a quelli di aree sane, e per la presenza di potassio riferibile a miscele con nero d'ossa per diminuirne la brillantezza.
Prima del restauro, il diffuso ingiallimento-imbrunimento della vernice introdotta dai vecchi restauri permetteva a stento di individuare mediante spettrometria vis-RS i pigmenti dello strato superficiale, coprendone le bande di assorbimento (si veda la differenza tra le curve tratteggiate e continue di **figg. 12-13**). La veste di santa Caterina sembra avere risentito poco dei tipici fenomeni di alterazione del verderame in medium oleoso, che portano all'imbrunimento del pigmento; il verde-azzurro del verdigris è dato qui prevalentemente con pennellate liquide su base bruna, con ocre, che acuiscono l'effetto di scurimento complessivo. L'intenzione del pittore doveva essere generare un cangiante verde-bruno, diminuendo la brillantezza della veste, per conferire all'opera un registro cromatico calibrato, omogeneo, acceso solo dai colpi di bianco resi con le pennellate sfilacciate e di densità disuniforme tipiche di Tiziano: nella sciarpa della santa, nel velo della Vergine, nelle perle, negli occhi. A tale registro ben si adatta anche la scelta dell'azzurrite per il manto, che favorisce una tonalità scura, accordata con lo sfondo.

5. Osservazioni conclusive

Nel complesso, l'osservazione della tecnica alla luce delle analisi condotte consente a nostro avviso di giudicare l'opera come prodotto della bottega di Tiziano intorno al sesto decennio, forse per una committenza non molto ricca o relativamente periferica, sotto indicazioni e con interventi del maestro stesso specie nelle fasi finali, che giustificano una qualità e una modalità di tocco che difficilmente appartengono ai suoi collaboratori. Mentre non è chiaro, in assenza di simili analisi su tutte le altre versioni note, quale dipinto possa considerarsi il capostipite, posta la qualità in linea di massima superiore dell'esemplare di Budapest, dato che non ne certifica la primogenitura. Come evidentemente, alla luce delle analisi, non certifica la primogenitura di un'opera la presenza di varianti individuate sotto la superficie pittorica, che soprattutto in Tiziano possono aversi anche in repliche intese come variazioni sul tema.

---

[24] M. Griesser, N. Gustavson, *Osservazioni su tecnica e materiali nell'opera tarda di Tiziano*, in *L'ultimo Tiziano e la sensualità della pittura*, a cura di S. Ferino-Pagden, catalogo della mostra (Vienna, Kunsthistoriches Museum 18 ottobre 2007 – 6 gennaio 2008; Venezia, Gallerie dell'Accademia, 26 gennaio-20 aprile 2008), Venezia 2008, pp. 103-111, in part. pp. 109-110 e nota 53.
[25] Per l'impiego di giallo di antimonio in dipinti veneziani del XVI secolo: C.O. Fischer, C. Laurenze-Landsberg, C. Schmidt, K. Slusallek, *Neues zur Neutronen-Aktivierungs-Autoradiographie. Tizians "Mädchen mit Fruchtschale" und die Verwendung von Neapelgelb*, "Restauro", 105, 1999, pp. 426-431; B.H. Berrie, L.C. Matthew, *Venetian "colore": artists at the intersection of technology and history*, in *Bellini, Giorgione, Titian and the Renaissance of Venetian Painting*, edited by D.A. Brown, S. Ferino-Pagden, catalogo della mostra (Washington, National Gallery of Art, 18 giugno-17 settembre 2006), New Haven 2006, pp. 301-309; M. Griesser, N. Gustavson, *Osservazioni su tecnica e materiali*, cit.; G. Poldi, *Di lapis, di vetro, di lacche e di gialli. Sulla tecnica pittorica di Lorenzo Lotto*, in *Lorenzo Lotto*, a cura di G.C.F. Villa, catalogo della mostra (Roma, Scuderie del Quirinale, 2 marzo-12 giugno 2011), Cinisello Balsamo 2011, pp. 280-291.
[26] Modesti conteggi di titanio rilevati in pochi punti di misura possono riferirsi a impurezze, tipicamente delle terre.

Di particolare interesse è infatti la modalità di esecuzione delle repliche studiate, come emersa dalle indagini svolte, con la presenza di simili ripensamenti su più versioni, indice probabilmente di una elaborazione "in parallelo", mentre per altre opere (le varie versioni della *Danae*, ad esempio, o della *Deposizione di Cristo nel sepolcro*) gli studi condotti avevano attestato l'impiego di cartoni o di quadrettature per riportare il disegno: tutti dati che indicano la varietà di metodi di una grande bottega, applicabili a scelta a seconda dei soggetti, delle loro dimensioni e delle necessarie riscalature in funzione del nuovo formato.

I.B
Lo studio dei pigmenti mediante tecniche spettroscopiche: analisi e documenti a confronto

Per metodologie analitiche di tipo spettroscopico si intendono le analisi basate sulla raccolta di radiazione in diverse lunghezze d'onda proveniente dal campione, tali da restituire dei grafici (spettri) indicativi dei fenomeni fisici e chimici occorsi nel materiale. L'interpretazione di tali spettri permette di riconoscere alcuni dei materiali presenti nel campione, a seconda della metodologia impiegata e del tipo di campione in esame.
Il materiale stesso è in genere sollecitato (eccitato) con radiazioni di lunghezza d'onda opportuna.
La messa a punto di metodologie nuove nel corso dell'ultimo secolo, e l'evoluzione delle stesse, non permette di trattare qui ampliamente delle tecniche diagnostiche oggi disponibili neppure per le sole analisi non invasive, per le quali si rimanda a testi specialistici, ma suggerisce, in linea con l'obiettivo di questo studio – una elencazione di quelle più adatte all'esame non invasivo di opere policrome[1]. Tra queste ultime, le più note e diffuse sono:
- spettroscopia di fluorescenza dei raggi X (XRF);
- spettrometria di riflettanza nel visibile, UV e vicino IR (UV-vis-NIR RS), a seconda della strumentazione adoperata;
- colorimetria;
- spettrometria Raman;
- spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), adoperata in riflessione.

Ci limitiamo qui a trattare più diffusamente la spettrometria in riflettanza (RS) – che consente nel nostro caso anche accurate misure colorimetriche – e la fluorescenza dei raggi X (XRF), in quanto da noi più diffusamente impiegate, anche nei casi di studio che seguono[2].

1. Spettrometria in riflettanza

La spettrofotometria, o spettrometria in/di riflettanza, è una metodologia di analisi di tipo puntuale che consente di ottenere un grafico (curva o firma spettrale) che indica l'andamento del fattore di riflettanza spettrale della superficie di un corpo in funzione delle lunghezze d'onda della radiazione impiegata, nel nostro caso la componente visibile della radiazione elettromagnetica (spettrometria in riflettanza visibile). Per riflettanza, riflettanza diffusa, si intende il rapporto tra energia della radiazione riflessa dalla superficie esaminata ed energia incidente. Essendo la firma spettrale caratteristica del pigmento considerato, la spettrofotometria rappresenta una tecnica fondamentale per il riconoscimento dei pigmenti dello strato superficiale, sia organici che inorganici. I valori di riflettanza sono ottenuti con uno spettrofotometro misurando per ogni lunghezza d'onda la quantità di radiazione riflessa in maniera diffusa dalla sua superficie e vengono riferiti a uno standard bianco. In questo modo un campione (ideale) completamente e uniformemente bianco fornisce una riflettanza del 100% mentre uno nero dello 0% [3]. Pigmenti colorati presentano massimi, minimi, flessi e altre caratteristiche distintive del grafico di riflettanza in posizioni relativamente fisse[4]. Nell'interpretazione dei dati, ossia delle curve spettrali, alcuni fattori vanno tenuti in conto, tra cui: la difficoltà di riconoscimento di alcuni tipi di

[1] Per approfondimenti e rimandi bibliografici: G. Poldi, G. C.F. Villa, *Dalla conservazione alla storia dell'arte. Riflettografia e analisi non invasive per lo studio dei dipinti*, Pisa 2006, pp. 241-315.
[2] Su queste due metodologie analitiche e il loro uso integrato, in un'ottica scientifica, G. Poldi, *Messa a punto di un metodo non invasivo applicabile* in situ *per riconoscere i pigmenti e la loro successione nello strato pittorico*, tesi di dottorato, Università degli Studi di Firenze, a.a. 2005-2006.
[3] G. Körtum, *Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Application*, New York 1969.
[4] M. Bacci, *UV-VIS-NIR, FT-IR, and FORS Spectroscopies*, in *Modern analytical methods in Art and Archaeology*, a cura di E. Ciliberto, G. Spoto, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto 2000, pp. 321-360.

pigmenti, come i verdi a base di rame, la cui firma spettrale è assai simile, o i gialli e alcuni rossi, specie in caso di mescolanze; l'incidenza sui valori di riflettanza delle vernici sporche e ingiallite, che concorrono a spostare verso il giallo i massimi di riflettanza, rendendo talora complicato il confronto dei grafici con le banche dati di riferimento; la scarsa riflettanza dei pigmenti adoperati puri, quindi in genere assai scuri e poco riflettenti; il comportamento relativamente differente del medium invecchiato (tempera, olio) e del supporto (muro, tavola o tela).

1.1. Cenni storici e applicativi

Per quanto la spettrofotometria fosse già nota da anni, è solo dal 1938 che data il primo importante saggio dedicato allo studio dei pigmenti mediante tale tecnica, pubblicato da Norman F. Barnes[5], volto in particolare a una caratterizzazione del colore di pigmenti puri in polvere. Quindi, per un'applicazione non distruttiva della tecnica, si deve attendere fino agli anni Ottanta, in concomitanza con la disponibilità di fibre ottiche.
Gli strumenti più vecchi, muniti di monocromatore, realizzavano la monocomatizzazione della radiazione in uscita dalla sorgente, indirizzando quindi verso il campione un fascio monocromatico, mentre quelli dispersivi, più recenti, si basano su una separazione della radiazione a seconda della lunghezza d'onda (dispersione) davanti al rivelatore, in modo da ridurre considerevolmente sia tempi di misura che la perdita d'intensità della radiazione. Con questi ultimi si sono realizzati strumenti portatili e con ingombri limitatissimi, addirittura tascabili.
Solo dagli anni Ottanta e Novanta si è reso possibile l'impiego della spettroscopia in riflettanza come tecnica non invasiva per l'analisi di opere *in situ*, grazie all'impiego di sistemi dotati di fibre ottiche (FORS)[6], non solo adoperati per studi sul colore e i pigmenti, ma anche per misure di umidità su affreschi[7]. Altri spettrometri, compatti e maneggevoli, sviluppati dall'industria come colorimetri, e quindi operanti nel solo visibile, consentono l'impiego portatile pur senza essere dotati di fibra ottica[8].
In campo archeometrico la tecnica ha riscontrato nell'ultimo lustro una relativamente ampia diffusione a vari istituti di ricerca italiani[9].
Se in ambito conservativo la vis-RS, che permette di misurare il colore (con misure quantitative e certificate) di un'opera, è utile per valutare successivi puliture e restauri, per ottenere una immagine e riproduzione fedele dell'opera, per valutare le condizioni di illuminazione ottimali cui esporla e per lo studio delle alterazioni di pigmenti e vernici, in ambito conservativo e storico-artistico tale tecnica consente il fondamentale riconoscimento di molti pigmenti adoperati nello strato superficiale e lo studio delle miscele ottimali atte a realizzare interventi mimetici nel restauro[10].
La spettrometria in riflettanza permette quindi di studiare la superficie – anche in termini di lucentezza e opacità – di molteplici oggetti, come dipinti su ogni tipo di supporto (tavola, tela, muro, pietra, metallo), disegni, miniature, libri e documenti, ceramiche, sculture (non necessariamente policrome), metalli, vetri e tessere musive.

---

[5] N.F. Barnes, *A spectrophotometric study of artists' pigments*, "Technical Studies in the Field of the Fine Arts", 1, 1938, pp. 120-138.
[6] M. Picollo, M. Bacci, A. Casini, F. Lotti, S. Porcinai, B. Radicati, L. Stefani, *Fiber optics reflectance spectroscopy: a non-destructive technique for the analysis of works of art*, in *Optical sensors and microsystems: new concepts, materials, technologies*, a cura di S. Martellucci, A.N. Chester, A.G. Mignani, New York 2000, pp. 259-267.
[7] C. Bui, M. Milazzo, *L'impiego della spettrofotometria nell'infrarosso vicino per la determinazione della concentrazione d'acqua in tracce*, in *Atti della II Conferenza internazionale sulle prove non distruttive, metodi microanalitici e indagini ambientali per lo studio e la conservazione delle opere d'arte, Perugia 17-20 aprile 1988*, Perugia 1988, 5.1-5.26.
[8] A. Galli, G. Poldi, M. Martini, C. Montanari, E. Sibilia, *Study of blue colour in ancient mosaic tesserae by means of luminescence and reflectance measurements*, "Applied Physics A : Materials Science & Processing", 83, 2006, pp. 675-679.
[9] Purtroppo con esiti variabili: non sempre infatti l'interpretazione degli spettri è di qualità adeguata, anche in dipendenza dalle strumentazioni adoperate, e la sua utilità risulta sovente sottostimata.
[10] R.S. Berns, J. Krueger, M. Swicklik, *Multiple pigment selection for inpainting using visible reflectance spectrometry*, "Studies in Conservation", 47, 2002, pp. 46-61.

Tra i vantaggi della vis-RS è annoveriamo la possibilità di riconoscere lacche e rossi organici sia moderni che antichi[11], nonché l'indaco. La possibilità di riconoscere pigmenti moderni, in uso dall'Ottocento o dal Novecento[12], permette anche di individuare interventi di restauro eseguiti con tali materiali.
Ambito di applicazione di grande interesse è lo studio di coloranti organici nei tessuti[13].
L'uso di questa metodologia integrato con altre, pure non invasive, come l'XRF, non solo risolve alcuni limiti propri di questa tecnica ma consente in opportuni semplici casi attendibili ricostruzioni stratigrafiche[14].

Una modo recentemente sviluppato per ottenere analisi in riflettanza è quello che ricorre a misure telemetriche (telefotometria), fornendo una sequenza di immagini di un dipinto in esame riprese in diverse bande spettrali (analisi multispettrali o iperspettrali). Ci si avvale in tal caso di una telecamera o fotocamera che inquadra la superficie in esame attraverso una successione di filtri ottici a banda passante di larghezza opportuna[15]. Predisponendo di appropriati standard di riflettanza è possibile, tenendo conto di vari fattori, ottenere il valore di riflettanza specifico di ogni punto dell'area inquadrata per ogni intervallo di lunghezze d'onda filtrato, quindi restituire la firma spettrale di ciascun punto. Il metodo, per il quale recentemente si sono messe in commercio alcune strumentazioni, è di grande interesse, permettendo simultaneamente l'acquisizione di informazioni su tutta la superficie, non solo su una serie di punti campione. Inoltre, consente l'archiviazione digitale dell'immagine dell'opera ripresa a diverse lunghezze d'onda, permettendone una raffinata riproduzione e costituendo una sorta di carta d'identità molto ricca circa le caratteristiche della superficie, particolarmente utile per verificare il successivo degrado o l'esito di particolari interventi conservativi. Limitatamente al riconoscimento dei pigmenti superficiali tuttavia, la larghezza di banda di ciascun filtro non permette, a meno di adoperare filtri passabanda da 10 nm o meno, l'acquisizione di spettri sufficientemente dettagliati da garantire l'identificazione, come avviene con la strumentazione spettrofotometrica che agisce a livello puntuale/locale: a tale scopo l'impiego congiunto di queste due diagnostiche è semmai raccomandabile.
Si rimanda per ulteriori indicazioni circa le analisi multispettrali al capitolo dedicato alle analisi d'immagine su documenti cartacei e pergamenacei.

2. Spettrometria di fluorescenza dei raggi X

L'analisi in fluorescenza dei raggi X in dispersione di energia, comunemente detta EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) o più semplicemente XRF, è una analisi elementare di tipo non invasivo, che permette di identificare gli elementi chimici, in genere di numero atomico superiore all'alluminio, presenti nei materiali analizzati. Nel caso di applicazione *in situ* a dipinti l'analisi XRF dà informazioni fino alla preparazione, permettendo in molti casi di dedurre quali siano i pigmenti impiegati.
*L'*analisi XRF *fornisce uno* spettro di fluorescenza X che rappresenta l'intensità di emissione della fluorescenza X in funzione dell'energia della radiazione stessa. Uno spettro XRF ha un *andamento tipico a*

[11] J. Kirby, *A Spectrophotometric Method for the Identification of Lake Pigment Dyestuffs*, "National Gallery Technical Bulletin", 4, 1977, pp. 35-44.
[12] G. Poldi, *Ricostruire la tavolozza di Pellizza da Volpedo mediante spettrometria in riflettanza*, in *Il colore dei Divisionisti. Tecnica e teoria, analisi e prospettive di ricerca, Atti del convegno internazionale di studi*, a cura di A. Scotti Tosini, atti del convegno (Tortona e Volpedo, 30 settembre-1 ottobre 2005), Volpedo 2007, pp. 113-128.
[13] G. Poldi, *Coloranti in tappeti cinesi. Il ruolo della spettrometria in riflettanza*, in *Intrecci cinesi. Antica arte tessile, XV-XIX secolo*, progetto a cura di M. Tabibnia, T. Marchesi, catalogo della mostra (Milano, Galleria Moshe Tabibnia, 12 ottobre – 10 dicembre 2011), Milano 2011, pp. 82-99.
[14] L. Bonizzoni, S. Caglio, A. Galli, G. Poldi, *A non invasive method to detect stratigraphy, thicknesses and pigment concentration of pictorial multilayers based on EDXRF and vis-RS: in situ applications*, "Applied Physics A: Materials Science & Processing", 92 (1), 2008, pp. 203-210.
[15] A. Casini, F. Lotti, M. Picollo, L. Stefani, E. Buzzegoli, *Image spectroscopy mapping technique for non-invasive analysis of paintings*, "Studies in Conservation", 44, 1999, pp. 38-44.

righe, composto da una sequenza di picchi di *varia* intensità collocati in corrispondenza dei valori di energia di emissione X caratteristici degli elementi presenti nel campione che sono, così, individuati. Nel caso di dipinti lo spettro XRF consente, nella maggioranza dei casi, di risalire dagli elementi ai composti chimici dei pigmenti presenti nella zona analizzata e di individuare eventuali interventi di restauro.
La tecnica si basa sugli effetti dell'interazione dei raggi X con la materia. Quando un fascio di raggi X proveniente dal tubo X dello strumento colpisce la zona oggetto dell'analisi, i raggi X possono essere o assorbiti dall'atomo o diffusi attraverso la materia. Il processo nel quale un fotone X (tipicamente di energia compresa tra qualche KeV e qualche decina di KeV) è assorbito dall'atomo con trasferimento di tutta la sua energia a un elettrone delle orbite, ovvero livelli energetici, più interne è detto effetto fotoelettrico. Tale elettrone viene espulso dalla sua orbita lasciando l'atomo in uno stato eccitato, quindi instabile. Il successivo automatico e pressoché immediato processo di diseccitazione, mirante a rendere l'atomo nuovamente stabile, consiste nel rimpiazzo dell'elettrone perduto con uno proveniente da orbite superiori (salto elettronico o transizione elettronica), più esterne, ed è accompagnato dall'emissione di raggi X che vengono detti raggi X di fluorescenza, raccolti in parte dal dispositivo denominato rivelatore, e tradotti in segnale e quindi in spettro dallo strumento. Gli elettroni estratti sfuggono all'atomo e rimangono in genere all'interno del materiale, ricombinandosi eventualmente con gli atomi presenti.
E' fondamentale chiarire che, essendo le transizioni elettroniche coinvolte nel processo quelle relative ai livelli energetici più interni dell'atomo, e implicando nelle diseccitazioni orbitali attigui, l'analisi XRF non interferisce di norma con i legami chimici del materiale analizzato, che riguardano invece i livelli energetici più esterni, e quindi non modifica i composti presenti. Inoltre, la quantità di atomi eccitati nella zona irraggiata – pochi millimetri quadrati per punto di misura – è talmente piccolo rispetto a quelli ivi presenti (meno di una parte per milione) da essere quasi nulla l'incidenza statistica delle eventuali alterazioni.
In questo senso l'analisi XRF è considerata assolutamente non distruttiva e l'EDXRF eseguita senza l'effettuazione di prelievi è ritenuta un'analisi completamente non invasiva.
E' sufficiente un'unica misura della durata dell'ordine di alcune decine di secondi (da 20 a 100 s, a seconda degli strumenti e delle necessità) per ottenere uno spettro ben analizzabile degli elementi presenti in ciascuna zona esaminata.
Il limite principale dell'analisi XRF è dato dalla sovrapposizione di alcune righe di emissione (picchi dello spettro) e dall'impossibilità o difficoltà nel rivelare gli elementi leggeri. Il valore del numero atomico dell'elemento più leggero effettivamente rivelabile dipende da diversi fattori legati alla strumentazione utilizzata. Pertanto alcuni composti organici e i silicati degli stessi elementi leggeri non possono essere direttamente individuati.
Come è ovvio, i risultati sono più affidabili se si associa l'analisi XRF con altri tipi di indagine, che permettano di superare i limiti intrinseci di questa tecnica come, ad esempio, la spettrometria visibile.

L'analisi EDXRF – anche *in situ* – può essere quantitativa, tale cioè da consentire di calcolare le concentrazioni dei vari elementi presenti nella zona di misura, nel caso di superfici sufficientemente lisce per le quali valga la condizione di omogeneità (ossia di densità o concentrazione elementare uniforme) nello spessore interessato al fenomeno di fluorescenza, e sia pertanto applicabile il modello fisico-matematico valido per gli spessori cosiddetti semiinfiniti. E' il caso delle parti lisce di leghe metalliche prive di patine di corrosione o incrostazione e in genere di ceramiche, terrecotte, vetri di spessore non inferiore a un paio di millimetri.
L'analisi EDXRF *in situ* di policromie deve invece essere considerata qualitativa, a motivo della disomogeneità di spessore della pennellata, mentre uno studio quantitativo è ad esempio possibile relativamente a inserti metallici quali quelli in pastiglia (e non troppo sottili come la foglia d'oro), presenti in affreschi e molto raramente in dipinti. Il modo probabilmente più utile di presentare gli

2.1 Cenni storici e applicativi

I raggi X vengono scoperti nel 1895 da Wilhelm Conrad Röntgen, notando come alcuni cristalli di platinocianuro di bario posti nei pressi di un tubo a scarica, pur avvolto entro una carta nera, diventavano luminescenti nel momento della scarica elettrica. Nel 1908 Barkla e Sadler notano che la radiazione X emessa da un anodo (*target*) è caratteristica del materiale del *target* stesso, e nel 1913 Moseley mostra che le lunghezze d'onda delle righe X del fascio sono proprie dell'elemento con cui il *target* è fatto, e dipendenti dal suo numero atomico. Precisate negli anni seguenti le proprietà dei raggi X[16], è soprattutto a partire dal 1932 che Hevesy[17], Coster e altri investigano nel dettaglio le possibilità che la spettroscopia X offre come analisi elementare qualitativa e quantitativa. Riscoperta negli anni Quaranta, la metodologia si rinnova negli anni Sessanta grazie all'impiego di spettrometri multicanale, che consentono l'esame di più elementi chimici simultaneamente. E' però solo nell'ultimo quarto del secolo che l'XRF diventa una delle analisi di laboratorio di routine, anche a motivo dell'avvento del rivelatore silicio-litio, Si(Li), capace di elevate risoluzioni e adoperato in modo che lo spettro dell'ampiezza del segnale elettrico sia proporzionale a quello della radiazione X raccolta.
I primi esempi di impiego delle analisi EDXRF in campo archeometrico risalgono agli anni Settanta – antesignano fu il congresso di Roma all'Accademia dei Lincei nel 1973[18] – su leghe metalliche (monete, oreficerie, …) e quindi anche su policromie, tanto che alcuni musei dagli anni Ottanta si dotano di strumentazioni XRF, soprattutto dedicate alle analisi sull'archeologico. Le analisi su dipinti prevedono in origine l'impiego di sorgenti radioattive invece dei tubi X[19].
L'introduzione dei rivelatori a stato solido insieme alla miniaturizzazione dell'elettronica e quindi l'introduzione del personal computer rendono possibile, soprattutto a partire dagli anni '90, una notevole riduzione degli ingombri (tanto che uno spettrometro XRF per permettere lo studio del suolo è montato sul modulo che atterra sul pianeta Marte) e la costruzione di strumenti portatili, addirittura quasi tascabili (nel 2000). In diretta connessione con lo sviluppo di tali rivelatori, si è avuto pure un grande impulso nel campo delle misure di ionizzazione atomica (fenomeno che precede sempre l'emissione X) per bombardamento con protoni, particelle alfa o più raramente ioni di atomi più pesanti (PIXE). Si sviluppano in parallelo anche le tecniche in riflessione totale (TXRF) e quelle che impiegano la radiazione di sincrotrone (SSXRF)[20].
Particolari miglioramenti alla tecnica EDXRF tradizionale vengono introdotti mediante l'impiego di anodi secondari, che permettono l'eccitazione monocromatica a energie fissate, e mediante l'uso di capillare (sottile collimatore di forma cilindrica), che consente un'alta collimazione del fascio e la selezione di aree di misura assai piccole, fino a 10 micron di diametro.
Lo sviluppo di rivelatori di tipo *Semiconductor Drift Detectors* (SDD) ha recentemente permesso la costruzione di strumenti portatili con che consentono prestazioni, sia in termini di efficienze di conteggio che di risoluzione, assai elevate[21].

Nel campo dei beni culturali la tecnica EDXRF è una delle tecniche analitiche più usate, dal momento che consente analisi strettamente non distruttive, di semplice e rapida esecuzione (di norma misure di un centinaio di secondi, o meno, consentono di ottenere spettri sufficientemente rappresentativi) e

---

[16] C.G. Barkla, *Bakerian Lecture: On X-Rays and the Theory of Radiation*, "Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character", 217, 1918, pp. 315-360.
[17] G. von Hevesy, *Chemical Analysis by X Rays and Applications*, New York 1932, pp. 278-279.
[18] *Applicazione dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte*, *Atti del congresso internazionale, Roma-Venezia 24-29 maggio 1973*, Roma 1976.
[19] A. Gallone, M. Milazzo, *Analisi fisiche eseguite sulla tavola "Sposalizio della Vergine". Risultati ottenuti con le misure di fluorescenza X*, in *Lo Sposalizio della Vergine di Raffaello*, a cura di C. Bertelli, P.L. De Vecchi, A. Gallone, M. Milazzo, Treviglio 1983, pp. 52-61.
[20] R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry. Methods and Techniques*, New York-Basel-Hong Kong 1993; R. Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry. Second Edition*, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto 1999.
[21] A. Castoldi, C. Fiorini, C. Guazzoni, A. Longoni, L. Strüder, *Semiconductor Drift Detectors: Applications and New Devices*, "X-Ray Spectrometry", 28, 1999, pp. 312-316.

l'impiego di apparecchi portatili[22]. Nell'analisi di opere d'arte si ottengono informazioni riguardanti la composizione elementare superficiale: particolarmente studiati sono i pigmenti[23] e anche le parti metalliche (aureole, etc.) di dipinti e pergamene[24], le leghe metalliche in genere[25] e, ai fini della conservazione e del restauro, la tecnica può consentire il riconoscimento di materiali non originali o di alcune sostanze inquinanti[26]
Un metodo recentemente proposto, mostra come sia possibile ricavare mediante EDXRF *in situ* lo spessore (con margine d'errore non sempre adeguato) degli strati policromi in stesure mono e bi-strato, a patto di riconoscerne gli elementi caratteristici[27]. In maniera più raffinata, è possibile eseguire in laboratorio vere e proprie scansioni stratigrafiche elementari non invasive, quindi senza ricorrere a prelievi, sfruttando opportuni sistemi XRF confocali dotati di capillari[28].
Interessanti applicazioni dell'EDXRF anche su opere pittoriche di piccolo formato si hanno nel *mapping* eseguito con strumentazione micro-XRF da laboratorio, che permette la visualizzazione – anche con colori diversi – della distribuzione degli elementi chimici individuati in una superficie, sia su prelievi sia su oggetti di piccole dimensioni.

3. Sulle analisi integrate

Per analisi integrate si intende l'impiego congiunto, sul medesimo manufatto, di più metodologie diagnostiche di diverso tipo. In ambito non invasivo si tratta di spettroscopie operanti in varie regioni dello spettro elettromagnetico e di analisi d'immagine, di solito.
L'uso complementare, per dir così, di più diagnostiche è fondamentale per trarre il maggior numero di informazioni utili con maggiore affidabilità, venendo il risultato di una analisi confermato (o meno) da quello dell'altra.
Ormai numerosi sono i lavori in cui vengono adoperate più tecniche analitiche, soprattutto in ambito non invasivo, dove i riconoscimenti dei materiali nella zona in esame, ad esempio, sono più complessi rispetto ai prelievi in quanto condizionati da diversi fattori.
Nei casi di studio che seguono le analisi effettuate sono di tipo XRF e vis-RS, svolte in generale sugli stessi punti di misura, così da poter riconoscere molti pigmenti e metalli presenti, anche in strati sottostanti (XRF), e pure alcuni pigmenti costituiti di elementi leggeri (vis-RS) come indaco, lacche e lapislazzuli, ad esempio, ma anche problemi di degrado come quelli che interessano il blu di smalto. Nel

---

[22] *Special Millenium Issue on Cultural Heritage*, "X-Ray Spectrometry", 29, 2000, e in particolare: M. Mantler, M. Schreiner, *X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology*, "X-Ray Spectrometry", 29, 2000, pp. 1-17. L. Moens, A. Von Bohlen, P. Vandenabeele, *X-Ray Fluorescence*, in *Modern analytical methods in Art and Archaeology*, a cura di E. Ciliberto, G. Spoto, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto 2000, pp. 55-77.
[23] C. Seccaroni, P. Moioli, *Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Firenze 2002.
[24] Ad esempio: R. Cesareo, *Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescoes in the Chapel of the Scrovegni in Padua*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 211, 2003, pp. 133-137.
[25] M. Milazzo, *Quantitative XRF analysis in archaeometric applications*, in *Physics Methods in Archaeometry. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna 17-23 June 2003*, a cura di M. Martini, M. Milazzo, M. Piacentini, Amsterdam 2004, pp. 227-249. Per un esempio applicativo: L. Bonizzoni, A. Galli, G. Poldi, *In situ EDXRF analyses on Renaissance plaquettes and indoor bronzes, patina problems and provenance clues*, "X-Ray Spectrometry", 37, 2008, pp. 388-394.
[26] Ad esempio, per lo studio di inquinanti in opere murali: G. Buccolieri, A. Castellano, R. Cesareo, M. Marabelli, *A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulphur and chlorine in frescoes and stone monuments*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 155 (3), 1999, pp. 326-330.
[27] L. Bonizzoni, S. Caglio, A. Galli, G. Poldi, *A non invasive method to detect stratigraphy, thicknesses and pigment concentration of pictorial multilayers based on EDXRF and vis-RS: in situ applications*, "Applied Physics A: Materials Science & Processing", 92, 1, 2008, pp. 203-210.
[28] Ž. Šmit, K. Janssens, K. Proost, I. Langus, *Confocal μ-XRF depth analysis of paint layers*, in "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 219-220, 2004, pp. 35-40.

caso di stesure semplici (bistrato) come quelle quattrocentesche l'impiego di queste due metodologie analitiche permette la ricostruzione stratigrafica con buona approssimazione[29].

I tre casi studio che presentiamo sono relativi alla possibilità di verificare la concordanza tra fonti documentarie – lettere, libri contabili, note d'acquisto, etc. – e materiali realmente individuati nelle opere tramite analisi non invasive in un pittore del Cinquecento, Lorenzo Lotto, e in due pittori del Settecento, Vittore Ghislandi detto Fra' Galgario e Giovanbattista Tiepolo.

[29] G. Poldi, L. Bonizzoni, N. Ludwig, M. Milazzo, *Stratigrafie senza prelievi mediante XRF e spettrometria in riflettanza*, in *Atti del III Congresso Nazionale di Archeometria*, atti del convegno (Bressanone, febbraio 2004), Bologna 2005, pp. 289-302.

I.B CASI STUDIO

B1.
Il"Libro di spese diverse" di Lotto e i materiali della sua pittura

La pittura di Lorenzo Lotto è sostenuta da una capacità tecnica eccezionale, che forse si mostra compiutamente, nelle sue caratteristiche più personali, dalle opere bergamasche degli anni Venti del Cinquecento, che seguono il decennio di sperimentazioni 1505-1515 in cui si definiscono le scelte principali, che indirizzeranno l'operatività di tutto il corso della carriera. Scelte che accompagneranno la straordinaria felicità d'invenzione a livello iconografico con la qualità del disegno, del modellato e del colore. Quanto a quest'ultimo, Lotto è capace come pochi altri di ottenere luminosità per così dire interne alle campiture, con magistrali dosaggi di luci, di ombre, e un impiego affascinante e spregiudicato dei colori secondari (verde-arancio e viola-arancio, in specie), dei complementari, del tono su tono, con accordi talora "violenti, impensati, nuovissimi"[1].
E' quindi intesa a precisare le caratteristiche del metodo operativo lottesco l'ampia ricognizione – coi metodi delle moderne tecniche diagnostiche, specie non invasive[2] – intrapresa per l'occasione della mostra tenutasi nella primavera scorsa alle Scuderie del Quirinale di Roma[3], che si aggiunge a quelle eseguite negli ultimi tre decenni su alcune opere del maestro[4], e di cui qui si offre un percorso nell'ambito dei pigmenti[5].
La tavolozza degli ultimi anni di Lorenzo Lotto è descritta, almeno in parte[6], nel *Libro di spese diverse.* Vi troviamo "azuri ultramarinj" o "lapis lazuli" (lapislazzuli, il pigmento più costoso e di frequente citato), "azuro grosso de Alemania" o "azuro todesco" (azzurrite), "azuro biadetto" (azzurro chiaro, forse da oltremare o azzurrite ricchi di impurezze – come le cosiddette ceneri d'oltremare – poco raffinati), solo una volta vengono ricordati l'"endego" (indaco[7]) e lo "smalto" (blu di smalto, probabilmente, ma in relazione alla decorazione di una cornice); per i verdi "verderame" (acetato di rame, due volte nel tipo "purgato", ossia in genere stemperato nell'aceto) e una sola volta i "verdi azuri" (malachite?); per i gialli si citano tre tipi di giallorino (si veda oltre); per i neri "nero de fumo" e "terra nera"; per i rossi "cinaprio" (cinabro), "minio" (ossido di piombo di colore arancio), "lacha de grana" (in genere indica il

[1] P. Zampetti, *Introduzione*, in *Lorenzo Lotto. Il "Libro di spese diverse",* Firenze 1969, p. LV.
[2] Questo contributo si avvale di una campagna diagnostica – su oltre trenta opere di Lotto conservate nelle Marche, in Lombardia e in Veneto – progettata ed eseguita da Giovanni Villa (per fotografie e riflettografie) e da chi scrive (per le spettroscopie e parte delle analisi per immagine), come Centro Arti Visive (CAV) dell'Università degli Studi di Bergamo. Le analisi si sono svolte in situ con strumentazioni portatili, impiegando in quelle spettroscopiche di cui si dà qui conto: per la spettroscopia in fluorescenza X caratteristica (EDXRF) lo spettrometro Tracer Turbo SD della ditta Bruker, con tubo X munito di *target* di argento, tensione del tubo 40 kV, corrente 22μA, rivelatore SDD; per la spettrometria in riflettanza diffusa nel visibile (vis-RS) uno spettrofotometro Minolta CM 2600d, con *range* spettrale 360-740 nm e passo di campionamento spettrale 10 nm. Per due opere in restauro è stato possibile eseguire anche misure di spettroscopia infrarossa (FTIR) in riflessione, grazie alla disponibilità di Diego Sali (Bruker Optics). Lo spettrometro XRF impiegato è messo a disposizione dalla ditta Bruker nell'ambito di una collaborazione di ricerca con l'Università di Bergamo, per cui sono grato a Pierangelo Morini, Alexander Seyfarth e Mirko Gianesella. Su alcune opere è stato concesso di eseguire microprelievi, studiati da Maria Letizia Amadori e dal suo gruppo di ricerca, presso l'Università degli Studi di Urbino. Si ringraziano i responsabili e il personale dei musei che hanno acconsentito di collaborare al progetto, i funzionari delle Soprintendenze coinvolti, i colleghi, e in particolare, per gli stimoli e gli utili confronti, Maria Letizia Amadori, Barbara Berrie, Ilaria Bonaduce, Maria Perla Colombini, Eugenia De Beni, Minerva Maggi, Angelo Piazzoli, Alberto Sangalli, Antonio Zaccaria.
[3] *Lorenzo Lotto*, a cura di G.C.F. Villa, catalogo della mostra (Roma, Scuderie del Quirinale, 2 marzo-12 giugno 2011), Cinisello Balsamo 2011.
[4] Un contributo complessivo tuttora fondamentale sulla tecnica di Lotto, ancorché basato su un limitato numero di analisi, è P. Bensi, *"Per l'arte": materiali e procedimenti pittorici nell'opera di Lorenzo Lotto*, "Studi di Storia delle Arti", Università di Genova, Istituto di Storia dell'Arte, 5, 1983-1985 (ma 1986), pp. 63-111.
[5] Per le opere marchigiane studiate nel progetto, si rimanda ai risultati pubblicati con maggiore completezza nelle schede tecniche in *Lotto nelle Marche*, a cura di V. Garibaldi e G.C.F. Villa, con il coordinamento scientifico di M. Paraventi, Cinisello Balsamo 2011; per le opere venete e lombarde, ai corrispondenti volumi in corso di pubblicazione.
[6] L'acquisto di materiali è davvero dettagliato solo dal 1540 al 1545, entro un'apposita rubrica "per l'arte".
[7] Le spese di "endego" sono registrate accanto a quelle per carta, rendendo probabile l'indaco non sia funzionale alla pittura ma alla preparazione azzurra di fogli da disegno. Su carta preparata azzurra appariva, nella prima versione (e ora un poco traspare), il foglio dipinto nella mano della *Gentildonna nelle vesti di Lucrezia* di Londra.

kermes) e "lacca de Firenza" (tipo di lacca rossa[8]); "biacca". Vari sono i pigmenti non registrati nel libro – forse inclusi nelle generiche voci "collori de più sorte" o "colori diversi in più fiate" – ma individuati sui dipinti, come le terre e ocre gialle, rosse e brune[9], orpimento e realgar, lacca di robbia.
Le lacche rosse si elaboravano a partire dalle cimature di panno tinte del colorante in questione, facendolo precipitare su grani di inerte, in genere allume[10]. L'impiego della spettrometria in riflettanza, senza ricorso a prelievi, ha permesso di riconoscere almeno due principali classi di coloranti rossi presenti nei dipinti studiati[11]: carminio e robbia.
Il carminio era ottenuto da insetti coccidi, in particolare dal kermes (*Kermes vermilio* Planch.) e dalla cocciniglia del Vecchio Mondo (genere *Porphyrophora*), allevati anche in Europa, almeno fino all'avvento della cocciniglia americana. Quest'ultima, ottenuta dagli insetti *Dactylopius coccus* (O. Costa, 1835; ovvero *Coccus cacti*), che crescono su cactus del genere *Opuntia* come il fico d'India, venne importata come colorante in Europa (Spagna) già dal 1523, ed era correntemente impiegata per tingere in Italia almeno dal 1550, e di conseguenza anche per dipingere, opportunamente precipitata[12]. I termini grana e lacca fiorentina adoperati da Lotto, in genere riferiti per tradizione al kermes, possono oscillare quanto meno entro l'ambito delle lacche carminio, e non è detto che il prodotto di cui il pittore disponeva fosse sempre, a parità di nome, il medesimo[13]. Talora infatti si usava produrre lacche da più coloranti rossi diversi insieme.
La lacca di robbia, di origine vegetale e quindi meno cara, estratta dalle radici della robbia dei tintori (*Rubia tinctorum* L.), viene già dal XIV secolo prodotta nei dintorni di Venezia, ed è nella pittura italiana assai più rara rispetto al kermes, tanto che si riscontra in opere veneziane sostanzialmente dai primi del XVI secolo.
L'impiego dell'una o dell'altra lacca dipende dalla cromia cercata, come dimostra in modo paradigmatico il polittico di Ponteranica: la robbia è disponibile, all'evidenza, in tonalità chiare e brillanti, di tono ciclamino – in cui è trascurabile la minima aggiunta di vermiglione, nelle ombre – come si legge qui, grazie alle analisi spettroscopiche (**figg. 5-6**) – nella veste dell'angelo annunciante[14] (**fig. 1**) e nella coperta del libro di Pietro (**fig. 3**). Una consistente base di cinabro a tale lacca d'origine vegetale è data invece nella veste di Maria (**fig. 2**), a conferirle la forte luminosità delle luci. Il carminio è impiegato (insieme a pigmento nero) per le tende alle spalle dei santi Pietro e Paolo e (con leggeri contributi di cinabro) per il manto del Battista (**fig. 4**). Carminio mescolato ad azzurrite dà pure il tono grigio dell'ombra delle ali angeliche (**fig. 1**). Come anche si vede nel sangue del Redentore, questa lacca carminio ha un tono piuttosto scuro, tendente al bordeaux, che rende ragione della necessità di affiancarvi un colorante più chiaro, qual è in tal caso la robbia. Questa lacca vegetale è anche adoperata,

[8] Il nome è spesso sinonimo di lacca di grana; in alcune fonti è però riferita a lacca di legno del Brasile o verzino.
[9] In poche opere, si rilevano ocre ricche di zinco.
[10] E' difficile che il pittore abbia in proprio realizzato alcuni tipi di lacche, e probabilmente l'acquisto di "lume de rocha" (allume di rocca) va riferito ad altro uso.
[11] Indichiamo con "carminio" una lacca di origine animale con bande d'assorbimento a 520-530 e 560-570 nm circa nello spettro di riflettanza; allo stato attuale delle ricerche, può trattarsi sia di kermes sia di cocciniglia. La robbia è invece ben determinata per le bande a 510 e 550 nm circa. Di norma differenziabili da questi sono gli spettri del cosiddetto legno del Brasile e della lacca indiana. Sul riconoscimento in vis-RS dei coloranti G. Poldi, *Analisi scientifiche su tappeti e altri tessili: note introduttive e prospettive di ricerca*, in *Crivelli e l'arte tessile*, a cura di M. Tabibnia, T. Marchesi, E. Piccoli, Milano 2010, pp. 155-179, in specifico pp. 161-162.
[12] D. Cardon, *Le monde des teintures naturelles*, Parigi 2003, pp. 469-475 e 491-492. Impiega cocciniglia americana con ogni probabilità Paolo Veronese in opere degli anni settanta (J. Kirby, R. White, *The Identification of Red Lake Pigment Dyestuff and a Discussion of their Use*, "National Gallery Technical Bulletin",17, 1996, pp. 56-80, in particolare p. 71).
[13] Si tratta probabilmente delle stesse lacche che andranno sotto i nomi di "carmin" (e varianti), "lacha di grana Fiorentina", "carmino perfecto de Florencia" nella più tarda corrispondenza conservata presso l'Archivio Generale di Simancas tra Tiziano e il suo *entourage* e la corte di Spagna (1570-77), per cui si vedano M. Mancini, *I colori della bottega. Sui commerci di Tiziano e Orazio Vecellio con la corte di Spagna*, "Venezia Cinquecento", 11, VI-1996, pp. 163-179, e L. Rico, *Pigmenti del XVI secolo tra Venezia e la Spagna. Tiziano, l'Escorial e il commercio con Venezia*, "Kermes", 37, 2000, pp. 58-71.
[14] A quest'angelo si riferisce il testo citato in apertura.

fatto raro[15], negli incarnati, stemperata nella matrice di biacca con variabili aggiunte di ossidi di ferro e cinabro, a seconda della carnagione voluta e del chiaroscuro.
Con sapienza, l'angelo è fatto stagliare su un fondo nero, costituito da nero organico mescolato a pigmento rameico, come sovente accadeva; così che anche il giallorino e la biacca della luce della colomba dello Spirito possano emergere, pur nel limitato riquadro, con immediata evidenza.
L'impiego delle due lacche citate è assai diffuso in Lotto: se nella pala di Asolo, a motivo della gamma cromatica ridotta, compare solo una lacca, di tipo carminio, nella veste della Madonna, nella pala per San Domenico a Recanati usa entrambe, come prima a Treviso e in molte opere successive.
E Lotto sfrutta, fatto inconsueto, anche diverse qualità di lacca in stesure successive, per ottenere effetti specifici, come già si vede nelle opere giovanili e fino alla tarda maturità. Ad esempio, nella *Santa Caterina di Alessandria* di Washington (1522) robbia e carminio sono impiegati in più mani (sei, addirittura), su una base di vermiglione e biacca; in questo caso è dimostrato nelle pennellate di lacca l'impiego di silice – contenuta nelle sabbie ricche in quarzite come quella del Ticino, usata nelle industrie vetrarie – presumibilmente con la funzione di dare corpo al pigmento[16].
In altri casi, come a Ponteranica, si riscontra in XRF nelle stesure contenenti lacche una relativa abbondanza di manganese, talora in associazione con incrementi di potassio e non in correlazione con il ferro, indice della probabile presenza di vetro macinato adoperato per render più corpose le lacche[17].
Inoltre, più lacche potevano essere mescolate insieme, come nell'ombra della veste rossa della donna nel *Ritratto di Giovanni della Volta e la sua famiglia* (1547 circa), a Londra, dove un impiego di lacca di kermes insieme a tracce di cocciniglia (non meglio identificata), su base di biacca e lacca rossa, è verificato mediante microanalisi[18].
Come accade per le lacche, anche le stesure verdi vengono di frequente date a smalto, quasi in velatura traslucida, e sono sovente le più complesse nella successione stratigrafica, inframmezzate da strati chiari, anche gialli, e verde scuro. Sono a base di verdi rameici – quasi sempre verderame[19] – in genere mescolato a giallorino e/o biacca, ma talora anche a terre e cinabro, o oltremare, come nella pala di Asolo, in modo da garantire al paesaggio più ampie gamme tonali, come più tardi farà anche Tiziano e come – con simili espedienti – facevano Giorgione e, dal XVI secolo, Giovanni Bellini. Rara la mescolanza di azzurrite con giallo per ottenere il verde, che riscontriamo per *variatio* dove la tavolozza è assai ricca, come nella pala di Monte San Giusto, o talora nella vegetazione, come nell'albero dell'*Annunciazione* di Recanati.
Vastissima è in Lotto la gamma di gialli: dall'ocra al giallo chiaro, al giallo acido, al giallo-verde, all'arancio, grazie ad abili mescolanze ma anche all'impiego di pigmenti gialli inusuali.
Accanto al tipico giallorino (giallo di piombo e stagno di tipo I) sappiamo infatti che Lotto impiega giallo di piombo e antimonio, pigmento di sintesi in matrice vetrosa[20], in limitati casi, almeno a partire

[15] Tra i pochi esempi a noi noti l'impiego di robbia negli incarnati in alcuni dipinti luineschi.
[16] B.H. Berrie e L.C. Matthew, *Material Innovation and Artistic Invention: New Materials and New Colors in Renaissance Venetian Paintings*, in *Scientific Examination of Art. Modern Techniques in Conservation and Analysis*, atti del convegno (Washington, National Academy of Sciences, 19-21 marzo 2003), Washington 2005, pp. 12-26.
[17] O forse adoperato per velocizzare l'essiccazione e poter dare più mani di lacca senza lavorare su strati troppo bagnati, evitando di interferire con le stesure già messe. Impieghi simili si registrano in Italia almeno dalla metà del XV secolo. Si veda: M. Spring, *Perugino's painting materials: analysis and context within sixteenth-century easel painting*, in *The painting technique of Pietro Vannucci called 'Il Perugino'*, a cura di B.G. Brunetti, C. Seccaroni, A. Sgamellotti, atti del convegno (Perugia, Galleria Nazionale dell'Umbria, 14-15 aprile 2003), Firenze 2004, pp. 21-28.
[18] J. Kirby, R. White, *The Identification of Red Lake Pigment Dyestuff*, cit., pp. 56-80.
[19] La malachite sembra pochissimo usata da Lotto, sporadicamente rinvenuta in alcune campiture dei paesaggi nelle opere del primo decennio (pala di Asolo) e nel *San Nicola in gloria* (1527-29) della Chiesa del Carmine di Venezia, che ha un'imprimitura grigia – L. Lazzarini, *Il colore nei pittori veneziani tra il 1480 e il 1580*, "Bollettino d'Arte", Supplemento 5 (Studi veneziani, ricerche di archivio e di laboratorio), 1983, pp. 135-141.
[20] Per l'ampia casistica sui gialli artificiali: C. Seccaroni, *Giallorino: Storia dei pigmenti gialli di natura sintetica. Dal "vetrio giallo per patre nostro e ambre" al "giallo di Napoli"*, Roma 2006, in particolare capitoli 3, 7-10.

dalla *Allegoria della Virtù e del Vizio* (1505) di Washington[21], e si tratta in tale caso di un giallo carico, di tono arancio[22].
Che tale pigmento, almeno nei pochi dipinti successivi nei quali lo si è riscontrato con certezza, sia adoperato coscientemente, correttamente identificato dal pittore, è evidente dalla citazione d'acquisto di "zalolin da vasarj", appunto identificabile con giallo di piombo e antimonio, nel *Libro di spese diverse*, nel marzo 1541. Accanto a questo, nel febbraio 1542 cita un "zalo de Fiandra" (un tipo di giallorino) e nell'ottobre del 1542 e del 1551 un "zallolino", tutti dal costo assai diverso, quindi pigmenti e qualità distinti. Dalle varietà di questi due ultimi giallorini di cui dispone, con eventuali aggiunte di parti di verde rameico e nero, Lotto ottiene le tinte giallo acido della Santa Lucia di Jesi e di molte altre opere, che costituiscono una peculiarità cromatica del pittore.
Un "zalolin da vasarj" è impiegato, un decennio prima della registrazione contabile, nella *Crocifissione* di Monte San Giusto, in alcune campiture anche nella variante ternaria di giallo di piombo-stagno-antimonio[23]. In quest'opera, non a caso tra le più ricche cromaticamente della produzione lottesca, registriamo tutte e tre le tipologie di giallo. La differente resa cromatica del giallo di stagno e antimonio rispetto al giallorino tradizionale (di piombo stagno) è facilmente apprezzabile nei fiori: il primo ha infatti un colore più carico, mentre il secondo assai più chiaro, quasi paglierino.
Si sono riscontrati gialli contenenti antimonio anche nella pala di Cingoli (1539) e nel *Ritratto di Giovanni della Volta con moglie e figli*, a Londra, finito nel 1547 (giallo di Napoli), nella pala di Sedrina (1542), nell'Elemosina di Sant'Antonino della Chiesa dei santi Giovanni e Paolo a Venezia (1543) e in un paio di opere lauretane dell'ultimo periodo.
Quando Lotto vuole un giallo-arancio intenso, ricorre però ai solfuri di arsenico (orpimento e realgar), nella stessa *Crocifissione* come in molte altre opere. Sono questi i pigmenti per tradizione veneta destinati ai manti di Pietro e di Giuseppe, velati nelle ombre tipicamente con ocre o con bitume[24], e caricati eventualmente nelle luci con giallorino e negli aranci con cinabro. Le tipiche alterazioni dei solfuri si sommano agli eccessi di antiche puliture, e conseguenti ridipinture brune piuttosto sorde. Di realgar sono, ad esempio, la veste dell'angelo scribano della pala di San Bernardino in Bergamo, probabilmente il drappo alle spalle della Vergine nella pala Martinengo, la veste della Maddalena nella pala di Cingoli, il manto brunastro di Simon Giuda nella cosiddetta pala dell'alabarda. Curiosamente, Lotto smorza sovente il tono arancio dei solfuri mescolandovi ocre brune, o realizzando con queste un fondo cromatico.
Più raro l'impiego del minio, pure arancio, talvolta disperso negli strati pittorici e almeno in un'opera lasciato a vista in una campitura omogenea, ossia nel disco del monogramma eucaristico in cima alla *Deposizione* di Jesi, su cui è apposta in foglia d'oro la scritta "YHS".
Spesso, all'arancio o al giallo carico è accostata una campitura verde.
Quanto Lotto, unendo la propria sensibilità cromatica alle mode dell'epoca, sia in grado di osare, e quanto di trattenersi dal farlo, lo si percepisce bene nel *Ritratto di gentildonna nelle vesti di Lucrezia* (Londra, National Gallery), dal vestito a strisce arancio realgar e verderame intenso alternate: nella prima versione, come indicato dalle analisi[25], lo sfondo ora grigio presentava una tappezzeria a strisce verticali rosse (biacca con lacca rossa e parti di vermiglione) e azzurro-violacee (azzurrite e biacca), e pure la coperta rosata del tavolo (ora con lacca di robbia e biacca) era dipinta a fasce alterne, ma orizzontali.

[21] A. Roy, B. Berrie, *A new lead-based yellow in the seventeenth century*, in *Painting Techniques: History, Materials and Studio Practice*, a cura di A. Roy, P. Smith, atti del 17° congresso internazionale dell'IIC (Dublino, 7-11 settembre 1998), Londra 1998, pp. 160-165.
[22] Pochi anni più tardi lo stesso giallo, insieme al consueto giallorino, sarà impiegato da Bellini nel *Festino degli Dei* ora a Washington.
[23] In tali campiture il rapporto tra antimonio e stagno è costante, in altre aree invece si registra il solo antimonio oppure il solo stagno, oltre a piombo (per dettagli: *Lotto nelle Marche*, cit.).
[24] Sulla problematica conservativa di tali cromie rimando a G. Poldi, *L'arancio e altri gialli. Spigolature sui pigmenti di Cima a fronte di trentuno opere esaminate*, in *Cima da Conegliano. Analisi e restauri. Una giornata di studi*, a cura di A.M. Spiazzi, G.C.F. Villa, atti del convegno (Conegliano, ex convento di San Francesco, 6 maggio 2010), Cinisello Balsamo 2011, pp. 43-55.
[25] J. Dunkerton, N. Penny, A. Roy, *Two paintings by Lorenzo Lotto in the National Gallery*, "National Gallery Technical Bulletin", 19, 1998, pp. 52-63.

Uno spaccato sul gusto dell'epoca, anche nell'arredamento, ma forse tanto eccessivo da distogliere l'attenzione dagli aspetti iconografici, e quindi celato dal pittore a favore per sobrietà visiva.
Come indicano alcune espressioni impiegate nel *Libro di spese* – "pastelli per azuri ultramarinj", etc. – il pittore purifica da sé, oltre a macinarli, gli azzurri minerali, per ottenere il grado di raffinazione voluto. Ciò gli consente di ottenere ampie gamme di tinte dal lapislazzuli e soprattutto dall'azzurrite, frequentemente usata e di ottima qualità, in cui di rado si registrano inverdimenti. Naturalmente, pur nello stesso giro d'anni, l'opzione tra i due azzurri dipende anche dalla ricchezza della commissione: se nella pala di Santa Lucia l'oltremare compare i aree assai limitate, venendogli preferita l'azzurrite, nella monumentale pala di Monte San Giusto quest'ultima è relegata quasi esclusivamente a sottomodellato dei violetti e a pochi dettagli dei soldati in secondo piano.
L'impiego di blu di smalto, vetro potassico colorato con ossidi di cobalto, è stato appurato solo in pittura murale: nel cielo dell'affresco staccato di *San Vincenzo Ferrer* (1512-13) in San Domenico ad Ancona, dove è rivestito nella parte superiore da oltremare, e negli affreschi di Credaro, in cui appare nel manto della Vergine, nel cielo e in altre aree di colore grigio[26]. Nel caso di Credaro siamo di fronte – in gran parte – a una nota alterazione del pigmento, e tali campiture dovevano apparire in origine di colore azzurro brillante. L'indaco sembra assente nelle opere studiate, se non nel fondo nero delle predelle della pala di Mogliano, ritenute non autografe.
Non di rado Lotto si avvale di basi rosse sotto stesure azzurre[27], come si può leggere a una osservazione ravvicinata, grazie alle crettature da ritiro dello strato superiore azzurro, ma anche alla scelta – sovente – di lasciar trasparire il fondo rosso, suggerendo effetti di sete cangianti, come nel cuscino della Vergine della pala di San Bernardino (**fig. 7**), dipinto con azzurrite e lacca carminio sopra una base di lacca[28], ottenendo tonalità violette. Oppure, variando l'azzurro, anni prima aveva preferito lapislazzuli e lacca carminio sopra una lacca rossa a rendere il blu-viola del manto di san Pietro nella *Deposizione* di Jesi. Mentre nel berretto poggiato al suolo del giovane della pala di Santa Lucia a Jesi, l'azzurrite è stesa in maniera coprente sopra uno strato di cinabro.
Come sempre, oltre all'individuazione del materiale in sé è interessante capire quale uso ne venga fatto dal pittore, a livello tecnico ed espressivo.
In varie opere, ad esempio, il pittore accosta due tonalità d'azzurro assai simili (non sempre oggi ben distinguibili all'occhio), tipicamente per veste e manto della Madonna, come in due opere di Jesi – la *Madonna delle rose* (1526-27) e la *Visitazione* (1532-35) – e nelle pale di Cingoli e dell'alabarda di Ancona, tra loro coeve (1539). Siamo, in questi casi, di fronte a campiture costituite da oltremare, nelle quali la differenza di tono tra vesti e manti sembra determinata soprattutto dai diversi gradi di macinazione del blu e dall'aggiunta di piccoli quantitativi di lacca rossa, specie nelle ombre. La presenza di sottomodellati di azzurrite, in qualche caso (raro, dato lo spessore non esiguo degli strati sovrammessi) sembra contribuire alla saturazione del colore finale, secondo una prassi già quattrocentesca che in molte opere viene reinterpretata da Lotto per essere adattata alle proprie esigenze espressive.
Nelle *Nozze mistiche di santa Caterina* della Pinacoteca Carrara di Bergamo, Lotto sceglie l'azzurro delle maniche di Caterina, della Vergine e del suo mantello per assecondare il movimento fluido del Bambino che porge l'anello alla santa, ritmando la scena con le campiture arancio delle maniche a sbuffo, a base di solfuri di arsenico, quasi identiche tra le due donne. A differenziarle sono però i riflessi, le luci e le ombre: nella santa l'arancio si scioglie in basso verso il bianco, intonato alla veste, e nelle ombre assume color bruno di ocre, mentre nella Madonna le ombre sono rosso-arancio, come la sua veste, e nella manica sinistra il realgar (in parte consumato e caduto) cede posto allo strato grigio-azzurro sottostante, in sé inconsueto, ma pensato probabilmente per intonarsi a riflesso del mantello.

---

[26] Nel ciclo murale di Trescore, invece, preferirà azzurrite, forse perché si tratta di pareti interne.
[27] Troviamo simili modalità, intese a saturare l'azzurro ottenendo toni più intensi, a partire dal primo decennio del Cinquecento in altri pittori veneti, come Giorgione, Bellini e Tiziano (B. H. Berrie e L.C. Matthew, *Venetian "colore"*, cit., pp. 301-309).
[28] Negli stessi anni, in entrambe le versioni della *Madonna con il Bambino tra i santi Girolamo e Nicola da Tolentino* (Londra e Boston), Lotto usa una base violacea (anziché rossa) data da una mescolanza di lacca carminio, azzurrite e sempre ovviamente biacca per il manto della Vergine. A questo sovrappone nella versione ora a Boston il più pregiato lapislazzuli, forse per la destinazione del dipinto a una committenza più facoltosa, in quella di Londra invece azzurrite (J. Dunkerton, N. Penny, A. Roy, *Two paintings by Lorenzo Lotto*, cit.).

B2.
Fra' Galgario e le lacche

Vittore Ghislandi (detto Fra'Galgario, Bergamo 1665-1743) era famoso per saper preparare lacche rosse e violacee di notevole qualità, non solo per uso personale ma anche per accontentare le richieste dei colleghi, era già nota ai suoi contemporanei, come testimoniano alcune missive inviategli.
Nel 1719 il monaco e pittore Ferdinando Orselli, che aveva conosciuto il Ghislandi a Bergamo, ma in quel momento residente a Forlì, scrive al Ghislandi: "Qui stiamo molto male a lacca, onde la prego di mandarmene un poco della sua; la potrà fare in polvere fina a adattarla nella lettera".
Nel 1731 è invece Sebastiano Ricci, che sta dipingendo la pala con *Papa Gregorio Magno intercede per le anime del Purgatorio* per la chiesa di Sant'Alessandro della Croce a Bergamo, commissionata del conte bergamasco Gian Giacomo Tassi, a far chiedere da questi a Fra' Galgario "cinque o sei once, e se potesse ancora una libbra, di quella lacca fina che il detto Padre sa comporre", ed anche due once di quella "che ne fa per adoperarla lui medesimo di una estrema bellezza"[1]. Favore accordato, perché Ricci si sdebiterà con sei libbre di biacca veneziana.
L'uso delle lacche rosse, e più in generale quello dei rossi, dei gialli e degli azzurri, è elemento piuttosto distintivo del pittore, non meno del frequente reimpiego di tele già parzialmente dipinte con altro soggetto[2].
Le analisi sui pigmenti del pittore fino a oggi pubblicate, eseguite avvalendosi di prelievi e circoscritte ad alcune opere della Pinacoteca dell'Accademia Carrara, hanno infatti offerto notevoli risultati circa i materiali pittorici e la loro stratificazione. Con i mezzi a nostra disposizione, si è ritenuto utile focalizzare le analisi principalmente sul versante spettroscopico, avvalendosi di due tecniche utili al riconoscimento di pigmenti come la spettrometria in riflettanza nella regione visibile dello spettro (vis-RS) e la spettrometria dei raggi X in dispersione di energia (XRF)[3]. Se quest'ultima individua gli elementi chimici della piccola area indagata, fino agli strati preparatori, da cui possiamo sovente riconoscere molti dei pigmenti impiegati ma non quelli organici né quelli costituiti da elementi leggeri come l'azzurro oltremare o lapislazzuli, la prima tecnica, vis-RS, permette il riconoscimento dei soli pigmenti dello strato superficiale, incluse alcune lacche e l'oltremare.
A tali esami si sono affiancate riprese di tipo fotografico in luce diffusa e radente, nell'infrarosso (riflettografie infrarosse, utili a precisare stati conservativi, a indirizzare la scelta dei punti di analisi e valutare la presenza di disegno sottostante, precedenti versioni e variazioni in corso d'opera) e diagnostiche in infrarosso falso colore (utili a indicare la distribuzione di alcuni pigmenti riconosciuti mediante le tecniche spettroscopiche).
La scelta di studiare il nucleo dei dipinti ghislandiani del Museo Poldi Pezzoli di Milano è motivata dalla qualità della collezione, ossia del campione esaminato, trattandosi di opere significative, in buono o

[1] Dalla lettera di Sebastiano Ricci al conte Giacomo Tassis (1731), pubblicata in M.C. Gozzoli, *Vittore Ghislandi detto Fra' Galgario*, in *I pittori bergamaschi dal XIII al XIX secolo. Il Settecento, I*, Bergamo 1982, pp. 11-12.
[2] Si vedano ad esempio, per indicazioni sulla tecnica pittorica di Ghislandi, alcune schede e saggi del catalogo della mostra tenutasi a Bergamo nel 2003, e in particolare A. Pacia, *"Lacche", pigmenti e tele in Fra' Galgario: dalla pratica dei tintori all'arte del ritratto*, in *Fra' Galgario. Le seduzioni del ritratto nel '700 europeo*, a cura di F. Rossi, catalogo della mostra (Bergamo, Accademia Carrara, 2 ottobre 2003-11 gennaio 2004), Milano 2003, pp. 347-357. Sulle sue lacche: P. Bensi, *La vita del colore. Tecniche della pittura veneta dal Cinquecento al Settecento*, Genova 2001, pp.75-77.
[3] Per le analisi XRF si è adoperato lo spettrometro Bruker Tracer III-SD, con tubo X munito di *target* di rodio, tensione del tubo 40 kV, corrente 22 microampére , rivelatore SDD, area di misura di circa 3 mm di diametro. Per la spettrometria in riflettanza diffusa nel visibile (vis-RS) e per la colorimetria, si è impiegato uno spettrofotometro Minolta CM 2600d, operante nell'intervallo 360-740 nm con risoluzione 10 nm, area di misura 3 mm di diametro. Tutte le analisi sono state eseguite dallo scrivente.

ottimo stato di conservazione, che sono scalate nel tempo a rappresentare in estrema sintesi la pittura del Ghislandi maturo, nei primi quattro decenni del Settecento[4].
Ai dipinti noti del pittore, si sono aggiunti, come termini di confronto, due dipinti appartenenti agli Ospedali Riuniti di Bergamo[5], attribuiti a Fra' Galgario e bottega, utili per approfondire questioni legate alla tavolozza usata dal maestro ed eventualmente dai collaboratori o dagli epigoni.

Le lacche sono derivate da coloranti organici, precipitati sopra un supporto cromaticamente neutro (allume, ad esempio) come l'indaco o guado – di colore blu – la robbia, il carminio di kermes o di cocciniglia, il legno del Brasile – che sono invece dei rossi. La loro individuazione corretta in dipinti e, relativamente ai coloranti, nei tessili è affidata in genere ad analisi cromatografiche, quali la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC).
Ricerche condotte dallo scrivente nell'ultimo settennio, sia su campioni preparati in laboratorio sia su oggetti antichi (sottoposti per controverifica anche a esami cromatografici) indicano la possibilità di riconoscere e distinguere, in determinate condizioni, diversi tipi di lacche impiegate in pittura su vari tipi di supporti (tela, tavola, pergamena, carta, terracotta) grazie all'impiego della spettrometria in riflettanza vis-RS[6].
Per quanto con l'analisi vis-RS sia assai raro poter riconoscere i coloranti – e quindi le relative lacche – gialli e bruni, e difficile individuare più coloranti mescolati tra loro, cionondimeno risulta possibile differenziare vari coloranti rossi naturali, tra i quali la robbia, il legno rosso del Brasile, la cocciniglia, violacei come il campeggio, blu come l'indaco. Ad esempio l'indaco, sia che provenga da *Isatis tinctoria* (guado) sia da *Indigofera tinctoria* (indaco propriamente detto), mostra un'ampia banda di assorbimento con minimo di riflettanza tra 650 e 660 nm dovuta all'indigotina, banda mantenuta nelle sue mescolanze con coloranti gialli a dare colorazioni verdi. Il rosso ottenuto dalla radice della robbia (*Rubia tinctorum*) presenta bande di assorbimento a 510 e 550 nm circa, più o meno evidenti; il legno rosso del Brasile (dalla *Caesalpina echinata*) mostra una o due bande tra 460-510 e 540 nm; la lacca indiana (*Kerria lacca* e simili), di origine animale, ha bande a 480 e 580 nm circa; ben individuabili sono le due bande dei pregiati rossi di tipo carminio, di origine animale (come la cocciniglia, *Dactylopius coccus*, e il kermes, *Kermes vermilio*), a 520-530 e 560-570 nm.
L'affidabilità nel riconoscimento delle lacche rosse di robbia e carminio, e delle lacche contenenti indigotina (indaco) è mostrata ormai in numerose occasioni e su pittori di varia epoca. Relativamente a lacca di tipo carminio in dipinti del Settecento, è stata da noi individuata ad esempio in opere di Tiepolo[7].

1. I dipinti del Museo Poldi Pezzoli

Nel *Ritratto di Giovanni Francesco Albani* (inventario 1546)[8], dipinto nel primo decennio del Settecento, quando il pittore è già cinquantenne e affermato, il protagonista, raffigurato con una vistosa e folta

[4] Non ultimo, la scelta è stata motivata anche dalla grande disponibilità di questo museo, nelle persone della direttrice Annalisa Zanni, di Federica Manoli e dei conservatori (ai quali tutti vanno i miei sentiti ringraziamenti), nei confronti di questo genere di studi – fatto tutto sommato ancor raro in Italia.
[5] Ringrazio Antonio Zaccaria e il personale dell'Ospedale per la disponibilità durante le analisi di questi pezzi, sostenute da Amalia Pacia. Per il supporto logistico sono grato soprattutto a Barbara Mazzoleni. Il preventivo studio del nucleo del Poldi Pezzoli ha ovviamente favorito il ragionamento sulla tecnica dei due dipinti bergamaschi.
[6] G. Poldi, *Analisi scientifiche su tappeti e altri tessili: note introduttive e prospettive di ricerca*, in *Crivelli e l'arte tessile,* a cura di M. Tabibnia, T. Marchesi, E. Piccoli, Milano 2010, pp. 155-179. S. Bruni, E. De Luca, V. Guglielmi, G. Poldi, F. Pozzi, *Sul colore dei kaitag. Un approccio scientifico innovativo per il riconoscimento dei coloranti*, in *Kaitag, arte per la vita. Tessuti ricamati dal Daghestan*, a cura di C. Scaramuzza, catalogo della mostra (Pordenone, Museo di Storia Naturale, 11 settembre 2010 – 30 gennaio 2011), Cinisello Balsamo 2010, pp. 121-143.
[7] P. Baraldi, G. Laquale, G. Poldi, *Dal bozzetto alla pala della Gloria d'Ognissanti. Pigmenti e tecniche di Tiepolo alla luce delle analisi non invasive*, in *Giambattista Tiepolo. Il restauro della pala di Rovetta. Storia conservativa, diagnostica e studi sulla tecnica pittorica*, a cura di A. Pacia, Firenze 2011, pp. 33-48.
[8] Sui dipinti del museo milanese studiati si possono vedere le schede di Mauro Natale in *Museo Poldi Pezzoli. Dipinti*, Milano 1982, pp. 104-106.

parrucca bianca, tiene sotto il braccio un copricapo a tricorno in cui la fodera blu è realizzata con azzurro oltremare[9], ossia – a queste date – il prezioso lapislazzuli, mentre la restante parte del cappello è costituita da pigmento nero. Lo stesso azzurro è stemperato in abbondante bianco di piombo (biacca) per la fodera della marsina, come ben si apprezza anche in IR falso colore (**figg. 1 e 2**), nelle ombre dal colore grigio-azzurro, caratterizzate da un curioso raggrinzimento della pellicola pittorica, aggiungendo blu di smalto, pigmento a base di vetro colorato con ossidi di cobalto[10]. La marsina, da cui spuntano i polsini di pizzo della camicia, è ornata di galloni dipinti con giallo di piombo e antimonio, con parti di stagno.

Dipinto nel secondo decennio del Settecento, di forma ottagonale, il celebre *Ritratto di giovane (L'Allegrezza)* (inv. 3532, **fig. 3**) è caratterizzato da una tavolozza di colori squillanti, sapientemente modulati da quei passaggi chiaroscurali che dovettero rendere celebre il pittore e che notò all'epoca l'abate Giovan Battista Angelini, scrivendo di "Un quadro d'una tal bellezza / Che in esso v'è l'essenza del pittore. / Intese far l'idea dell'Allegrezza / In sì leggiadra, e gaia positura / Che li si vede in faccia la baldezza". Rispetto al dipinto precedente, qui il pittore impiega essenzialmente lapislazzuli e indaco nella piuma, e indaco sia nella cintura blu sia nel risvolto della giubba rossa, quest'ultima ottenuta con velature di lacca carminio. Come si nota al microscopio al margine di una modesta lacuna, il pittore dipinge la cintura blu e la fusciacca gialla sopra il rosso della giubba, senza riservare loro spazio, fatto che indica una sostanziale libertà, anche rispetto all'eventuale disegno sottostante, che comunque non emerge dalle analisi infrarosse. Dall'osservazione ravvicinata emerge, inoltre, la presenza di uno strato bianco sopra la preparazione scura, che le analisi indicano ricca di ossidi di ferro.

Giallorino è presente, negli strati sottostanti, in varie campiture (è probabilmente il fondo cromatico della figura, insieme a vermiglione) e costituisce gli anelli della catena d'oro, invece la fusciacca giallo-bruna è realizzata con ocra o terra, in prevalenza nelle ombre, e da una lacca gialla non identificata nelle luci. Il modesto raggrinzimento a fini ondulazioni del *film* pittorico della cintura e della fusciacca può essere dovuto alla presenza di lacche, in abbondante legante.

La distribuzione dell'indaco è ben leggibile in IR falso colore (**fig. 4**), mentre la riflettografia (**fig. 5**) evidenzia la presenza di pennellate larghe e rapide a segnare alcune delle pieghe in ombra con pigmento nero, caratteristica che leggiamo anche nel dipinto che segue (**fig. 7**) e in alcune figure dei dipinti degli Ospedali Riuniti (**figg. 12 -13**).

Accostabile a questo dipinto per soggetto, pennellata e accordi cromatici, e in parte per i pigmenti impiegati, è il *Ritratto di giovane* (1720-1725, inv. d.t. 718, **fig. 6**), la cui giubba blu brillante contiene lapislazzuli, miscelato a indaco nelle ombre per renderle opache e scure, e il cui manto rosso intenso è ottenuto con lacca carminio senza vermiglione (**fig. 10**, curva 66). Il dipinto, a differenza del precedente, non mostra la presenza quasi ubiquitaria di mercurio e stagno negli strati preparatori.

Il *Ritratto di gentiluomo* (inv. 1545, **fig. 6**), dato alla fase matura del Ghislandi, inaugurata nel terzo decennio del Settecento, è caratterizzato dal tono vibrante della materia pittorica, da cromie intense e calde che echeggiano la tradizione veneta (e Tiziano in particolare), con la pennellata che tende progressivamente, in alcuni dettagli come gli incarnati, a sfaldarsi in macchie. L'ampia veste di seta rossa – indossata sopra una sottomarsina blu (indaco) e una camicia dai polsini ampi a sbuffo, al collo una cravatta bianca – è realizzata con vermiglione, mentre la resa del cangiante serico è affidata a pennellate grigie, non costituite da solfuro di mercurio[11]. I bottoni sono dipinti in ultimo, sopra la sottomarsina e la cravatta, con oltremare e indaco, come gli spettri vis-RS dimostrano (**fig. 10**); di lacca carminio è il risvolto rosa della veste (**fig. 11**, curva 53).

Nel *Ritratto di gentiluomo* (inv. 1548), collocato genericamente intorno al 1725, le analisi non invasive indicano per la superficie della giacca grigia l'impiego di bianco di piombo e pigmento nero (non meglio identificato), senza la presenza di azzurro: insomma una tavolozza assai semplice, con mescolanze più complesse per il fondo grigiastro e per gli incarnati, costituiti come di norma da impasti di biacca con ocre o terre e vermiglione.

---

[9] Con banda standard a 600 nm.

[10] Individuato per la presenza congiunta di cobalto, poco arsenico e potassio in XRF, e per la forma dello spettro RS.

[11] Il mercurio decresce in corrispondenza delle pennellate grigie delle luci: non si tratta quindi di un viraggio del solfuro di mercurio (vermiglione o cinabro) a metacinabrite, come si poteva supporre.

Più ampia, in omaggio al personaggio ritratto, la tavolozza del celeberrimo *Ritratto di cavaliere dell'ordine costantiniano* (inv. 1547, **fig. 19**), opera che la tecnica pittorica, specie lo sfaldamento della pennellata nel volto e nelle mani riconduce agli anni ultimi del pittore, intorno al 1740. A fronte dei carnati a macchie, nei quali gli storici dell'arte hanno voluto vedere, comprensibilmente, l'impiego delle dita nella stesura pittorica[12], si riscontra ancora una assai curata esecuzione dei pizzi che ricamano l'abito, molto materici, con ancora un uso raffinato del pennello. L'indaco – netta la banda vis-RS a 650-660 nm – è usato sia nel risvolto della marsina, con biacca nelle luci, da solo nelle ombre nere, sia come base della fusciacca tempestata di tocchi bianchi adoperando di piatto la punta del pennello. Lacca carminio è nel nastro del bastone, giallo di Napoli nella croce sul petto, mentre il grigio della marsina è semplice combinazione di biacca e nero.
A chiudere la disamina dei dipinti del museo milanese, il piccolo *Ritratto di fanciullo* (inv. 196), in cui la giacca, allacciata con un solo bottone sulla camicia bianca, è costituita da oltremare (per quanto abbassato di tono dalla vernice protettiva ormai ossidata). Ed è un dato interessante, in quanto l'opera è attribuita alla bottega del pittore (1730-1740?), indice che, se l'attribuzione è corretta, anche i pittori del suo *entourage* disponevano dei pigmenti di alta qualità del maestro, come del resto è prevedibile.

2. Due dipinti degli Ospedali Riuniti di Bergamo

Nei due dipinti studiati all'ospedale di Bergamo (**figg. 12 e 14**), si riscontra in tutti gli azzurri la presenza di lapislazzuli – insieme a biacca – che viene modulato con poco indaco nelle penombre, mentre l'indaco pressoché da solo interviene per rendere le ombre, come già visto in alcuni dipinti del Poldi Pezzoli sopra discussi. Poco oltremare è anche mescolato a biacca, e probabilmente a pigmento nero, per rendere il grigio delle parrucche femminili.
L'unico tipo di lacca individuato, nei rossi e nei rosa, è il carminio[13], che in alcune ombre, come nel copricapo del maestro di musica (**fig. 13**), viene adoperato insieme a indaco, per permettere di ottenere tonalità violacee di grande effetto. Ben lo dimostrano i grafici di riflettanza, per l'insorgere di una banda che si manifesta con una caviglia spettrale a 680 nm circa (**fig. 11**, curve 96, 98). Non sappiamo se in questo caso il pittore mescoli indaco alla lacca rossa, oppure si avvalga di lacche di tale colore estratte (per cimatura, ad esempio) da tessuti tinti con tale miscela di coloranti. Resta il fatto che Fra' Galgario e la sua bottega sembrano quasi omaggiare, in tal modo, la tanto apprezzata tradizione veneta, trovandosi esempi di colorazioni purpuree ottenute con pigmenti analoghi in Mantegna, Tiziano e pochi altri autori, incluso il ferrarese Cosmé Tura[14]. Ancor più nel solco della pittura lagunare, si impiegano solfuri di arsenico (realgar) per restituire l'arancio della veste della donna di destra nelle *Tre figure femminili* (**fig. 14**), in presenza di giallorino[15]. Ocra gialla e bruna si individuano nella sciarpa della donna che porta il cesto, mentre la camicia giallo chiaro dentro questo è costituita da ocra gialla e probabilmente da una lacca gialla o da litargirio (giallo di piombo)[16].

---

[12] Dato peraltro coerente con molta pittura veneta del Quattrocento, già da Giovanni Bellini, dove le dita o tamponi in pelle intervenivano a diminuire la lucentezza della pittura, diffondendo meglio la luce e rendendo la campitura, i carnati soprattutto, ma pure dettagli dei paesaggi, ad esempio, più realistici.
[13] Con bande in genere evidenti a 530 e 570 nm.
[14] Per Mantegna si veda G. Poldi, L. Bonizzoni, *Di mescole e di strati. Precisazioni sui pigmenti della pala di San Zeno di Mantegna secondo le analisi integrate ED-XRF e vis-RS*, in *La Pala di San Zeno, la Pala Trivulzio. Conoscenza, conservazione, monitoraggio*, a cura di F. Pesci, L. Toniolo, atti della giornata di studi (Verona, Palazzo della Gran Guardia, 5 dicembre 2006), Venezia 2008, pp. 104-119; con le conferme che vengono dalle successive analisi cromatografiche (HPLC-DAD): A. Andreotti, M. P. Colombini, I. Degano, *Caratterizzazione dei materiali organici naturali nel dipinto su tavola 'Pala di San Zeno' del Mantegna*, in *La Pala di San Zeno di Andrea Mantegna. Studio e conservazione*, a cura di M. Ciatti e P. Marini, Firenze 2009, pp. 313-318. Per Tura: G. Poldi, G. C. F. Villa, *Il morello e il segno. Spigolature per un atlante iconografico*, in *Cosmè Tura e Francesco del Cossa. L'arte a Ferrara nell'età di Borso d'Este*, a cura di M. Natale, catalogo della mostra (Ferrara, Palazzo dei Diamanti e Palazzo Schifanoia, 23 settembre 2007-6 gennaio 2008), Ferrara 2007, pp. 159-179.
[15] Si rilevano infatti in XRF arsenico, stagno e piombo. Giallorino è abbondantemente presente anche in alcune campiture scure (i mantelli dei due uomini, ad esempio), negli strati sottostanti.
[16] Si rileva in XRF il segnale del ferro, oltre al piombo e solo in traccia quello dello stagno.

Dal punto di vista dei pigmenti e della tecnica esecutiva le due tele appaiono del tutto coerenti, con aree di maggiore qualità alternate a cadute qualitative (come ad esempio nei fiori) rispetto allo standard di Ghislandi. Simile all'operatività di questo pittore è, ad esempio, il modo in cui sono resi i pizzi con spessi filamenti di biacca, che ricordano quelli del *Ritratto di cavaliere dell'ordine costantiniano* sopra discusso, sebbene con un *ductus* pittorico più disordinato, meno efficace, oltretutto adottando la curiosa e piuttosto sciocca formula abbreviata dei colpi di pigmento colorato a ricreare il tessuto sopra cui il pizzo viene applicato, invece di lasciarlo trasparire correttamente dalle maglie bianche (**fig. 15**).
Le riflettografie non mostrano che modeste e sottili tracce di disegno sottostante, a pennello, di contorno, ed evidenziano però la presenza – come accennato – di pennellate larghe a fissare in nero alcune pieghe in ombra, nonché di vari ritocchi, in genere di piccola entità, in varie campiture. Più largo appariva inizialmente, sul lato sinistro, il copricapo dell'uomo nel duplice ritratto maschile, segnato nella testa da una lesione ad andamento obliquo, sulla destra.

3. Considerazioni conclusive

Per quanto limitate a pochi dipinti, e quindi da estendere in futuro ad altre tele del pittore, per rendere il campione ancor più significativo e sistematico, le analisi non invasive – e specialmente la spettrometria in riflettanza nel visibile per quanto riguarda i materiali dello strato di colore superficiale – sono state in grado di caratterizzare con buona precisione i pigmenti presenti, incluse le lacche e alcune loro mescolanze. Per le lacche, si tratta di una linea di ricerca che con l'affinamento tecnologico potrà dare in futuro ulteriori significative informazioni, evitando prelievi di materia ed eventualmente indirizzando correttamente e problematicamente le aree in cui eseguire questi ultimi.
A livello di tavolozza, tra i risultati più notevoli si annovera l'impiego diffuso di un azzurro di alta qualità e di elevato costo, il lapislazzuli, accanto a indaco, quest'ultimo usato da solo generalmente in campiture poco estese di colore azzurro piuttosto scuro oppure, insieme al precedente, in curate modulazioni. L'indaco, colorante impiegato per tingere i tessuti in azzurro o anche, con ripetuti bagni tintoriali, in nero, è qui adoperato in forma di lacca, e rappresentava un pigmento a basso costo, di rado impiegato in pittura, da cui talora si poteva ottenere un colore intenso, brillante. Significativa appare la presenza di questi due azzurri, anche mescolati o stesi lavorando per velature – mentre ormai assente è l'azzurrite, tanto adoperata nei secoli precedenti – quando Tiepolo e Canaletto ad esempio, di lì a poco, useranno lapislazzuli e un pigmento da poco sintetizzato, il blu di Prussia.
Si è registrata anche la presenza, in un dipinto, di poco blu di smalto (non usato singolarmente), di gialli di piombo e stagno (il giallorino usato nel Rinascimento) oppure di piombo e antimonio (giallo di Napoli), e di solfuri di arsenico color arancio, che ebbero grande successo nella tradizione veneta – si pensi a Cima da Conegliano – ma il cui uso ci risulta raro nel XVII-XVIII secolo, oltre naturalmente ai consueti ossidi di ferro (ocre e terre), vermiglione e biacca.
Se, per i verdi, è noto per il pittore l'impiego di terra verde, alla sua tavolozza non è estraneo il verderame: abbiamo infatti riconosciuto – con le stesse analisi non invasive – acetato di rame[17] nel verde intenso, brillante nelle luci, della zimarra *Ritratto del conte Giovan Battista Vailetti* delle Gallerie dell'Accademia di Venezia, come pure nel verde marcio delle foglie dipinte sulla veste corta damascata (in quest'ultimo caso l'alto segnale di ferro può riferirsi alla contemporanea presenza di terra verde), insieme a giallo di piombo e antimonio, con modeste percentuali di stagno.
Quanto ai celebri rossi, Fra' Galgario adopera una lacca rossa di tipo carminio (non sappiamo se estratta dal kermes o dalla cocciniglia americana), assai apprezzata nella tradizione veneta, di cui sfrutta le velature su basi chiare contenenti biacca, ma anche le mescole e le sovrapposizioni con ocre (rosse) o terre[18]. L'apprezzamento da parte dei pittori suoi contemporanei della "lacca fina che il detto Padre sa

[17] Per la presenza congiunta di rame in XRF e della banda a circa 720 nm in vis-RS.
[18] Tra le terre, è evidente in XRF l'impiego di ossidi di ferro ricchi in manganese, ossia terre di Siena o terre d'ombra, o forse proprio di neri di manganese (pirolusiti) di cui eran ricche le miniere delle valli bergamasche.

comporre"[19] potrebbe non solo riferirsi solo alla qualità di lacca carminio impiegata e alla sua lavorazione (granulometria, ad esempio, poiché sovente la macinazione della sua lacca rossa è tanto grossolana da vedersi in macrofotografia con modesti ingrandimenti), ma anche all'abilità che il Ghislandi aveva nello stenderla evitando slittamenti e spaccature della pellicola pittorica, mantenendola brillante nelle luci come facevano nel Rinascimento – Tiziano e Lotto *in primis* – anche senza stenderla in velatura sopra fondi di rosso cinabro acceso. E tenendola scura e traslucida nelle ombre con sapienti basi scure e mescole, con additivi in grado di evitare cattive asciugature degli oli siccativi. Allo stesso modo, egli è in grado di adoperare la lacca blu e, probabilmente, quella gialla, avendo recuperato sulla base forse delle sole osservazioni, e sperimentazioni, una tecnica che suoi contemporanei e successori difficilmente sapranno padroneggiare con tale perizia, molti preferendo "per brevità" pitture solo d'impasto e di tocco.

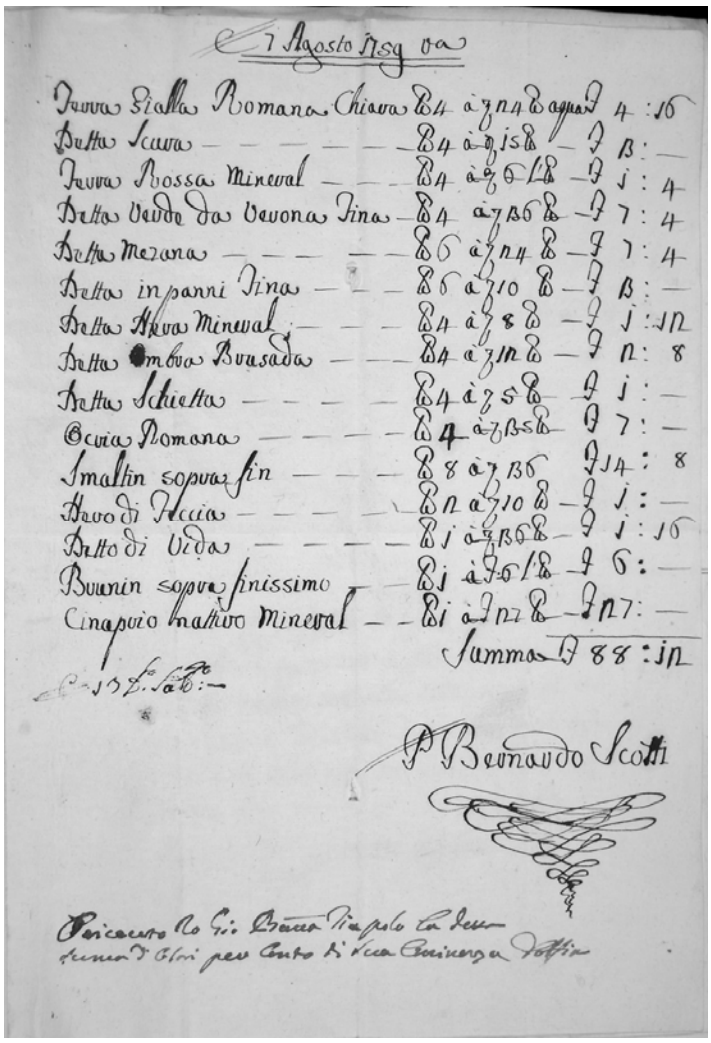
[19] Dalla lettera di Sebastiano Ricci al conte Giacomo Tassis (1731), pubblicata in M.C. Gozzoli, *Vittore Ghislandi detto Fra' Galgario*, cit., pp. 11-12..

B3.
Giambattista Tiepolo giovane: tecnica e materiali nel Settecento

Come evidente anche a un rapido sguardo sulla produzione giovanile di Giambattista Tiepolo, egli sviluppa, accanto a uno stile dominato da toni scuri e forti contrasti luminosi, di sensibilità affine a Giambattista Piazzetta e Federico Bencovich, destinato di fatto alle opere su tela, una pittura murale fondata su cromie chiare e varie, sulla netta prevalenza della luce, dominata da cieli tersi carichi d'azzurro, da paesaggi con verdi solo di rado scuri. E' un dato interessante, che lo accomuna a pochi pittori del secolo precedente. Pittura murale particolarmente confacente, anche a livello dei timbri del colore, ai temi profani delle decorazioni in villa, come subito il pittore rende manifesto nel salone nobile di Villa Baglioni a Massanzago, e che di lì a pochi anni si rivelerà del tutto adatta alla presentazione di scene sacre complesse, come al Palazzo Patriarcale di Udine.
Questa sorta di dicotomia corrisponde a differenze tecniche relative alla pennellata, agli impasti, agli spessori e ai passaggi chiaroscurali, fino all'impiego di ombre colorate, all'uso del disegno (anche sottostante, preparatorio), all'evoluzione del ruolo che ha tecnicamente la linea nella sua pittura. Linea di contorno, che pure contempla svariate modalità in ragione delle dimensioni dell'opera, dell'epoca e della funzione, e anche linea che passa con facilità dal tratteggio parallelo in funzione strutturale e ottica, a suggerire i volumi e il chiaroscuro, al zigzag per segnare ombre o luci o dettagli decorativi.
Osservazioni tecniche possono aiutare a dipanare quella concentrazione di stimoli e idee – nella prassi pittorica e nei materiali, oltre che nell'aspetto finale della sua produzione – che si fondono nel pennello del Tiepolo ventenne, in quel periodo in cui dobbiamo ritenere si siano maturate le scelte decisive sulla forma da percorrere. Mancano tuttavia curiosamente per Tiepolo giovane, dagli esordi alle prime opere udinesi, contributi tecnici specifici sufficientemente ampi da prendere in considerazione più opere, e su differenti supporti, in seriazione cronologica, a partire dalle opere di cronologia certa o ormai assestata, mentre si è infittito nel corso dell'ultimo ventennio lo studio mediante analisi scientifiche e semplici osservazioni della tecnica del Tiepolo maturo, dagli anni trenta del Settecento in avanti[1]. L'occasione di questa mostra ha suggerito quindi una ricognizione su alcune opere giovanili del pittore[2], svolta con metodologie diagnostiche completamente non invasive, sia per immagine (luce radente, macrofotografia, riflettografia infrarossa e infrarosso in falso colore), sia di tipo spettroscopico (spettrometria di fluorescenza dei raggi X e spettrometria in riflettanza nel visibile)[3]. Le analisi, non

[1] Il contributo forse più ampio sulla tecnica di Giambattista Tiepolo, cui si rimanda per la bibliografia precedente, resta P. Bensi, *"Una franchezza e leggiadria indicibile di pennello": procedimenti esecutivi nelle opere su tela di Giambattista Tiepolo*, in "Ricerche di Storia dell'Arte", 51, 1993, pp. 31-39. Per aggiornamenti bibliografici si possono vedere P. Bensi, *Alcune osservazioni sui procedimenti pittorici di Tiepolo alla luce dei risultati delle indagini scientifiche*, in *Giambattista Tiepolo. Il restauro della pala di Rovetta. Storia conservativa, diagnostica e studi sulla tecnica pittorica*, a cura di A. Pacia, Firenze 2011, pp. 30-32 e G. Poldi, *La tavolozza di Tiepolo nei bozzetti del Museo Poldi Pezzoli. Note analitiche*, in *Giambattista Tiepolo. Il restauro della pala di Rovetta. Storia conservativa, diagnostica e studi sulla tecnica pittorica*, a cura di A. Pacia, Firenze 2011, pp. 57-61. Sugli affreschi di Udine (e non solo) numerose osservazioni tecniche sono state negli anni novanta raccolte, e purtroppo solo parzialmente pubblicate, da Massimo Bonelli (ad es. M. Bonelli, M.G. Vaccari, *Dall'idea alla pittura. La meccanica dell'invenzione negli affreschi di Giambattista Tiepolo*, "Arte Veneta", 65, 2008, pp. 77-105).
[2] Ringrazio di cuore per gli importanti confronti Vania Gransinigh e, non meno, le molte persone che hanno permesso o contribuito a vario titolo a questa campagna diagnostica, tra le quali: Luca Barban, Laura Basso, Giuseppe Bergamini, Maria Beatrice Bertone, Maria Elisa Buttazzoni, Luca Caburlotto, Matteo Ceriana, Elisabetta Francescutti, Martina Lorenzoni, Maria Chiara Maida, Lucia Molino, Carlo Nicolini, Dania Nobile, Ginevra Pignagnoli, Sandro Piussi, Angelo Pizzolongo, Lucio Zambon, Mariano Zanesco.
[3] La campagna diagnostica è stata svolta da chi scrive nell'ambito dei progetti di ricerca dell'Università degli Studi di Bergamo (Centro di Arti Visive e Dipartimento di Lettere, Arti e Multimedialità). Le analisi riflettografiche in infrarosso e in infrarosso falso colore sono state eseguite adoperando una fotocamera digitale (risoluzione massima 20 punti/mm circa) munita di rivelatore CCD di silicio, con ottiche, filtri e illuminazione opportuni. Per le analisi XRF si è adoperato lo spettrometro Bruker Tracer III-SD, con tubo X munito di *target* di rodio, tensione del tubo 40 kV, corrente 22 microampére , rivelatore SDD, area di misura di circa 3 mm di diametro. Per la spettrometria in riflettanza diffusa

vincolate a restauri e svolte *in situ* con strumentazione portatile, hanno permesso di acquisire informazioni sulle tecniche tiepolesche, in tela e in muro, soprattutto per quanto riguarda i pigmenti e la pennellata, offrendo anche dati utili a scopo conservativo[4].


7 Agosto 1759

Terra Gialla Romana Chiara lb 4 à z n 4 lb aggiunti 4 : 16
Detta Scura — — — — — — lb 4 à z j 5 lb — z B : —
Terra Rossa Minerval — — — lb 4 à z 6 lb — z j : 4
Detta Verde da Verona Fina — lb 4 à z 16 lb — z 7 : 4
Detta Marona — — — — — lb 6 à z n 4 lb — z 7 : 4
Detta in panni Fina — — — lb 6 à z 10 lb — z B : —
Detta Aqua Minerval — — — lb 4 à z 8 lb — z j : n
Detta Ombra Brusada — — — lb 4 à z n lb — z n : 8
Detta Schietta — — — — lb 4 à z 5 lb — z j : —
Ocria Romana — — — — — lb 4 à z B 5 lb — z 7 : —
Smaltin sopra fin — — — lb 8 à z 16 — z 14 : 8
Aqua di Ocria — — — — lb n à z 10 lb — z j : —
Detto di Vida — — — — lb j à z 16 lb — z j : 16
Bruni sopra finissimo — lb j à z 6 lb — z 6 : —
Cinapio nativo Minerval — lb j à z n 7 lb — z n 7 : —
Summa z 88 : n

P. Bernardo Scotti

Pericolo lo Gio. Battista Tiepolo la Terra
Terra di Colori per Conto di Vica Cancellaria Dottrina

1. Lista di pigmenti procurati per Giambattista. Tiepolo nel 1759 da Bernardo Scotti. Udine, Archivio Capitolare di Udine (ACU), Dottrina cristiana, 51.

1. Pittura murale: tavolozza e scelte cromatiche

Che gli stili pittorici di cui si è detto in apertura si basino sull'impiego di pigmenti almeno parzialmente diversi è abbastanza ovvio, quantomeno perché i pigmenti utilizzabili nella tecnica a fresco sono di gamma limitata, e includono soprattutto bianco di calce (calcite), ocre o terre – gialle, arancio, brune, rosse, verdi, anche violacee, in tonalità varie –, diversi neri (d'origine minerale o vegetale) e tra gli azzurri, a quelle date, il blu di smalto, vetro colorato con ossidi di cobalto, dal colore brillante. Naturalmente, questi pigmenti sono possono essere applicati, a seconda delle necessità, a secco – con legante opportuno – o a mezzo fresco – stemperando i pigmenti in latte di calce, che permetta la carbonatazione dello strato anche quando l'intonachino è ormai asciutto o in fase di asciugatura.

nel visibile (vis-RS) e per la colorimetria, si è impiegato uno spettrofotometro Minolta CM 2600d, operante nell'intervallo 360-740 nm con risoluzione 10 nm, area di misura 3 mm di diametro.

[4] Con modalità dipendenti dalla logistica, si sono studiati undici dipinti a olio del periodo giovanile, presenti in mostra, e per confronto dieci dipinti successivi al 1730; oltre agli affreschi di Biadene di Montebelluna, Massanzago, Udine (Duomo e Palazzo Patriarcale). Esami in riflettografia sono stati anche svolti sui disegni dei civici musei di Udine, con la finalità di portare a leggibilità lo sciolto, sottile tracciato preliminare a matita.

Un documento relativo alla tarda attività di Tiepolo, datato 7 agosto 1759 (**fig. 1**)[5], registra i pigmenti procurati al pittore dall'importante mercante veneziano Bernardo Scotti, messi tutti in relazione con le pitture murali dell'Oratorio della Purità in Udine:

"Terra Gialla Romana Chiara[6] [...] Detta Scura[7] [...] Detta Rossa Mineral[8] [...] Detta Verde da Verona Fina[9] [...] Detta Mezana[10] [...] Detta in panni Fina[11] [...] Detta Nera Mineral[12] [...] Detta Ombra Brusada[13] [...] Detta Schietta[14] [...] Ocria Romana[15] [...] Smaltin sopra fin[16] [...] Nero di Feccia[17] [...] Detto di Vida[18] [...] Brunin sopra finissimo[19] [...] Cinaprio nattivo Mineral[20] ".

Una lista che conta ben una decina di ossidi di ferro (ocre o terre) accanto al blu di smalto, a due neri vegetali e al rosso cinabro. Che la tavolozza dell'affresco non sia sostanzialmente cambiata nel corso dei decenni, salvo qualche sperimentazione, lo testimonia l'ampia gamma delle terre di cui il pittore disponeva anche in gioventù, come registrato dalle analisi spettroscopiche condotte a Udine e Massanzago.
Negli affreschi di Massanzago vediamo come Tiepolo ventiquattrenne abbia già sviluppato una piena sensibilità cromatica, sotto vari registri: non solo per la sapienza coloristica, ma anche per gli accostamenti e la capacità di ottenere tonalità varie. Ciò che non risulta ancora ben definito, a queste

---

[5] Archivio Capitolare di Udine (ACU), Dottrina cristiana, 51. Già in U. Masotti, G. Vale, *La Chiesa della Purità. Note storiche*, Udine 1932.
[6] Una varietà di ocra gialla.
[7] Una varietà di ocra giallo-bruna.
[8] Ocra rossa.
[9] La nota terra cavata presso Verona (monte Baldo, Prun, etc.), costituita in prevalenza da celadonite, qui evidentemente macinata fine. E' la terra più cara tra quelle elencate, insieme all'"Ocria Romana".
[10] Potrebbe trattarsi della medesima terra veronese, macinata più grossolanamente. Costa un terzo meno della precedente, quanto la "Terra Gialla Romana".
[11] Presumiamo si tratti di una terra (verde?) venduta in pani, ossia non macinata.
[12] Può trattarsi di una terra bruna scurissima o nera particolarmente ricca di ossidi di manganese (minerale pirolusite).
[13] Terra d'ombra bruciata, dal colore bruno scuro, contiene manganese.
[14] Vasari, nel capitolo XXV dell'introduzione alle *Vite*, parla di una "terra schietta da far vasi", nel documento invece, probabilmente, si tratta di una terra "schietta" in relazione alla voce precedente, ossia una terra d'ombra pura, non bruciata.
[15] Varietà di ocra o terra giallo-bruna (di Siena?).
[16] Il "fin" può riguardare il grado di macinazione, come pure la qualità del prodotto (blu intenso). Il blu di smalto veniva spesso macinato grossolanamente, per conservare il suo colore, come suggeriva la trattatistica del XVI-XVII secolo, tuttavia Tiepolo – che dispone di smaltini di diverse intensità di blu – ne adopera in macinazioni fini (S. Volpin, *Indagini tecnico scientifiche sugli affreschi del soffitto della Chiesa degli Scalzi*, in *Il soffitto degli Scalzi di Giambattista Tiepolo*, "Quaderni della Soprintendenza per i beni artistici e storici di Venezia", 21, 1997, pp. 140-145). Il costo è quasi identico a quello della terra verde.
[17] Nero molto coprente ottenuto dalla calcinazione di feccia di vino.
[18] Nero di vite, simile al precedente ma di qualità superiore (costa infatti quanto lo smaltino, "36 z").
[19] Il brunino potrebbe essere una ocra rossa calcinata, ossia cotta ad alta temperatura (come le terre bruciate), anche detta brunino di Bergamo o brunino di Inghilterra, che poteva essere usato nelle fasi finali della brunitura dell'acciaio (A. Stucchi, *Nuovo trattato teorico-pratico di corrispondenza mercantile ad uso della gioventù che applicasi agli studi commerciali ed industriali*, Milano 1850). I due brunini citati erano adoperati in pittura e venduti ad esempio sul mercato di Milano a inizi Ottocento, a prezzi ben diversi tra loro (quello inlgese assai più caro) ma inferiori a quelli delle altre terre (G. Rondelet, *Trattato teorico e pratico dell'arte di edificare di Giovanni Rondelet. Prima traduzione italiana sulla sesta edizione originale, con note e giunte importantissime per cura di Basilio Soresina*, Mantova 1831, tomo V, *Nota del traduttore*, p. 55). Altra ipotesi è che si tratti di un ossido di rame di colore rosso o grigio-verde, pigmento ottenuto dal verderame opportunamente cotto (P. Bensi, S. Vicini, E. Princi, M. Mazzucchelli, E. Pedemonte, *Identification of a rare brown pigment on Italian painting*, in *Proceedings of Art'05: 8th International Conference of Non Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce 2005, pp. 101-108). Tuttavia, le analisi finora eseguite non hanno rinvenuto pigmento rameico né alla Purità né in altre pitture murali. Resta comunque probabile si tratti di un rosso o violetto, essendo citato accanto al cinabro, e pregiato, avendo un costo quattro volte maggiore delle terre più care.
[20] A Tiepolo interessa il cinabro di miniera (il pigmento più costoso della lista: 27 lire per libbra), non quello prodotto artificialmente.

date, è l'impiego del tratteggio e della linea come elemento strutturante le forme, come pure la tavolozza che, fatto eccezionale, contempla – accanto al consueto blu di smalto (nel cielo e in quasi tutti gli azzurri) – il blu di Prussia, anche detto blu di Berlino, pigmento non impiegato in pittura murale in quanto sensibile agli alcali[21]. Essendo stato sintetizzato solo da pochi anni – nel 1704-1706 circa, a Berlino da parte di Johann Jacob Diesbach – e da poco commercializzato, è probabile che il pittore non ne conoscesse ancora le caratteristiche, e lo provasse qui in via sperimentale su muro, riservandolo, quantomeno nelle pareti, esclusivamente alle ombre della veste che cinge l'Ora che aggioga i cavalli, in primo piano (parete est)[22], alternandolo al blu di smalto usato per le luci (**figg. 2-3**). La distribuzione di quest'ultimo è indicata dalla colorazione rosso-rosata nelle immagini in infrarosso falso colore, mentre il blu di Prussia assume un colore azzurro scuro/nero (**fig. 4**).
Blu di smalto è stato adoperato negli altri affreschi esaminati: coerente con il suo impiego è infatti l'aspetto (chiaro in infrarosso) del manto dell'*Assunta* di Biadene di Montebelluna, dal colore intenso, strutturato per ampie zone d'ombra e di luce, e del suo cielo; tanto quanto la risposta degli azzurri della volta della Cappella del Santissimo Sacramento del Duomo di Udine, di un decennio più tardi (1726), che pure assumono una colorazione rosata in IR falso colore. Solo smaltino si registra parimenti in quegli anni nei dipinti del Palazzo patriarcale udinese[23].
Nel ciclo di Villa Baglioni (**figg. 2 e 5**) tutti i verdi risultano a base di terre, e di ossidi di ferro sono gli altri pigmenti adoperati, salvo i neri e il bianco di calce. Eccezionalmente, nella veste violacea che copre le gambe dell'Estate si individua l'impiego di cinabro, in una stesura che viene curiosamente ricoperta in toto da una campitura costituita da bianco e da una terra di colore morello, non sappiamo se per ovviare a squilibri cromatici che la brillantezza del cinabro poteva conferire, oppure per evitare rischi in termini di conservazione. Il cinabro (solfuro di mercurio), sebbene indicato nella succitata lista, è un pigmento di rado adoperato su muro, tendendo ad annerire in presenza di composti contenenti cloro, di luce e di umidità[24].
Ampio negli incarnati l'uso della terra verde e dei rossi (ombre rossicce connotano anche le figure di Biadene, e rosse o brune sono le linee che ne contornano gli incarnati), dati in generale per campiture liquide, a fresco – l'analogo delle campiture scure a larghe macchie che accomunano le prime opere su tela, quale ne sia il formato.
Ancora più notevole ci appare la gamma cromatica che, complici le varietà di terre ma anche opportune mescolanze e velature, Tiepolo riesce a dispiegare negli affreschi del palazzo Patriarcale di Udine, come si apprezza anche solo isolando un dettaglio dei carnati (**fig. 10**) in cui si riconoscono quattro-cinque tipi di ossidi di ferro diversi.
Diversamente da quanto accade a Massanzago, in cui usa quasi sempre ossidi di ferro per rendere cromie rosso-violacee, a Udine Tiepolo adopera i violetti in due tonalità principali, ottenute entrambe mescolando ocre rosse con smaltino.
Dato inatteso, nella parete della Galleria, la presenza di piombo in quantitativi abbondanti in alcune campiture, soprattutto rosse: nella scena di *Sara e l'angelo* nel panno in basso a destra e in parte nel suolo ai piedi dell'angelo; nell'episodio di *Labano incontra Rachele e Giacobbe* nel manto arancio, a base di ocre giallo-arancio, di Rachele; nel manto rosso dell'angelo a destra di *Abramo e i tre angeli*. Si dovrà trattare, alla luce dell'incrocio con i dati di riflettanza, di bianco di piombo (biacca) usato in funzione di schiarente, indice con tutta probabilità di stesure date a secco. Piombo compare pure in corrispondenza delle dorature, eseguite con foglie d'oro applicate su una mestica, e delle relative cornici brune. Non si è

[21] Sulle caratteristiche del blu di Prussia: B. Berrie, *Prussian Blue*, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3, a cura di E. West Fitzhugh, Washington 1997, pp. 191-218.
[22] Nonostante si tratti di una campitura consunta, complice l'essere ad altezza osservatore, si ritiene – sulla scorta delle analisi e osservazioni – che tale blu non sia di restauro, né di ridipinture antiche, ma originale.
[23] Le misure vis-RS e XRF – in grado di certificare la presenza di blu di smalto – sono state eseguite solo sulle pareti della Galleria degli ospiti, ma la risposta in IR falso colore qui ottenuta per le campiture azzurre è coerente con quella delle volte dei vari ambienti dipinti da Tiepolo.
[24] Andrea Pozzo afferma di adoperare cinabro, ma opportunamente trattato e solo per affreschi in interni (A. Pozzo, *Breve instruzione per dipingere a fresco*, in *Perspectiva Pictorum et Architectorum Andreae Putei e Societate Jesu. Pars prima-secunda, in qua docetur modus expeditissimus delineandi optice omnia quae pertinent ad Architecturam*, Roma 1693-1702, cui si rimanda anche per la lista dei pigmenti adatti al buon fresco).

invece mai rilevata[25] la presenza di cinabro.

2. La tavolozza nella pittura a olio

Nella pittura a olio, ai pigmenti della precedente lista potevano aggiungersi, nel Settecento, il minio, color arancio, le lacche rosse di varia tonalità, la gamma dei gialli di piombo – litargirio, giallorino di piombo e stagno e il più nuovo giallo di Napoli (giallo di piombo e antimonio)[26] – l'azzurro di lapislazzuli nonché, progressivamente meno usati, verdi a base di rame (verderame, in specie) e solfuri d'arsenico gialli (orpimento) e arancio (realgar). Il bianco di piombo (biacca) al posto del bianco di calce. Ma esiste anche, come detto, dopo la sua commercializzazione intorno al 1709[27], il blu di Prussia (ferrocianuro ferrico), assai più economico del prezioso lapislazzuli e in grado di fornire, oltre a blu cupi o blu-petrolio, se opportunamente mescolato con biacca anche tinte brillanti e azzurri chiari[28]. Ha invece assai poca fortuna nella pittura a olio tiepolesca lo smaltino[29], ma non sappiamo se lui e i suoi colleghi fossero già consapevoli, dopo quasi due secoli dal suo ampio impiego a Venezia, dei fenomeni di scolorimento a cui questo pigmento va incontro nel medium oleoso, di cui abbiamo svariate testimonianze in Veronese e Tiziano, ad esempio, con manti e cieli virati al grigio-verde o addirittura al bruno, o al rosato. Invece, ben poco usato – e non riscontrato in Tiepolo – risulta l'indaco, colorante impiegato in forma di lacca blu[30].
Le analisi hanno rivelato un impiego assai precoce di blu di Prussia da parte di Giambattista, che si trova già nel piccolo ovale di rame delle Gallerie dell'Accademia di Venezia datato al 1715-16 e sistematicamente in tutte le tele esaminate, a partire da quella del Castello Sforzesco di Milano. Finora, le prime testimonianze d'uso di tale pigmento si registravano nella *Crocifissione* di Burano[31] e nel *Potere dell'eloquenza* del Courtauld Institute[32], quindi dal 1722 circa in avanti. L'uso precoce di un pigmento nuovo, sulla cui durabilità e compatibilità ben poco si sapeva, è indice di sperimentazione e insieme di spegiudicatezza da parte del pittore, oltre che – si direbbe – della sicurezza con cui i vendecolori veneziani lo commerciavano.
Nell'ovalino de *L'età e la morte* assistiamo alla mescolanza, fino ad allora inedita, di lacca carminio con blu di Prussia, in luogo degli azzurri tradizionali. Il carminio (di cocciniglia americana, probabilmente) non è un pigmento molto usato da Tiepolo – che spesso gli preferisce il brillante cinabro, scurito con ocre rosse e pigmento nero[33] più che con lacca, anche nel piccolo formato dei bozzetti[34] – e che

---

[25] Almeno limitatamente alle pareti della Galleria degli ospiti, le sole che le condizioni logistiche han permesso di studiare.
[26] Giallo di solo piombo (litargirio) e due tipologie di giallo di piombo e antimonio sono state rinvenute ad esempio nella pala di Tiepolo a Rovetta: P. Baraldi, G. Laquale, G. Poldi, *Dal bozzetto alla pala della Gloria d'Ognissanti. Pigmenti e tecniche di Tiepolo alla luce delle analisi non invasive*, in *Giambattista Tiepolo. Il restauro della pala di Rovetta. Storia conservativa, diagnostica e studi sulla tecnica pittorica*, a cura di A. Pacia, Firenze 2011, pp. 33-48, in part. pp. 41-45.
[27] Ad oggi, il primo riscontro d'impiego del blu di Prussia è nel *Seppellimento di Cristo* di Pieter van der Werff (Bildergalerie, Sanssouci, Potsdam), del 1709 – J. Bartoll, *The early use of Prussian blue in paintings*, in *Art 2008. 9th International Conference on Non Destructive Testing of Art* (Jerusalem, 25-30 May 2008), Jerusalem 2008.
[28] Non si notano nei dipinti di Tiepolo alterazioni cromatiche – scurimenti – cui il blu di Prussia può essere soggetto (J. Kirby, D. Saunders, *Fading and Colour Change of Prussian Blue: Methods of Manufacture and the Influence of Extenders*, "National Gallery Technical Bulletin", 25, 2004, pp. 73-91), se non forse nelle tele giovanili dell'Ospedaletto.
[29] Smaltino è stato individuato ad oggi nel cielo del bozzetto della pala di Rovetta (P. Baraldi, G. Laquale, G. Poldi, *Dal bozzetto alla pala della Gloria d'Ognissanti*, cit., p. 47), da ritenersi presenza eccezionale.
[30] L'impiego cospicuo di indaco nei blu, accanto a lapislazzuli, è stato riscontrato recentemente in vari dipinti di Vittore Ghislandi (vedi caso studio precedente), ma non sappiamo, allo stato attuale delle ricerche, in quale misura tale pigmento fosse diffuso anche in altri pittori sei-settecenteschi.
[31] S. Volpin, *I materiali e la tecnica pittorica di Tiepolo giovane alla luce delle indagini chimico-stratigrafiche*, in *Tiepolo, la Crocifissione di Burano. Un capolavoro restaurato*, a cura di G. Manieri Elia, A. Mariuz, G. Nepi Scirè, Venezia 2003, pp. 82-85.
[32] P. Bensi, *"Una franchezza e leggiadria indicibile di pennello"*, cit..
[33] Così si ha infatti nel manto rosso del citato piccolo ovale di rame.

riscontriamo però non di rado nelle opere giovanili: nel vessillo del citato dipinto del Castello Sforzesco di Milano, in poche occasioni nelle mitologie dell'Accademia, come nel peplo di Diana, nella veste rosa della Madonna nel *San Domenico in gloria* (**fig. 11**). Nell'azzurro del manto della donna nel *Miracolo del paralitico* al lapislazzuli sono aggiunte piccole quantità di lacca carminio.
A fianco del blu di Berlino, il lapislazzuli continuerà ad essere impiegato da Tiepolo, in varie opere anche di piccolo formato, per dettagli, e in generale per offrire una tinta più chiara, brillante, come variante a quel blu. Ecco allora che nel *San Domenico in gloria*, modello per il soffitto di una cappella della chiesa dei Santi Giovanni e Paolo, alcune campiture ospitano sia il blu di Prussia sia l'oltremare.
Anche nel periodo giovanile si conferma l'ampio utilizzo di terre verdi – in luogo dei verdi di rame – e di giallo di Napoli, forse in forma ternaria, contenente cioè piombo, antimonio e poco stagno, a giustificare le modeste quantità[35] di questo elemento rispetto all'antimonio. Ampio l'uso della terra gialla e degli altri ossidi di ferro. I solfuri di arsenico in campiture arancio, assai amati nella pittura veneziana, sono stati individuati in poche opere successive, esaminate per l'occasione. Ne impiegano talvolta anche, nei primi decenni del '700, Fra' Galgario e la sua bottega[36].
Quanto alle tele Tiepolo, nelle prime opere e segnatamente nei dipinti dell'Ospedaletto, sembra preferire tele a densità piuttosto bassa (8x8 o 10x10 fili/cm), la cui impronta ortogonale resta evidente al recto negli scuri, mentre nei chiari viene coperta da corpose pennellate talora, come si apprezza nel *Sacrificio di Isacco*, estremamente materiche (**fig. 9**), con segni a tratteggio parallelo specie riservati alle luci degli incarnati, ma non ancora ben strutturati secondo una coerenza d'uso. Caratteri che tornano in vari dipinti giovanili, tra cui nel *Martirio di San Bartolomeo* di San Stae.
Nel piccolo formato, nella *Madonna con il Bambino venerata da quattro santi francescani* come nel piccolo *Trionfo di David* del Louvre, l'osservazione ravvicinata suggerisce che Tiepolo abbia impiegato un pennello con setole assai morbide, tondo, per le ombre liquide e gli scuri, invece soprattutto uno a punta piatta per le luci, cariche di biacca.
Le preparazioni delle tele scure, marroni, a base di terre e olio siccativo – con eventuali aggiunte di minio e biacca per accelerare l'essiccazione, e carbonato di calcio – tendenzialmente più scure che negli anni trenta, in cui Tiepolo lavorerà anche su fondi rossicci, sanciscono una prima macroscopica differenza tra la pittura murale, che s'avvantaggia del fondo chiaro, per quanto il colore sia coprente, e quella su supporto mobile, che parte da fondi scuri "a levare" con i chiari, favorendo però anche la tecnica rapida, saturando il colore finale.
Rari appaiono i fondi chiari, probabilmente imprimiture, anche localizzate, sopra preparazioni scure[37]. Sembra il caso delle ampie tele dipinte a partire dal principio degli anni venti per Ca' Zenobio, molte delle quali sono proprio giocate su tinte chiare, quasi cromie da affresco. Tra queste, nel *Cacciatore a cavallo* e nel *Cacciatore con cervo* della Fondazione Cariplo a Milano, con datazioni oscillanti tra il 1720 circa fino ai primi anni trenta, emerge al margine di alcune campiture un fondo beige, forse riservato al paesaggio. Anche la pennellata è rapida, e svolta per ampie parti con pennelli larghi. Impressionante per tecnica la tela di questo ciclo conservata al Prado, in cui Tiepolo sembra ragionare più che altrove sulla lezione tizianesca circa l'uso del pennello a tocchi e "sfregazzi", e i due prigionieri ricordano ad esempio le figure delle tele di Tiziano nel soffitto della chiesa di Santo Spirito in Isola a Venezia, nonché alcuni dei precedenti pennacchi dell'Ospedaletto. Più sperimentali appaiono le successive tele per Ca' Dolfin, in cui le piccole figure degli sfondi assumono, nella rapidità della corsa del pennello e nei fondi poco lavorati, accenti tintoretteschi.
Nei bozzetti relativi ad affreschi pare curioso il fondo scuro, che non permette la giusta percezione dell'opera in funzione dell'esito murale, e testimonia come tali bozzetti valessero a studiare masse ed equilibri cromatici (aspetto che i disegni non possono offrire), ma non precisamente gli effetti di luce, che solo la conoscenza approfondita dell'ambiente da dipingere può fornire.

---

[34] G. Poldi, *La tavolozza di Tiepolo nei bozzett*, cit..
[35] Come hanno indicato le analisi XRF.
[36] Si rimanda al caso studio su Fra' Galgario, che precede.
[37] Solo dei microprelievi possono indicarci in che modo e dove si usino fondi cromatici specifici per le diverse campiture.

3. Sulla tecnica della pittura murale

E' bene chiarire, a questo punto, che Tiepolo nella pittura murale, e almeno fin da Massanzago, fa uso di una tecnica ibrida, che prevede accanto a un ampio uso del buon fresco, per stendere le basi cromatiche delle figure e dei paesaggi, i cieli, notevoli interventi a mezzo fresco, in finitura, per uniformare e collocare ora le luci ora le ombre, specie nei dettagli[38]. Ciò gli consente di mettere a frutto la sua rapidità d'esecuzione, ben nota ai contemporanei – la maniera "spedita e risoluta" di cui scrive il Da Canal, che ne segna l'uscita dall'orbita del maestro Lazzarini. Tiepolo è infatti uso lavorare con ampie porzioni di intonaco fresco, di alcuni metri quadrati, anche tali da includere più figure di cospicue dimensioni: in tal modo necessita di un accurato disegno, che trasferisce per mezzo di incisioni, anche profonde, nell'intonachino, che gli permetta di risparmiare tempo in fase pittorica, procedendo senza tentennamenti. Per questo non è raro trovare nei suoi affreschi il segno inciso che delimita le zone d'ombra da quelle in luce, almeno le principali, e alcuni dettagli secondari, in qualità di promemoria. Si osservi ad esempio la figura dell'Autunno a Massanzago (**fig. 14**).
La profondità di alcune linee di incisione, qui come a Udine, suggerisce che Tiepolo accompagni il probabile lavoro "da cartone" in scala 1:1 con incisioni dirette, e/o che adoperi carte (patroni) molto morbide, in grado di garantire una volta calcati i contorni un segno netto sull'intonaco fresco [39].
L'impiego di un intonaco ruvido, granuloso, quasi sempre riscontrato nelle pitture qui esaminate (**fig. 10**), è come noto funzionale a una migliore adesione delle pennellate dipinte a mezzo fresco con il supporto, e si ottiene piallettando la malta come si trattasse di un arriccio[40] o granendola come suggerisce padre Pozzo, sollevandone i granelli di sabbia col pennello[41]. Notiamo che a meno di eventi traumatici (infiltrazioni, sismi, etc.) in Tiepolo le finiture restano ben connesse all'intonaco, e questo all'arriccio sottostante.
Il mascheramento del confine delle giornate implica una grande abilità e rapidità nella stesura, con maestranze capaci di garantire la medesima porosità e granulometria e levigatezza ai brani d'intonachino successivamente apposti.
Nei cicli studiati, le cornici architettoniche, frutto del lavoro del quadraturista Mengozzi Colonna, precedono di norma le figurazioni e, in controtendenza con le regole tipiche dell'affresco, Tiepolo nelle pareti preferisce iniziare a dipingere dal basso, come si individua sia a Udine sia a Massanzago. Ma non è affatto semplice in vari casi, anche in luce radente, determinare il confine tra le giornate di lavoro, dal momento che Tiepolo riesce a mascherarle molto bene, dissimulandole a volte lungo linee di contorno delle figure, sfruttando i cambi di colore tra le campiture. A Villa Baglioni, ad esempio, le diverse tonalità del cielo nel *Fetonte chiede ad Apollo il carro del sole* (**fig. 2**) ben distinte, senza sfumature, a restituire stratificazioni di nubi, spesso celano la partizione delle giornate, in una maniera forse ancora macchinosa, che si correggerà nelle successive prove.
Se i nessi stilistici, e di conserto tecnici, tra l'*Assunta* di Biadene e il successivo ciclo di Massanzago sono evidenti, nondimeno si rilevano differenze importanti alla luce degli sviluppi futuri che si registrano a Udine.
A Villa Baglioni è introdotta una serie di motivi tecnico-espressivi che vanno dalle ombre colorate – anche semplici brevi tocchi di colore, blu in genere – in alcune figure, come nel Tempo che regge la falce (**figg. 6-7**) e nell'Inverno, alla novità dell'impiego di tratteggi, usati per accennare i piani del volume (come nel muso del cavallo bianco) o per segnalare il contorno di ombre, come avviene, in maniera alquanto goffa, nella gota della Primavera. Alcuni particolari sono dipinti senza l'ausilio dell'incisione, a secco, probabilmente perché non previsti in origine, come una delle Ore o la Eliade sullo sfondo (**fig. 5**).
Negli affreschi tanto quanto nelle tele Tiepolo, fino ai primi anni venti, tende a mantenere ombre e luci

---

[38] E' probabile che, per interventi finali, poco estesi, Tiepolo usi anche la pittura a secco, ma tale determinazione può venire solo a seguito di analisi specifiche, tipicamente basate su microprelievi.
[39] Per plausibili ipotesi sul procedere di Tiepolo nelle fasi preparatorie dell'affresco, M. Bonelli, M.G. Vaccari, *Dall'idea alla pittura*, cit., pp. 96-102.
[40] G. Botticelli, *Metodologia e restauro delle pitture murali*, Firenze 1992, p. 29.
[41] A. Pozzo, *Breve instruzione per dipingere a fresco*, cit..

ben separate, come macchie, non fuse dal chiaroscuro o da passaggi intermedi come è solito fare ad esempio Piazzetta.

4. Esperimenti ed evoluzioni. Dalla macchia alla linea

L'affresco dello scalone del Palazzo patriarcale di Udine appare, a un'osservazione ravvicinata, particolarmente materico, con spessori ben superiori rispetto agli altri affreschi del luogo, compresi i monocromi della Creazione che lo contornano, soprattutto in corrispondenza delle nubi. Analisi svolte da Franco Brunello anni or sono hanno indicato la presenza di gesso (selenite, varietà di gesso cristallino) mescolata alla calce[42]. Miscele di calce e "polvere di selenite" sono citate da Palomino a proposito della tecnica pittorica di Agostino Mitelli, pittore bolognese seicentesco, apprezzato quadraturista, da lui ritenuto "il pittore che possedeva la migliore tecnica a fresco dei suoi tempi"[43]; non a caso la selenite è abbondante nelle colline bolognesi, e assai diffusa ivi.
Non sappiamo come tale tecnica venga appresa da Tiepolo – forse tramite Mengozzi Colonna? – ma possiamo ipotizzare il senso di una tale sperimentazione, specie nelle nubi, la cui costruzione a onde beneficia dei rialzi materici, che determinano effetti chiaroscurali, specie in alcune ore del giorno, che si aggiungono al colore.
Un simile effetto è reso su tela – tramite il solo colore, con luci chiare ai bordi delle masse di vapore – nel fumo che si sprigiona dall'incensiere dell'*Eliodoro saccheggia il tempio*, ritenuto coevo o di poco anteriore, e nello stesso giro d'anni lo troviamo accennato, in piccolo, nella nube bianca delle *Tentazioni di Sant'Antonio*.
Nei monocromi della Creazione il fondo di ocra gialla è lavorato con punti marroni verso l'orizzonte, a suggerire vagamente quella vibrazione che nelle decorazioni della volta della Galleria è data da quadratini d'oro e colpi di bruno e bianco, alludendo a dei fondi musivi. La scelta cromatica "in tono minore" per i riquadri dello scalone, inclusa la terra morella dal tono rosato per i finti bassorilievi biblici, è probabilmente intesa a non distrarre l'osservatore dalla scena centrale con la cacciata da parte dell'arcangelo Michele degli angeli ribelli. Per questi ultimi il pittore inventa una soluzione tecnicamente innovativa, superando il limite imposto dalla cornice con l'aggetto di un braccio e di una gamba grazie a tavole preparate e cementate al muro che sormontano la cornice stessa. Una opzione di sfondamento che nello stesso anno propone anche nella cappella del Santissimo in Duomo, con l'ala dell'angelo che travalica la cornice marcapiano della volta. Si tratta di soluzioni che rappresentano delle eccezioni all'ottica di Tiepolo, che cercherà altrimenti l'illusionismo prospettico dallo stretto dialogo con l'opera del quadraturista, riservando spazi che nei citati casi erano evidentemente imposti a priori.
Le osservazioni tecniche, se si ammette una evoluzione del pittore verso una complessità crescente della strutturazione delle figure, come si arguisce dalle opere su tela, suggeriscono alcune riflessioni ulteriori circa la sequenza dell'intervento tiepolesco al Palazzo patriarcale. Generalmente la critica ipotizza che lo scalone d'onore sia dipinto prima della Galleria degli ospiti, all'atto della sua costruzione, e che la sala rossa del tribunale sia eseguita per ultima[44]. Che questa, ossia il *Giudizio di Salomone*, sia l'opera più matura della serie lo spiega la raffinatezza esecutiva, che va ad accompagnare la straordinaria impaginazione architettonica, decorativa e anche cromatica. Qui troviamo un pittore che ha già elaborato la soluzione tecnica che lo accompagnerà per molti anni, e che puntualmente troviamo a Villa Loschi, a Palazzo Casati (Dugnani) a Milano e in varie opere degli anni trenta, ossia l'uso del tratteggio parallelo in alternanza chiaro e scuro: dato con tratti brevi per tornire gli incarnati, con pennellate più lunghe e fluide per rendere i tessuti, specie quelli serici. Con effetti eccezionali sia a olio, come si apprezza nella veste candida dell'*Immacolata concezione* del Museo Civico di Vicenza, che sembra passare

[42] Analisi inedite; per gentile comunicazione di Angelo Pizzolongo, restauratore della Soprintendenza ai Beni Storici Artistici e Etnoantropologici del Friuli Venezia Giulia.
[43] A. Palomino de Castro y Velasco, *El museo pictorico y escala optica*, Madrid 1724, I, 40. Si veda anche R.E.L. Panichi, *I principi della pittura figurativa nelle testimonianze degli artisti e degli scrittori d'arte*, Pisa 1977, p. 132.
[44] Sono firmati ma non datati sia il *Giudizio di Salomone* ("Gio Batta Tiepolo") sia *Labano incontra Rachele e Giacobbe* ("B.T.", alla base del manto di Rachele, nero su bruno scuro).

per una meditazione di certi esiti tecnici di Jacopo Bassano, sia a fresco, dove la resa del riflesso e del cangiante è assai più difficile, anche complice la tavolozza.
Nello scalone e nella Galleria si legge invece una predominanza delle corse del pennello fluide e zigzaganti, per luci e ombre, non strutturate in una maglia di pennellate fascianti, anzi in generale appoggiate su ampie liquide campiture dai toni squillanti o biavi. Lo vediamo bene in infrarosso nell'arcangelo Michele, evidenziando l'immagine riflettografica alcune linee non immediatamente individuabili a occhio nudo.
Ancora in parte entro l'orbita della pittura a macchie di colore vista ad esempio a Villa Baglioni, ma frutto di una qualità grafica più matura, e di una totale coerenza stilistica, le scene della Galleria degli ospiti (parete e volta) sono tecnicamente prossime al soffitto di Palazzo Sandi e quindi possibili anche prima dell'affresco dello scalone.
Per un lungo periodo, negli anni venti, le "maniere" di Tiepolo, o meglio le diverse soluzioni tecnico-stilistiche, convivono nell'estrema versatilità e recettività di questo artista, in una coesistenza che a volte spiazza, e che rende difficile stabilire l'evoluzione del suo lavoro in un percorso dallo sviluppo lineare.
Nel 1726, la piccola tela della *Risurrezione di Cristo* dipinta per l'altare della Cappella del Sacramento del Duomo di Udine mostra nell'ampio margine sinistro, non dipinto perché sotto cornice[45], e in qualche zona dove la pittura è meno coprente, una base bruno chiaro, e presenta marcate linee di contorno con terra bruna per la figura del Cristo, dove si staglia sulle nubi chiare, e per le pieghe della sua veste, con segno rapido e spezzato. Tiepolo anticipa e già padroneggia quelle caratteristiche che diventeranno la prassi in numerose tele seguenti, in primis nei bozzetti o modelli, ponendosi come una sorta d'evoluzione dei profili marcati del periodo giovanile.
Nonostante le differenze di scala, una disamina della corsa del pennello tra affreschi della Galleria e bozzetto del *San Domenico in gloria*, del 1723, ci mostra la facilità con cui Tiepolo sa costruire con pochi tratti i volti, ad esempio (**figg. 11-13**), con rapidi movimenti del polso, con la pennellata sintetica che forma insieme naso e fronte, o ombre dell'occhio e del naso, sia in muro sia in tela, senza bisogno di staccare le setole dal dipinto. E' una modalità ben diversa da quella a brevi tocchi paralleli che connota le – appena precedenti – mitologie dell'Accademia, curate e quasi miniaturistiche, in una ricerca di solidità e rotondità dei corpi che pure resterà sempre viva nel pittore, a far da contraltare alla felicità nell'invenzione, nella costruzione, nella linea di contorno e nella luce.
La strutturazione delle figure per tratteggi ora più liquidi ora più serrati, negli affreschi udinesi appena accennata (nel *Giudizio* in specie), diventerà coerenza operativa funzionale all'effetto stereometrico dagli anni trenta. E avrà gli esiti nelle pennellate brune parallele a seguire le ombre nei corpi, ora più secche ora più liquide, che vediamo negli affreschi della Cappella Colleoni di Bergamo e della vicentina Villa Loschi a Biron di Monteviale e, ormai negli anni quaranta, nei tratteggi di affreschi come quelli milanesi di Palazzo Clerici, in cui Tiepolo esprime tutti i possibili registri tecnici ed espressivi della lavorazione a fior di pelle, monoclina o a inclinazione variata, a diversa densità o incrociata, e persino fittamente intrecciata.

[45] L'ingombro della cornice era evidentemente noto a Tiepolo, che non ha dipinto l'area corrispondente all'aggetto del capitello marmoreo di sinistra.

PARTE II.

ANALISI DI DOCUMENTI

II.A
Tecniche di recupero dei testi cancellati

Per palinsesto (dal greco πάλιν + ψηστὸς, "raschiato di nuovo") si intende una pagina manoscritta, rotolo di pergamena o libro, in epoca romana anche tavoletta incerata, che è stata scritta, cancellata e scritta nuovamente.
Della vasta letteratura sui palinsesti, specialmente i codici palinsesti di epoca medioevale, oggetto di questo studio, diamo nel seguito alcune coordinate funzionali a introdurre il problema del recupero della scrittura cancellata.

1. Sui palinsesti: cenni storici

La pratica del riuso di supporti scrittori è nota fin dall'antichità: si hanno infatti testimonianze di papiri egizi palinsesti, e il termine palinsesto è adoperato con accezione simile da Catullo, Cicerone, Plutarco a proposito di scritture eseguite sopra scritture[1]. Durante il medioevo, occidentale così come orientale, la pratica del reimpiego del supporto si diffonde ampiamente, nell'orizzonte culturale che fa del reimpiego in genere una forma mentis e in certo modo uno strumento di lavoro: reimpiego di modelli classici, dalle parti di sculture e architetture a quello di immagini e luoghi, fisici o letterari. Importante se non fondamentale, nell'operazione di riuso di materiali scrittori da parte della cultura medioevale, la natura del supporto stesso, la pergamena, più resistente del papiro e più facilmente riutilizzabile[2]. Non solo la prassi del riuso avveniva in centri monastici, se è vero che a Firenze la pergamena di reimpiego, di pecora o di capretto, era venduta dai cartolai analogamente a quella nuova. D'altro canto proprio nei centri monastici, e tipicamente di quelli che secondo i canoni odierni definiremmo periferici si è riscontrato il numero maggiore di manoscritti palinsesti: in Occidente saranno i centri di fondazione irlandese, in Irlanda come sul continente (San Gallo, Bobbio, Luxeuil) a mostrare una spiccata attitudine verso tale prassi[3]. Prassi radicata, oltre che su basi culturali, sulla carenza o inadeguatezza dell'offerta rispetto alla domanda. Una cogente necessità di supporti scrittori che certo dipende dal luogo e dal momento storico (la discesa del Longobardi nella penisola italiana, ad esempio) e che – esaminati i circa centoventi palinsesti latini schedati da Lowe[4] – appare concentrata tra VII-IX secolo e, in minor misura, XII.
La prassi del reimpiego è forse solo di rado riconducibile alla mancanza di materia prima ovina da destinare allo scopo, semmai piuttosto alla penuria di professionalità in grado di lavorare adeguatamente le grandi quantità di pelli richieste dalla intensa attività degli *scriptoria*, non meno che a ragioni economiche, miranti a ridurre i costi di approvvigionamento. Si aggiunga che la qualità materica dei supporti antichi era spesso assai alta, tanto da rimanere robusta anche dopo le cancellazioni, che avvenivano o mediante lavaggio o raschiatura, di norma con pietra pomice. Per la cancellazione è anche documentato l'impiego di calce, polvere di marmo, acqua, latte, formaggio, vino, gusci d'uovo macinati.

---

[1] G. Cavallo, *L'immagine ritrovata. In margine ai palinsesti*, "Quinio", 3, 2001, pp. 5-16.
[2] Sulle tecniche di praparazione e usi della pergamena come supporto scrittorio si rimanda soprattutto, per ampiezza di approccio, a: *Pergament. Geschichte, Struktur, Restaurierung, Herstellung*, a cura di P. Rück, Sigmaringen 1991, e in particolare al contributo di M. Gullick, *From Parchmenter to scribe: Some Observations on the Manifacture and Preparation of Medieval Parchment based upon a Review of Literary Evidence*, in *Pergament*, cit., pp. 145-157; da integrare con F.M. Bischoff, *Observations sur l'emploi de différentes qualités de parchemin dans les manuscrits médiévaux,* in *Ancient and Medieval Book Materials and Techniques*, a cura di M. Maniaci, P.F. Munafò, atti del convegno (Erice, 18-25 September 1992), Città del Vaticano, 1993, I, pp. 57-94.
[3] E.A. Lowe, *Codices rescripti. A list of the oldest latin palimpsests with stray observations on their origin*, in E.A. Lowe, *Paleographical Papers 1907-1965*, a cura di L. Bieler, Volume 2, Oxford 1972, pp. 480-519.
[4] Ivi.

La necessità di una vera a propria raschiatura dipende dall'alta penetrazione dell'inchiostro metallo-gallico all'interno della pergamena[5].
Esistevano in merito anche ricette, come la seguente:

> «Quicunque in semel scripto pergameno necessitate cogente iterato scribere velit, accipiat lac imponatque pergamenum per unius noctis spacium. Quod postquam inde sustulerit, farre aspersum, ne ubi siccari incipit in rugas contrahatur, sub pressura castiget quoad exsiccetur. Quod ubi fecerit, pumice cretaque expolitum priorem albedinis suae nitorem recipiet»[6]

Fogli cancellati erano talora reimpiegati anche in nuovi codici di qualità medio-alta, non solo in quelli di uso corrente. I "rasores" o "abrasores cartarum" costituiscono una vera e propria specializzazione, almeno in alcuni monasteri o *studia* cittadini.
La stessa tipologia di documenti che vengono cancellati è argomento non del tutto secondario, trattandosi non solo di testi pagani ma anche, soprattutto, ecclesiastici ormai obsoleti, oppure opere mutile, scritture in genere ormai inservibili e talora incomprensibili. Vengono non di rado utilizzati testi altrimenti destinati all'eliminazione, forse ad essere usati per estrarre colla di pelli, e quindi, grazie al riuso, salvati dall'oblio.
Con l'introduzione della carta in Europa, a partire dal XII-XIII secolo, termina progressivamente la produzione di palinsesti, per quanto documenti con più livelli di scrittura, in genere non su pergamena ma su carta, compaiano talvolta anche in epoche successive, e per certi aspetti gli stessi disegni, di norma su carta, quando celino prime o diverse versioni poco o nulla leggibili possono essere considerati a modo loro palinsesti.
L'interesse per i palinsesti si sviluppa dalla metà del XVIII secolo, grazie all'opera di Franz Anton Knittel, che nel *Commentarius* che apre la sua edizione (1762) dei frammenti gotico-latini scoperti nel manoscritto Weissemburgensis 64, apre la strada alla *Palimpsestforschung*. Alcuni tentativi quasi isolati e non di ampio respiro esistevano già da fine Settecento, con Jean Boivin e, più tardi, con Bernard de Montfaucon[7]. All'incipit del secolo XIX si imporrà la figura di Angelo Mai, per importanza delle scoperte, metodo e lavoro editoriale: scoprirà e pubblicherà tra gli altri i palinsesti dell'epistolario di Frontone (Ambrosiano E 147 sup e Vaticano lat. 5750) e del *De re publica* di Cicerone (Vaticano lat. 5757).

1.1 Sulla visualizzazione della scrittura inferiore

Quanto agli strumenti di lettura e decifrazione del testo cancellato sottostante, per tutto il corso del Settecento si impiegano sostanzialmente due tecniche: una non invasiva e una invasiva. La prima consiste nell'uso di condizioni di luce tali (ad esempio luce solare diffusa o radente a vari angoli) da favorire il più possibile il recupero delle scritture inferiori, nonché di forti lenti d'ingrandimento. La seconda modalità, invece, prevede l'uso di un reagente chimico per riportare a vista le scritture scomparse (si poteva andare dal liquido di decantazione di cipolle immerse nel vino all'infusione di noce di galla in alcool): il reagente a base di noce di galla bollita in acqua, inventato da Leonardo Targa[8] e

---

[5] M. Plossi Zappalà, *Gli inchiostri da manoscritto: composizione, alterazioni, conservazione,* in *Libri e documenti. Le scienze per la conservazione e il restauro*, a cura di M. Plossi e A. Zappalà, Gorizia e Mariano del Friuli 2007, pp. 375-392, in specifico p. 383. Per una dettagliata trattazione di questo tipo di inchiostro si rimanda alla parte B di questa sezione.
[6] München, Bayerische Staatsbibliothek, clm 18628, f. 105v. Può anche vedersi il sito: http://www.bml.firenze.sbn.it/rinascimentovirtuale/pannello02.shtm (ultimo accesso novembre 2011).
[7] Per un profilo storico circa il recupero dei testi palinsesti: S. Timpanaro, *Angelo Mai*, "Atene e Roma", n.s. 4, 1956 (riedito in: S. Timpanaro, *Aspetti e figure della cultura ottocentesca*, Pisa 1980, pp. 225-271), F. Lo Monaco, *«In codicibus ... qui Bobienses inscribuntur»: scoperte e studio di palinsesti bobbiesi in Ambrosiana dalla fine del Settecento ad Angelo Mai (1819)*, "Aevum", 70 (3), 1996, pp. 657-719.
[8] Scriveva il Targa in una lettera del 1765 al bibliotecario della Laurenziana Angelo Maria Bandini: "Questo rimedio io lo ho scoperto in un mio simile bisogno, e lo ho adoperato con tutta riuscita. Facendo dunque bollire della galla

pure impiegato dal Mai, fu sicuramente lo strumento più diffuso nella seconda metà del XVIII secolo e per buona parte del secolo successivo. L'Ottocento vide però, col progredire delle scienze chimiche, l'applicazione – spesso mediante immersione dei fogli nella soluzione approntata, o tramite spugnatura – di composti di sintesi in qualità di reagenti sulle pergamene, come il ferro cianuro potassico[9] (la tintura Giobert impiegata da Amedeo Peyron) e il solfuro di ammonio.
A fronte dell'incremento di leggibilità ottenuto, il metodo invasivo delle "tinture" ha sovente prodotto, specie nelle mani di utilizzatori non attenti e poco abili, scurimenti e macchie brune (noce di galla) o azzurre (ferrocianuri di potassio), addirittura annerimenti e perdita di leggibilità dei testi, tanto che già nel 1898 la condanna ufficiale dei reagenti chimici viene espressa in una conferenza sulla conservazione del libro a San Gallo[10].
Nel caso del ferrocianuro di potassio ($K_4[Fe(CN)_6]$) e del ferricianuro di potassio ($K_3[Fe(CN)_6]$), essi venivano usati per il riconoscimento e la visualizzazione di ioni ferrici, dando rispettivamente, in presenza di Fe^{3+} e di Fe^{2+} una colorazione blu (blu di Prussia). Il ferrocianuro di potassio è anche adatto al riconoscimento di ioni del rame, in presenza del quale si ha una colorazione rosso bruno (rame esacianoferrato). Altro reagente impiegato era il tiocianato (o solfocianuro) di potassio (KSCN), che in presenza di Fe^{3+} assume una colorazione rosso vivo.
Verso la fine del XIX secolo si annovera anche un metodo a base di estratto di fiori (di ricetta ignota) applicato dal restauratore napoletano Cristoforo Marino, tale da conferire alla scrittura cancellata un colore nero-verdastro, pur sempre tingendo in parte la pergamena stessa.[11]
All'alba del secolo XX saranno quindi le tecniche non invasive di immagine a costituire la nuova frontiera, a partire dalla fotografia[12] e dalla illuminazione con radiazione ultravioletta (lampada di Wood), con tentativi svolti anche con i raggi Röntgen (radiografia). Franz Ehrle – tra le anime del congresso di San Gallo – promosse la riproduzione fotografica di alcuni dei palinsesti scoperti e trattati da Mai.
Nel 1912 il benedettino dom Raphael (alias Gustav Alfred) Kögel incrementò il grado di visibilità delle scritture inferiori mediante differenziazione cromatica, ottenuta impiegando filtri di luce e lastre fotografiche opportune[13]. Nel 1913 fu pubblicato il primo volume di fotografie di un codice palinsesto (Sangall. 193), realizzate impiegando la fluorescenza, con il metodo messo a punto da Kögel, che l'anno successivo trattò della fotografia di palinsesti nella sua monografia sulla fotografia di documenti storici[14]. Simili sperimentazioni avevano luogo in Italia, a Firenze, a opera del fotografo Luigi Pampaloni[15]. La prima ricca monografia dedicata alla fotografia di palinsesti fu pubblicata da Kögel nel 1920, con dettagli circa materiali e metodi impiegati[16]. Risultati di alto livello vennero raggiunti un po' ovunque, in

---

nell'acqua, se, colata quest'acqua, si bagna di essa leggermente con una spugna lo scritto che non bene apparisce, asciugato che sia, apparirà benissimo. Intendo quella galla stessa ridotta in piccoli pezzetti, la quale si adopera per fare l'inchiostro. Il rimedio è facile e di nessuna spesa" (E. Casanova, *Archivistica*, seconda edizione, Siena 1928, p. 107).

[9] La ricetta di Giobert recita: "idrocianuro di ferro e di potassio e più precisamente: acqua parti 15; ferrocianuro di potassio parte 1; acido muriatico parte 1, che dà, come tutti i cianuri, una colorazione turchina" (Ivi).

[10] Si veda ad esempio: E. Casanova, *Archivistica*, cit., pp. 107-112.

[11] M. Plossi Zappalà, *Gli inchiostri da manoscritto*, cit., p. 384.

[12] Si veda anche, per l'evoluzione tecnologica nel campo dell'esame di palinsesti, C. Faraggiana di Sarzana, *La fotografia applicata a manoscritti greci di difficile lettura: origini ed evoluzione di uno strumento di ricerca e i principi metodologici che ne regolano l'uso*, in *El palimpsesto grecolatino como fenómeno librario y textual*, a cura di A. Escobar, Zaragoza 2006, pp. 65-80.

[13] R. Kögel, *Die Photographie unleserlicher und unsichtbarer Schriften der Palimpseste*, "Studien und Mitteilungen zur Geschichte der Benediktiner-Ordens und seiner Zweige", n. s. 2, 1912, pp. 309-315; *Specilegium palimpsestorum, arte photographica paratum per S. Benedicti monachos archiabbatiae Beuronensis, I: Codex Sangallensis 193, continens fragmenta plurium prophetarum secundum translationem s. Hieronymi*, Beuron–Leipzig 1913.

[14] R. Kögel, *Die Photographie historischer Dokumente nebst den Grundzügen der Reproduktionsverfahren. Wissenschaftlich und praktisch Dargestellt*, "Zentralblatt für Bibliothekswesen", 44, Leipzig 1914, pp. 74-83.

[15] E. Rostagno, *Della riproduzione de' palinsesti e d'un nuovo sistema italiano ad essa applicato*, "Rivista delle Biblioteche e degli Archivi", 26 (1-4), 1915, pp. 58-67.

[16] R. Kögel, *Die Palimpsestphotographie. Photographie der radierten Schriften in ihren wissenschaftlichen Grundlagen und praktischen Anwendungen, mit 42 Abbildungen auf 8 Tafeln*, Halle-Saale 1920 ('Enzyklopädie der Photographie', 95).

Italia e all'estero, dove la sperimentazione tecnica più avanzata fu quella condotta nell'ambito del Palimpsestinstitut di Alban Dold.
Preceduto dalle riprese digitali mediante videocamera, grazie alla pionieristica attività di Benton e altri[17], l'avvento del personal computer e della fotografia digitale avrebbe, da un ventennio a questa parte, favorito nuove sperimentazioni, fino all'elaborazione digitale delle immagini e a nuovi tipi di diagnostica di cui daremo conto in questo capitolo.
La messa a punto di tecniche di tipo multispettrale, oltre alle fotografie standard dei testi nel visibile e in fluorescenza indotta da radiazione UV, ha favorito l'avvio di progetti ampi e di respiro internazionale: è il caso di *Rinascimento Virtuale – Palimpsestforschung Digitale* [18], che ha visto impegnati 51 istituzioni di 26 paesi nel produrre il censimento, la descrizione, lo studio e la riproduzione digitale dei palinsesti greci presenti in Europa.
Questo progetto si è avvalso, per la parte che riguarda il recupero di visibilità della scrittura inferiore, dell'impiego della collaborazione con ditte private, per la messa a punto di strumentazioni nuove: la Fotoscientifica di Parma con le macchine Mondo Nuovo e Sistema Optoelettronico Complesso di Riprese Digitali Multispettrali[19], la Forth Photonics di Atene con il sistema di acquisizione multispettrale MUSIS[20], dei quali si tratterà più oltre.
A livello internazionale, le ricerche più innovative e promettenti su palinsesti sono state quelle svolte, nel primo lustro del 2000, sul cosiddetto palinsesto di Archimede, ossia un libro di preghiere bizantino (in collezione privata) scritto sopra vari testi precedenti, tra i quali tre esemplari unici contenenti opere di Archimede[21]. Su tale libro si sono condotte, in diversi laboratori statunitensi, riprese fotografiche in varie lunghezze d'onda e multispettrali, approfondimenti mediante microscopia in luce diffusa, radente e UV, scansioni in fluorescenza X mediante micro-probe (XRF) [22] e mediante radiazione X di sincrotrone[23].

---

[17] J.F. Benton, A.R. Gillespie, J.M. Soha, *Digital Image-Processing Applied to the Photography of manuscripts, with Examples Drawn from the Pincus MS of Arnald of Villanova*, "Scriptorium", 33, 1979, pp. 40-55.
[18] Sul progetto: http://palin.iccu.sbn.it; http://www.bml.firenze.sbn.it/rinascimentovirtuale/ e http://www.rinascimentovirtuale.eu (ultimo accesso ottobre 2011) e F. Arduini, S. Magrini, C. Pasini, *L'Italia e Rinascimento virtuale. Censimento e riproduzione digitale dei manoscritti palinsesti greci: bilancio di tre anni di attività*, "Biblioteche oggi", 4, 2005, pp. 23-33. Si veda anche: F. Lo Monaco, *Vedere oltre. Nuove tecnologie per la lettura dei manoscritti*, "Filologia mediolatina. Studies in Medieval latin Texts and their Transmission", XIV, 2007, pp. 137-147.
[19] Quest'ultimo sistema era già stato sperimentato nel triennio 1998-2001 entro il progetto "Fedro", finanziato all'interno del Progetto Nazionale di Ricerca Industriale "Parnaso" (Lo Monaco, *Vedere oltre*, cit., pp. 141-142). La Fotoscientifica ha coniato l'acronimo RE.CO.R.D® (Recupero, Conservazione, Ripristino Digitale) per definire la tecnica digitale multispettrale di lettura dei manoscritti messa a punto, che in fase di elaborazione dei dati mette in evidenza nell'immagine i segni poco o nulla leggibili, coperti da sporco o da strati di tintura di noce di galla vetrificati e anneriti, separando i testi sovrascritti, orientando quelli sottoscritti e riunendo in un unico codice virtuale parti di un documento originale (http://www.fotoscientificarecord.com/index.php?load=content&id=2, ultimo accesso ottobre 2011). L'operazione sui testi si spinge, almeno nel caso di mappe e miniature cromaticamente alterate o lacunose, fino al restauro virtuale vero e proprio, ossia all'integrazione digitale di parti perdute.
[20] http://musis.forth-photonics.com (ultimo accesso ottobre 2011).
[21] http://www.archimedespalimpsest.org (ultimo accesso a ottobre 2011). Per la molta letteratura apparsa sull'argomento e una disamina della vicenda può vedersi: R. Netz, W. Noel, *The Archimedes Codex. Revealing the secrets of the world's greatest palimpsest*, London 2007. Per un primo contributo circa le diagnostiche multispettrali condotte può vedersi R.L. Easton, W. Noel, *The multispectral Imaging of the Archimedes Palimpsest*, "Gazette du livre Médiéval", 45, automne 2004, pp. 39-49; per ulteriori sviluppi R.L. Easton Jr., W.A. Christens-Barry, K.T. Knox, *Ten Years of Lessons from Imaging of the Archimedes Palimpsest*, in *Εικονοποιία. Symposium on Digital Imaging of Ancient Textual Heritage: Technological Challenges and Solutions*, a cura di M. Holappa, atti del convegno (Helsinki, 28–29 ottobre 2010), Helsinki 2010, pp. 3-26. Per un profilo della complessità dell'impresa, anche a livello gestionale, e dell'evoluzione tecnologica: M.B. Toth, *Integrating Technologies and Work Processes for Effective Digital Imaging*, in *Εικονοποιία*, cit., pp. 198-210.
[22] Adoperando un sistema di microfluorescenza dei raggi X della EDAX Corporation (EDAX Eagle Probe).
[23] Presso lo Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL). L'imaging XRF con questo dispositivo è stato dedicato alle pagine rivestite da foglia d'oro (frutto di intervento falsificatorio), onde recuperare la scrittura celata grazie alle caratteristiche (alte intensità e monocromaticità della radiazione incidente in funzione degli elementi da rivelare, soprattutto) permesse da tale metodologia.

Vale accennare, infine, alle metodologie adatte all'esame di papiri palinsesti o, più di frequente, resi illeggibili dallo sporco. Essendo gli inchiostri impiegati su papiri generalmente a base carboniosa è in questo caso efficace la riflettografia, che consente anche in banda stretta (vicino IR, tra 0,8 e 1 micron, ossia con rivelatori CCD di silicio)[24] un ottimo recupero del tracciato scrittorio, senza complesse operazioni di elaborazione delle immagini[25].

Se, come insiste Cavallo[26], quello che potremmo definire "il fenomeno palinsesto" è una realtà complessa da studiare accuratamente sotto tutti i profili – storici, letterari, sociali, culturali e tecnici – onde ricostruirne contesto, epoca, genesi, provenienza del supporto, motivo del reimpiego, tipologia d'uso e contenuti testo per testo, codice per codice, non si può negare che il tasso di leggibilità della *scriptio inferior* sia centrale. E importante o fondamentale diventa aumentare la leggibilità nei casi in cui la scrittura sottostante sia poco o nulla decodificabile, almeno in seno al recupero del testo cancellato. E per tale opera di recupero che talora è definita, forse non del tutto propriamente, "restauro virtuale", gli sviluppi della diagnostica fisica non invasiva appaiono importanti, specialmente da un quindicennio a questa parte, con l'evoluzione delle strumentazioni di ripresa e la comparsa di tecniche di acquisizione multispettrale sempre più sofisticate.
Restano a mio avviso giuste le cautele del caso: se già la riproduzione fotografica appare comunque una forma di esplorazione di quanto riproduce[27], a maggior ragione l'elaborazione digitale è strumento utile ma non esente da rischi di manipolazioni indebite. Come scrive Chiara Faraggiana di Sarzana è necessario "stabilire regole precise alle quali attenersi", ad esempio "«ricostruire» mediante ritocco fotografico una lettera o una sequenza di lettere illeggibili sulla base di una comparazione con lettere identiche in aree non danneggiate del manoscritto è un intervento non solo illecito, ma del tutto privo di senso ai fini di un'indagine paleografica, potrebbe invece servire come verifica ultima della bontà dell'integrazione congetturale di una lacuna, per il filologo. E, al limite, tale ritocco può anche essere pubblicato, purché corredato dal necessario commento, che ne indichi esplicitamente le modalità di esecuzione e ne delimiti e giustifichi lo scopo"[28].

2. Diagnostica in radiazione ultravioletta: fluorescenza indotta e UV riflesso

Le analisi d'immagine che adoperano luce ultravioletta (UV) sono classificabili in due tipologie: quelle che registrano solo la componente UV riflessa o riemessa dalla superficie in esame (il cosiddetto UV riflesso, o UVR) e quelle che sfruttano e registrano il fenomeno della fluorescenza indotta dalla radiazione ultravioletta (la cosiddetta fluorescenza UV, o UVF).
Queste ultime (UVF) consistono nello studio della risposta che si ottiene osservando nel visibile superfici illuminate con radiazione ultravioletta di tipo UVA[29]. La componente visibile così emessa dalle sostanze (radiazione di fluorescenza) può essere registrata fotograficamente. Si intende per fluorescenza UV la proprietà che posseggono alcuni corpi sottoposti a irraggiamento con radiazione UV di emettere radiazioni di energia minore, quindi maggiore lunghezza d'onda, specificamente nella banda del visibile. La tecnica della fluorescenza UV, adoperata in prevalenza su dipinti, manoscritti e disegni, viene anche

[24] Per la tecnica riflettografica e le sue potenzialità si rimanda al primo capitolo della parte prima di questa tesi.
[25] Ad esempio: C. Gallazzi, *Papiri e riflettografia*, in *Oltre il visibile. Indagini riflettografiche*, a cura di G. Buccellati e A. Marchi, Milano 2001, pp. 179-202.
[26] G. Cavallo, *L'immagine ritrovata*, cit., pp. 6 e 15.
[27] S. Krakauer, *Theory of Film: The Redemption of Physical Reality*, Princeton 1997 [prima ed. Oxford 1960].
[28] C. Faraggiana di Sarzana, *La fotografia applicata*, cit., p. 75. Sulla questione si veda anche C. Federici, M. Maniaci, P. Canart, *Restauration virtuelle*, "Gazette du livre médiéval", 34, 1999, pp. 49-55.
[29] L'UV vicino (320-400 nm) o long-wave UV, che viene trasmesso dai vetri comuni e dalle ottiche fotografiche, gode della proprietà di indurre fenomeni di fluorescenza visibile in molti materiali organici e inorganici. Coincide quasi interamente con il cosiddetto l'UV A (310-380 nm). Per approfondimenti sulla tecnica si rimanda a A. Aldrovandi, M. Picollo, *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, Padova 1999, pp. 67-84; G. Poldi, G.C.F. Villa, *Dalla conservazione alla storia dell'arte. Riflettografia e analisi non invasive per lo studio dei dipinti,* Pisa 2006, pp. 157-172.

definita analisi in lampada di Wood, o in luce Wood. La sua importanza è legata esclusivamente allo studio dello stato conservativo degli strati superficiali, e, nel caso di manoscritti, alla possibilità di rendere leggibili scritture cancellate o molto sbiadite.
Molto diverse nel principio e in genere negli esiti, sono le analisi in ultravioletto riflesso (UVR), che raccolgono solo la componente UV riflessa dalla superficie indagata, dando anch'esse informazioni sulla presenza di ritocchi e di scritte cancellate.
La strumentazione per analisi UVF consiste in una lampada di Wood, a tubo o a bulbo, e recentemente anche a LED, in un eventuale filtro che tagli la componente UV fino a circa 400 nm, e in una apparecchiatura fotografica se si vuole registrare l'immagine ottenuta, altrimenti si parla di osservazione in luce UV.
Quanto alle lampade, le più adatte tradizionalmente sono quelle a scarica di gas, in cui una scarica elettrica viene mantenuta nel gas contenuto nell'involucro di vetro in modo da stimolare nel gas l'emissione di radiazioni UV. Sono a scarica le lampade a mercurio ad alta e bassa pressione, i tubi fluorescenti, quelle ad alogenuri metallici e quelle allo xenon (*xenon arc*). I vapori di mercurio, in particolare, quando eccitati dalle scariche elettriche, presentano una emissione in strette bande sia nell'UV che nel visibile, e la pressione del gas determina l'intensità di queste. In quelle ad alta pressione è favorita l'emissione tra 340 e 380 nm, con picco intorno a 365 nm. Il vetro scuro, detto anche di Wood (da cui il nome lampade a luce nera), ne arresta la componente visibile. Tra quelle a bassa pressione si annoverano i tubi a fluorescenza il cui gas emette intorno a 250 nm (UV lontano), e le cui pareti, rivestite da una polvere fluorescente (fosforo), convertono tale radiazione nella banda dell'UV vicino, tra 350 e 395 nm, con massimo a 360. L'emissione nella regione del blu è in genere minima.
Le lampade contenenti gas xenon hanno invece uno spettro di emissione simile a quello solare, sono quindi meno efficienti nell'UV e sono pertanto impiegate per misure di colore.
Per l'esito ottimale dell'analisi è importante che la componente visibile sia unicamente quella emessa dalla superficie in esame, quindi la sorgente deve essere strettamente emittente nell'UV, senza che esista alcuna componente visibile, tanto che è importante operare, se possibile, in oscurità totale e filtrare l'eventuale emissione visibile (detta parassita) della lampada.
La ripresa viene effettuata con tempi lunghi, in modo da intensificare l'effetto della fluorescenza indotta, altrimenti poco percepibile. Anche per tale motivo è assai difficile, e non necessariamente utile, ottenere immagini in UVF del tutto simili alla percezione che l'occhio ha della fluorescenza.
La fluorescenza UV, che riguarda maggiormente i materiali organici e in misura minore quelli inorganici, aiuta in policromie a individuare integrazioni e ridipinture realizzate con altri pigmenti e soprattutto altri leganti, diversi da quello originale, dal momento che pigmenti e vernici differenti, che nel visibile presentano il medesimo aspetto (colore) possono offrire in fluorescenza UV comportamenti differenti, inoltre l'intensità di fluorescenza in genere cresce con l'invecchiamento, quindi materiali recenti presentano fluorescenza minore, presentandosi come più scuri, rispetto ai medesimi materiali antichi. Dopo 80-100 anni le intensità di fluorescenza di materiali antichi e più recenti diventano confrontabili, ossia indistinguibili.
Per documenti e disegni la risposta in fluorescenza degli inchiostri è condizionata dal tipo di inchiostro, dell'eventuale legante, dall'invecchiamento, oltre che dalla fluorescenza del supporto. Analoga considerazione vale per la UVR.
Rispetto alla UVF, l'ultravioletto riflesso necessita di sopprimere la radiazione visibile affinché solo quella UV sia registrata, pertanto impiega davanti all'obbiettivo filtri (detti anche *exciter filter*) trasparenti a lunghezze d'onda inferiori ai 400 nm, tipicamente tra 310 e 400 nm. Poiché i vetri delle ottiche fotografiche non sono trasparenti al di sotto dei 340 nm, si possono normalmente sfruttare solo le radiazioni dell'UV vicino, a meno di adoperare lenti di quarzo o di fluorite, trasparenti fino a 220 nm circa. Fondamentale è che la radiazione UV che attraversa il gruppo ottico non generi fluorescenza, che si ha invece tipicamente per lenti trattate con rivestimenti antiriflesso.
Poiché il fenomeno della riflessione dell'UV è meno caratterizzante i materiali rispetto alla fluorescenza, minore ne è la versatilità di applicazione.

Particolare cautela va prestata nell'effettuare le analisi UVF e UVR, dal momento che la radiazione ultravioletta accelera i processi i invecchiamento dei materiali indagati e deve essere schermata per evitare danni agli occhi.

2.1. Cenni storici e applicazioni

La tecnica per produrre radiazione UV è stata messa a punto da Robert Williams Wood nel 1903 usando appositi vetri. Da lì innanzi la radiazione UV, a seconda della banda spettrale e quindi delle proprietà, è stata impiegata in molti campi, dalle comunicazioni militari durante la prima guerra mondiale alla dermatologia alla autenticazione di banconote e oggetti d'arte. A dipinti e opere antiche, tra cui documenti, viene applicato da quando lampada di Wood entra in commercio, verso la metà degli anni Venti del novecento. Già nel 1926 escono i primi lavori dedicati alla fluorescenza di materiali pittorici a opera di Eibner, Wolff e altri. Da quando nel 1934 la fluorescenza ultravioletta viene indicata chiaramente come analisi utile per i restauratori[30], essa diventa uno degli strumenti più usati prima e durante le operazioni di restauro.
Col passaggio, a partire dagli anni Novanta, dalla fotografia su pellicola al digitale, considerato che la sensibilità del sensore CCD può superare anche di venti volte quella delle migliori pellicole, anche le analisi in fluorescenza ottengono nuovo impulso. Recentemente, esemplata sull'IR in falso colore, è stata proposta l'analisi in UV riflesso in falso colore (UVRC), che può consentire una migliore distinzione di alcune sostanze[31]; in essa un canale dell'immagine (RGB, in genere) è sostituito opportunamente dall'immagine in UV riflesso, acquisita in bianco e nero.
Quanto alle policromie, l'analisi UV, contrariamente alla riflettografia e alla radiografia, rimane limitata allo studio della superficie pittorica visibile, non essendo le radiazioni ultraviolette penetranti rispetto agli strati di colore. Su pitture, sculture e oggetti policromi l'importanza dell'UVF è in prevalenza legata alla conservazione dell'opera, tanto da essere sovente adoperata dai restauratori come ispezione prima e durante le operazioni di pulitura per saggiare il livello di rimozione della vernice oltre che per precisare l'estensione di ridipinture e precedenti ritocchi.
Nel caso di policromie l'interpretazione della fluorescenza non risulta sempre agevole, mostrando questa comportamenti spesso di difficile previsione, dipendenti da fattori non sempre conoscibili, tanto da non poter essere considerata una tecnica analitica utile alla caratterizzazione e riconoscimento dei materiali, bensì assai utile alla discriminazione della presenza di materiali diversi nella vernice e nello strato pittorico superficiale. Di particolare efficacia è questa metodologia analitica nell'esame di firme o date apposte sui dipinti.
Altri impieghi della fluorescenza UV consistono nello studio di coloranti in tessili, che esibiscono diversi colori di fluorescenza, ad oggetti d'ambra, a sculture metalliche o dorature in sculture lignee per favorire l'individuazione di vernici pigmentate. Relativamente ai tessili, e ai tappeti in particolare, la UVF permette l'individuazione delle aree integrate (nodi di restauro in tappeti) con filati cromaticamente non distinguibili in luce visibile da quelli originali[32].
Di estremo interesse è, come detto, l'applicazione dell'UVF a manoscritti e palinsesti, giustificata dai fenomeni di fluorescenza UV che caratterizzano anche inchiostri parzialmente cancellati, sia su carta sia su pergamena, purché penetrati dentro le fibre del supporto[33].
Studi compiuti in laboratorio su campioni di inchiostro carbonioso, di inchiostro ferro-gallico e di bistro su carta hanno indicato che il solo a mostrare fluorescenza dopo invecchiamento per esposizione

[30] R.A. Lyon, *Ultraviolet rays as aids to restorers*, "Technical Studies in the Field of the Fine Arts", 2, 1934, pp. 153-157.
[31] A. Aldrovandi, E. Buzzegoli, A. Keller, D. Kunzelman, *Investigation of painted surfaces with a reflected UV false color technique*, in *Proceedings of 8th International Conference On Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics And Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce 2005.
[32] G. Poldi, *Analisi scientifiche su tappeti e altri tessili: note introduttive e prospettive di ricerca*, in *Crivelli e l'arte tessile*, a cura di M. Tabibnia, T. Marchesi, E. Piccoli, Milano 2010, pp. 155-179.
[33] F. Mairinger, *Ultraviolet and fluorescence study of paintings and manuscripts*, in *Radiation in Art and Archaeometry*, a cura di D.C. Creagh, D.A. Bradley, Amsterdam 2000, pp. 56-75.

alla luce è il bistro – l'unico fluorescente anche appena applicato – mentre la fluorescenza della carta aumenta per invecchiamento in forno, diminuisce per esposizione alla luce[34].
Per quanto riguarda le analisi in riflessione UV, gli ambiti d'applicazione sono in genere più ridotti di quelli della fluorescenza UV, e i risultati più difficili da interpretare. Nel caso, ad esempio, di inchiostri di tipo metallo-gallico cancellati, le UVR, scelti opportuni filtri passabanda, possono fornire migliori risultati che quelle di fluorescenza, grazie al forte assorbimento nell'ultravioletto.
Nello studio dello stato di conservazione dei dipinti, l'UV riflesso può essere impiegato in modo simile alla fluorescenza, e il risultato complementare.

3. Tecniche di *imaging* multispettrale: per un approccio critico

Si definiscono tecniche di *imaging* multispettrale, o anche semplicemente tecniche multispettrali, le metodologie che consentono l'esame di un'opera attraverso immagini riprese in diversi intervalli di lunghezze d'onda, col medesimo strumento o mediante l'uso di apparecchi diversi. Se per certi versi anche una riflettografia, una fotografia a colori e una radiografia del medesimo dipinto costituiscono un insieme di immagini multispettrali dell'opera, per *imaging* multispettrale si intende più propriamente – *stricto sensu* – una serie di riprese effettuate in intervalli spettrali piuttosto stretti (ogni 40 nm o 20 nm ad esempio) con l'impiego di filtri passabanda o sistemi similari[35]. Le numerose immagini acquisite in tale caso ostituiscono nel complesso una iperimmagine in cui ad ogni punto sono associate informazioni in varie lunghezze d'onda; ossia, con altri termini, si ottiene una matrice iperspettrale, anche definita *hypercube*, a tre dimensioni, due di tipo spaziale (coordinate) e una spettrale.
Si possono avere metodi multispettrali nell'IR, nel visibile, nell'UV e, per quanto di fatto non se ne tratti in questi termini in letteratura, anche nelle regioni dei raggi X (radiografie del medesimo oggetto riprese a energie diverse, o lo stesso *imaging* della fluorescenza X).
Il vantaggio d'impiego di simili metodiche è legato alla quantità di informazioni su materiali e condizioni conservative che possono essere ottenute e archiviate, alcune delle quali possono venire estratte da punti (virtualmente da ogni singolo punto/pixel) o aree selezionate della superficie pittorica (denominate in genere ROI, ossia *region of interest*), permettendo o aiutando il riconoscimento dei pigmenti impiegati nel caso di opere policrome, ma nel caso di palinsesti consentendo di migliorare la visualizzazione delle scritture cancellate.
A fronte delle enormi potenzialità, il loro impiego appare limitato a pochi casi di particolare interesse: poiché la singola immagine, essendo ripresa in banda stretta, non è in genere di particolare utilità, mentre lo sono le informazioni estraibili dalla sequenza di immagini, e serve l'acquisizione di un numero cospicuo di queste, e quindi di dati, con file di cospicue dimensioni e quindi di difficile archiviazione e gestione, che per diventare fruibili al meglio richiedono interfacce e software con possibilità di esplorazione realizzate ad hoc.
Il tempo di acquisizione dell'immagine multispettrale è in genere lungo, in funzione del numero di bande/filtri impiegato, delle dimensioni della superficie esaminata e del tipo di strumentazione, che di rado è agilmente portatile.
Se per il riconoscimento dei pigmenti le tecniche ottiche puntuali come la spettrometria in riflettanza sono di norma più precise e affidabili, acquisendo spettri con risoluzioni spettrali maggiori (dal decimo di nanometro ai dieci nanometri circa, a seconda degli strumenti), e in tal caso l'*imaging* multispettrale diventa un utile strumento all'interno di un complesso di analisi ingrate, per lo studio di manoscritti o di

[34] C.A. Baker, *A Comparison of Drawing Inks Using Ultraviolet and Infrared Light Examination Techniques*, in *Application of Science in Examination of Works of Art*, *Proceedings of the Seminar*, a cura di P.A. England, L. van Zelst, atti del convegno (Boston, settembre 1983), Boston 1985, pp. 159-163.
[35] Si vedano ad esempio, tra i molti contributi dedicati ai beni culturali: A. Aldrovandi, D. Bertani, M. Cetica, M. Matteini, M. Moles, P. Poggi, P. Tiano, *Multispectral image processing of paintings*, "Studies in Conservation", 33, 1988, pp. 154-164; A. Casini, F. Lotti, M. Picollo, L. Stefani, E. Buzzegoli, *Image spectroscopy mapping technique for non-invasive analysis of paintings*, "Studies in Conservation", 44, 1999, pp. 38-44; M. Cetica, L. Marras, M. Materazzi, P. Poggi, *Tecniche di imaging multispettrale*, in *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, a cura di A. Castellano, M. Martini, E. Sibilia, Milano 2002, pp. 205-226.

testi poco leggibili in genere il discorso è differente. Per questi, anzitutto, è necessario adoperare sia la regione dell'UV sia quella del visibile, e possibilmente – per papiri, per palinsesti o pergamene sporchi e particolari casi conservativi – quella dell'IR, almeno del vicino IR (entro 1 micron è di norma sufficiente).
Il valore aggiunto del multispettrale per i manoscritti risiede nel fatto che in alcune bande è possibile migliorare la visibilità di segni altrimenti poco o nulla individuabili a occhio nudo.
Aspetto di cui tenere conto, tuttavia, è che le bande in cui si ottiene la migliore leggibilità della scrittura inferiore non sono sempre definibili a priori, ma legate a molteplici fattori[36]:

- il tipo di inchiostro adoperato;
- la qualità del supporto;
- il livello di cancellazione (lavaggio, abrasione, etc.) delle singole parti;
- il grado di sovrapposizione della scriptio superior o di disturbi alla lettura quali macchie e alterazioni;
- il sistema di ottiche (assorbimenti interni ed effetti di fluorescenza interna) impiegato.

Ciò rende spesso difficili i paragoni tra tecnologie diverse e tra analisi svolte su fogli o oggetti diversi. Il termine di confronto finisce per basarsi, comprensibilmente, sulla migliore visualizzazione della scrittura cancellata.
Non solo: in una stessa banda l'immagine talvolta presenta un adeguato recupero solo di parte dei segni, che possono recuperarsi in un'altra banda, indice dell'importanza delle operazioni di elaborazione digitale delle immagini, che cercano di ottimizzare il contrasto tra le aree che si desidera leggere e il contesto.
Fortunatamente, l'acquisizione in molte bande consente di ottenere, se lo strumento è ben calibrato, spettri di riflettanza per ogni elemento dell'immagine, o per ROI, e quindi di massimizzare il contrasto tra segno scritto e sfondo (pergamena, nel caso di palinsesti), o tra scrittura inferiore e superiore (fatto non sempre possibile, dal momento che entrambe sono di solito eseguite con simili o identici inchiostri metallo-gallici). La massimizzazione del contrasto può avvenire in tale caso sottraendo gli spettri di riflettanza, ad esempio nelle lunghezze d'onda dove massima è la divergenza tra il fattore di riflettanza del fondo e quello dell'inchiostro, o di uno e dell'altro inchiostro nel caso di intersezioni tra due testi. Ciò può ottenersi a livello globale con risultati in genere medi, o più miratamente area per area, focalizzando così sulle zone più problematiche.
Questo tipo di *data processing* è senza dubbio, a mio parere, la caratteristica più interessante del multispettrale, e peculiare di strumenti come la MUSIS.
Si può peraltro operare a livello d'elaborazione utilizzando, anche a livello locale, algoritmi e i metodi statistici dell'analisi multivariata (analisi in componenti principali, o PCA, etc.), utili a scorporare i dati secondo particolari caratteristiche di affinità o di divergenza, fermo restando che è utile mantenere il controllo "fisico" sul senso delle operazioni matematiche che si stanno svolgendo.
E' infine opportuno rammentare, per inciso, che la cancellazione digitale del testo superiore, come sovente si fa per fornire delle immagini più "pulite" ai paleografi, è sempre operazione arbitraria nella misura in cui in genere non esiste possibilità di differenziare oggettivamente testo superiore e inferiore quando il primo può coprire elementi del secondo che le analisi non possono differenziare.

3.1. Caratteristiche dei sistemi multispettrali

I sistemi multispettrali esisitenti sono caratterizzati dalla presenza di un apparecchio di ripresa, di una sorgente luminosa e di sistemi di filtraggio della radiazione.
L'apparecchio di ripresa può essere:

- una telecamera CCD o un tubo vidicon Hamamatsu;
- una fotocamera digitale;

[36] Questo dato emerge con chiarezza dalla dismina del materiale pubblicato dagli studiosi nell'ultimo decennio, e dagli studi in laboratorio e sul campo condotti da chi scrive.

- un sensore (rivelatore) a diodo a singolo elemento, ad array lineare o a matrice, movimentato elettromeccanicamente in modo da eseguire la scansione diretta della superficie in esame o della sua immagine riportata mediante obiettivo sul piano focale.

Per ottenere il grado di dettaglio desiderato vengono adoperate opportune ottiche, e in funzione della risoluzione desiderata si può optare per ridurre l'area di ripresa, provvedendo quindi alla scansione/mosaicatura dell'intera superficie, o per operare con rivelatori più grandi.
La sorgente può essere:

- una lampada alogena per coprire lo spettro del visibile e IR e una lampada UV a bulbo o LED;
- una serie di LED che emettono a frequenze (bande di lunghezza d'onda) diverse[37];
- una sorgente tunabile (ossia tale da permettere la sintonizzazione sulla lunghezza d'onda desiderata, ovviamente nell'ambito di bande strette, da 10 nm circa).

Tali sorgenti possono avere, a seconda delle esigenze e delle geometrie delle singole strumentazioni, emissione diffusa, a fascio o puntuale (fascio stretto), controllando in questi ultimi casi l'inclinazione della radiazione rispetto alla superficie; quest'ultima modalità è stata impiegata per garantire misure di riflettanza quantitative, ossia calibrate rispetto agli standard di riflettanza e ai parametri colorimetrici[38].
Il sistema di filtraggio è pure possibile in modalità diverse:

- mediante serie di filtri passabanda (ruote di filtri, in genere) movimentati di norma elettromeccanicamente, controllati via software, posti di fronte all'obiettivo o al sensore;
- mediante reticolo di diffrazione che separa le lunghezze d'onda (la larghezza di banda è funzione dell passo del reticolo);
- impiegando un filtro tunabile (che fondamentalmente ha l'effetto di un reticolo di diffrazione, vedi sopra).

Come sempre in caso di strumenti di telerilevamento, una serie di correzioni devono essere eseguite per eliminare la consueta caduta luminosità ai bordi, i difetti dei rivelatori, le aberrazioni e distorsioni ottiche, etc.

3.2. Strumentazioni multispettrali per palinsesti e policromie: verso un nuovo sistema

Presentiamo una sintetica disamina dei sistemi multispettrali che nascono per lo studio di palinsesti e documenti, o che possono essere impiegati a tale scopo, scegliendo quelli che probabilmente rappresentano gli strumenti migliori. Si tenga conto infatti che esistono svariati esempi di sistemi multispettrali operanti con filtri passabanda più o meno stretti, più o meno funzionali e funzionanti, a carattere spesso di prototipi/strumenti unici realizzati in vari laboratori di ricerca e anche accoppiati ad altre tecniche come quelle dell'*imaging* 3D[39].

---

[37] Questa modalità fu impiegata, con 7 LED diversi, nello studio del palinsesto di Archimede, mostrando di essere preferibile rispetto all'impiego di filtri tunabili per luminosità e risoluzione dell'immagine, e per rapidità d'impiego (acquisizioni per foglio ca. 10 volte più veloci).

[38] M.E. Klein, B.J. Aalderink, R. Padoan, G. de Bruin, T.A.G. Steemers, *Quantitative Hyperspectral Reflectance Imaging*, "Sensors", 8, 2008, pp. 5576-5618.

[39] Ad esempio può vedersi il progetto italiano AMMIRA (CNR di Pisa e Università della Calabria): G. Bianco, F. Bruno, A. Tonazzini, E. Salerno, P. Savino, B. Zitova, F. Sroubek, E. Console, *A framework for virtual restoration of ancient documents by combination of multispectral and 3D imaging*, in *Eurographics Italian Chapter Conference*, a cura di E. Puppo, A. Brogni, and L. De Floriani, atti del convegno (Genova, 17-19 novembre 2010), Goslar 2010, pp. 1-7. Altri esempi di impiego di multispettrale in bande relativamente larghe, ma ottenute mediante illuminazione con LED (7 bande nel visibile), sono quelli del palinsesto di Archimede (studiato anche con multispettrale a bande strette, medante filtri tunabili, ad es.) sopra citato e quello del progetto di recupero della "Lettera di Livingstone da Bambarre" (UCLA University; si veda http://livingstone.library.ucla.edu/bambarre/imagingletter.htm, ultimo accesso ottobre 2011). In quest'ultimo sono pure sfruttate 5 bande nell'IR e separazione dei canali a determinate lunghezze d'onda.

La Fotoscientifica di Parma, che nasce sostanzialmente come laboratorio fotografico[40], ha messo a punto un paio di strumentazioni definite "multispettrali": il Sistema Optometrico Complesso e, a seguire, il sistema Mondo Nuovo, quest'ultimo acquistato da alcuni archivi e biblioteche italiani[41].
Il primo è uno strumento dotato di telecamera/fotocamera ad alta risoluzione e sistema di filtri (non è specificato quanti e con quali caratteristiche tecniche), con sorgenti UV e visibile a fibra ottica poste simmetricamente su una struttura ad arco (tipo gonimetro) in grado di permettere diverse orientazioni rispetto al manufatto, collocato in orizzontale, con la superficie da esaminare verso l'alto[42].
Mondo Nuovo risulta invece un sistema standardizzato, utile all'archiviazione digitale senza peculiari competenze e interventi dell'operatore, se non la gestione del software, assai semplice. Lo strumento, costituito da un mobile piuttosto ingombrante rende possibile produrre una immagine nel visibile, in fluorescenza UV e nel vicino IR mediante telecamera o fotocamera CCD corredata da opportuni e filtri ottici standard. L'apparato consente automaticamente anche l'acquisizione in condizioni di semiradenza e una minima elaborazione dei dati, modificando luminosità e contrasto e poco altro. Con questo sistema il manoscritto viene appoggiato al vetro, sotto il quale si trova l'apparato di ripresa e il sistema di illuminazione, con la superficie da studiare rivolta verso il basso, garantendo così una discreta planarità dell'oggetto ma implicando la pressione/compressione dell'oggetto di studio, non adatta ai casi di codici particolarmente fragili/degradati, oltretutto potenzialmente favorendo la diffusione di microrganismi per trasmissione dovuta all'appoggio sul medesimo vetro, che andrebbe opportunamente deterso ogni volta.
Non è confortante, specie di fronte ad acquisti da parte di enti pubblici di strumentazione o di servizi di analisi a cifre non irrilevanti, la sostanziale assenza di documentazione tecnica e letteratura scientifica riguardo queste strumentazioni, il che mina un presupposto scientifico fondamentale quale è la riproducibilità del dato da parte di altri laboratori.

Il sistema MUSIS[43] prodotto e commercializzato dalla Forth Photonics di Atene, nel suo modello più qualificato (MUSIS HS) permette l'acquisizione in 33 bande nel range spettrale 370-1000 nm in cui opera (UV-vis-NIR), con singole bande di ampiezza 20 nm più una per la ripresa in luce visibile, con possibile estensione a 1550 nm mediante convertitore IR-vis (fotocatodo)[44]. Lo strumento monta un sensore CCD in grado di fornire, nella versione ad alta risoluzione, immagini di 5 Mpx, e ha come sorgenti un lampada alogena e una UV a doppio anello (365 nm). Il software permette sia la gestione del sistema di ripresa sia l'elaborazione delle immagini mediante sottrazione degli spettri di riflettanza e analisi multivariata; trattamenti in linear spectral mixture analysis (LSMA) sono pure considerati. Il sistema di filtraggio è costituito da un monocromatore per immagine brevettato. L'acquisizione è piuttosto rapida, potendo raccogliersi un milione di spettri in 2 minuti circa.

Un sistema multispettrale, denominato SEPIA, adatto all'impiego in laboratorio è stato realizzato intorno al 2007 dalla ditta Art Innovation B.V. in collaborazione con i Nationaal Archief olandesi[45].
Lo strumento opera in condizioni di buio (infatti è montato entro un mobiletto apposito), adoperando una telecamera da 4 Mpx dotata di opportuna ottica, sorgenti di luce tunabili TULIP in vece delle

[40] Si veda il sito http://www.fotoscientificarecord.com/ (ultimo accesso ottobre 2011).
[41] Secondo quanto riportato nell'articolo di Silvia Ognibene, *Il passato si legge tra le righe*, in "Finanza & Mercati" del 9 gennaio 2007, ben 30 sistemi Mondo Nuovo sarebbero stati commissionati dal Ministero per i Beni Culturali italiano per altrettante biblioteche contenenti fondi antichi.
[42] http://www.bml.firenze.sbn.it/rinascimentovirtuale/pannello26.shtm (ultimo accesso ottobre 2011).
[43] C. Balas, V. Papadakis, N. Papadakis, A. Papadakis, E. Vazgiouraki, G. Themelis, *A novel hyper-spectral imaging apparatus for the non-destructive analysis of objects of artistic and historic value*, "Journal of Cultural Heritage", 4, 2003, pp. 330-337.
[44] I dati sono desunti dalla brochure illustrativa e da specifiche richieste dallo scrivente (2008). L'ampiezza spettrale dei filtri descritta nella bibliografia citata alla nota precedente è invece di soli 5 nm, con step di tuning di 3 nm. Esiste anche una versione operante nell'IR, con rivelatore InGaAs, tra 1000 e 1700 nm, adoperando da 4 a 8 filtri per analisi multispettrali. Si tratta in tale caso di stumento utile per la riflettografia e l'esame di dipinti, ma di limitatissimo uso per palinsesti.
[45] M.E. Klein, B.J. Aalderink, R. Padoan, G. de Bruin, T.A.G. Steemers, *Quantitative Hyperspectral Reflectance Imaging*, cit.

lampade comunemente usate, evitando in tal modo l'impiego di filtri davanti all'ottica. Ogni sorgente TULIP è in grado di garantire ben 70 bande di lunghezze d'onda nel range 365-1100 nm (UV-vis-NIR), con ampiezza di banda passante stretta (tra 10 e 16 nm), controllata via software. La "monocromatizzazione" della radiazione alla sorgente, anziché all'apparecchio di ripresa consente alcuni vantaggi. Vantaggio conservativo rispetto ai manoscritti: la minor quantità di radiazione richiesta per le misure e il modesto flusso radiativo per ogni banda permettono una ridotta esposizione, tale da contenere al minimo fenomeni di fotodegrado. Vantaggio operativo: è possibile sostituire in accordo con l'evoluzione tecnologica la fotocamera e le ottiche, senza i problemi che sarebbero implicati dall'adattabilità dei filtri e dai problemi di caduta di luminosità ai bordi, etc. E uno svantaggio: è necessario operare su aree relativamente piccole e in condizioni di buio, pertanto l'oggetto in esame va collocato in una camera protetta da fonti di radiazione esterne allo strumento per il tempo dell'analisi, quindi lo strumento non appare versatile per altri usi (studio di dipinti, etc.).
Un sistema di standard di riferimento garantisce la calibrazione per ogni punto dell'immagine.
A motivo del tipo di misure multispettrali calibrate, in grado di offrire informazioni quantitative in termini di fattore di riflettanza, la metodologia è stata definita (forse po' eccessivamente, dal momento che anche altri strumenti garantiscono una buona riproducibilità del dato e valori di riflettanza accurati) Quantitative Hyperspectral Imaging (QHSI). L'acquisizione di dati calibrati è fondamentale per la correlazione tra le proprietà spettrali del manufatto (e di sue parti) e la loro condizione conservativa e gli effetti del degrado; infatti il SEPIA è pensato, oltre che per l'acquisizione il più possibile corretta di un documento, la distinzione dei materiali grafici/scrittori impiegati e il miglioramento della visualizzazione di particolari/scritte cancellati o nascosti, per lo studio del degrado e la mappatura e quantificazione colorimetrica dei livelli di degrado.

Un sistema che monta, invece di una telecamera/fotocamera, un rivelatore a singolo elemento che esegue la scansione della superficie a breve distanza, con movimentazione x-y bustrofedica, costituisce la linea portata avanti dall'Istituto Nazionale di Ottica (INO, già INOA) di Firenze. Lo scanner multispettrale dell'INO opera tra 380 e 800 nm, con fibre ottiche per il trasferimento della radiazione allo spettrometro, con 32 filtri/canali, risoluzione spettrale di 10-20 nm (larghezza di banda), in grado di esaminare aree di 1,5 m^2 con risoluzone spaziale dell'immagine fino a 8-10 punti/mm e passo di campionamento/scansione assai breve, implicando tempi piuttosto lunghi di scansione[46]. Per le sue caratteristiche strutturali si tratta di uno strumento relativamente ingombrante e poco versatile, con alta risoluzione spettrale ma la cui risoluzione spaziale non è sempre adatta a discriminare i segni sottili dei caratteri di manoscritti cancellati.

Uno strumento più versatile per impiego, consentendo l'esame con buona risoluzione anche a grande distanza, e con ottima risoluzione a breve distanza, è PRISM[47] (*Portable Remote Imaging System for Multispectral Scanning*), in grado di risoluzioni assai alte. Consiste in un piccolo telescopio come ottica e in un sistema multispettrale operante nel vis-NIR (visibile e *Near IR*, 400-900 nm) accoppiato a uno operante nel SWIR (*Short Wave IR*, 900-1700 nm). Il sistema vis-NIR consiste di una ruota di 10 filtri passabanda (larghezza di banda 40 nm, ossia non molto stretta) e una fotocamera CCD; il sistema SWIR è basato sull'impiego di un filtro tunabile AOTF (Acouto-Optic Tunable Filter) controllato via software in grado di selezionare sia lunghezza d'onda sia larghezza di banda centrata su di essa. Il sistema è di tipo modulare, in grado di montare ottiche focali (lenti per riprese ravviciante o ottiche telescopiche a riflettore per *imaging* remoto) su sistemi di traslazione lineare x-y o azimutale. Messa a fuoco, cambio dei filtri, puntamento e acquisizione delle'immagine sono tutti controllati via PC.

[46] C. Bonifazzi, P. Carcagnì, A. Della Patria, R. Fontana, M. Greco, M. Mastroianni, M. Materazzi, E. Pampaloni, L. Pezzati, A. Romano, *Multispectral imaging of paintings: instrument and applications*, in *Proceedings of the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers* (SPIE), Vol. 6618, 2007, s.n.p.
[47] H. Liang, K. Keita, C. Pannell, J. Ward, *A SWIR hyperspectral imaging system for art history and art conservation*, in *Actas del IX Congreso Nacional del Color* (Alicante, Universidad de Alicante, 29 giugno-2 luglio 2010), Alicante 2010, pp. 189-192; R. Lange, Q. Zhang, H. Liang, *Remote multispectral imaging with PRISMS and XRF analysis of Tang tomb paintings*, in *Proceedings of the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers* (SPIE), Vol. 8084, 2011, s.n.p.

Consente risoluzioni fino a circa 5 pixel/mm operando a distanza tra 1 e 25 m, e submillimetriche, fino a 25 pixel/mm per distanze inferiori a 1 m. L'intero sistema è smontabile e collocabile in valigia, con la parte più pesante pari a 10 Kg.

La progettazione e realizzazione di un nuovo strumento versatile e particolarmente adatto all'esame di palinsesti deve a nostro avviso fondarsi sulle seguenti caratteristiche:

- garantire l'esame sia in UVR sia in UVF (opzione inclusiva che curiosamente poche delle strumentazioni descritte prevedono), acquisendo (ipercubo) spettri di riflettanza nel visibile sia con illuminazione in luce visibile (alogena, in genere) sia con illuminazione UV, onde effettuare procedimenti sottrattivi e di ottimizzazione della visibilità della scrittura anche tra visibile e fluorescenza;
- montare due tipi di sorgenti luminose, sia quelle con filtraggio alla sorgente (lampade TULIP o simili, pertanto operando in condizioni di buio, così da garantire una illuminazione minima, a scopi conservativi) oppure sorgenti LED, sia quelle tradizionali per illuminazione UV e alogena, tali da consentire la ripresa nel range spettrale completo dell'UV, del visibile e dell'IR;
- permettere la mobilità/orientabilità delle sorgenti/lampade, così da poter operare anche in condizioni di semiradenza;
- garantire una alta risoluzione spaziale, superiore ai 20pixel/mm, adoperando fotocamere ad alta risoluzione e opportune ottiche per riprese ravvicinate/macro.

4. Verso un metodo adatto a differenziare gli inchiostri inferiore e superiore

Come accennato, uno dei problemi posti dalla visualizzazione della *scriptio inferior* consiste nella difficoltà a leggere al di sotto dei segni delle scritture superiori, eseguite in genere pure con inchiostri di tipo metallo-gallico.
Studi composizionali degli inchiostri mediante tecniche spettroscopiche, di cui si tratta nel capitolo seguente (II.B), suggeriscono che le eventuali possibilità di distinguere tra inchiostri di diverso tipo risiedono più che su tecniche di *imaging* multispettrale, su tecniche spettroscopiche di tipo elementale (XRF o PIXE) o vibrazionale (come la FTIR), e specie nelle prime.
Infatti, nella misura in cui esistano delle differenze composizionali tra i due inchiostri, e delle tecniche abbastanza sensibili da poterle rilevare su aree assai ridotte (inferiori a 0,1 mm di diametro, essendo i tratti scrittori di larghezza sovente inferiore al millimetro), l'impiego di sistemi a scansione che adoperano tali metodologie spettroscopiche consentono una loro separazione. Ciò appare più semplice in caso di mappature XRF, come nel caso in cui i due inchiostri metallo-gallici abbiano rapporti differenti tra i metalli presenti: essendo tali rapporti piuttosto costanti per ciascuna partita di inchiostro (è difficile che *scriptio inferior* e *superior* abbiano le medesime "firme" elementali) è possibile isolare le zone di testo in cui il rapporto tra ferro ed elemento in impurezza (tipicamente rame, zinco, alluminio, potassio, a seconda delle ricette e del tipo di componenti, specie il vetriolo, impiegati) resta costante: in caso di sovrapposizione si avrà una variazione di tale rapporto dovuta alla compresenza dei due inchiostri, e sarà possibile annettere tali punti/segmenti a quelle della scrittura inferiore. Anche con queste analisi è possibile, ma non sempre consigliato, adoperare i metodi statistici dell'analisi multivariata (analisi in componenti principali, o PCA, etc.).
Tali sistemi di mappatura, micro-XRF così come micro-FTIR, sono ormai commercializzati e, data la complessità, ad alto costo, ma:

- nascono per l'esame di oggetti piccoli, in genere microchip o campioni solidi prelevati da oggetti, quindi di solito non sono adatti a ospitare fogli né tantomeno interi codici;
- sono inamovibili, vincolati per peso dimensioni ai laboratori di pertinenza, quindi richiedono lo spostamento dell'oggetto di studio;
- i tempi di esecuzione della mappatura, in relazione alla risoluzione richiesta e all'ampiezza dell'area da indagare, sono lunghi (dell'ordine delle ore per pochi centimetri quadrati).

- Esistono tuttavia alcune eccezioni, per quanto riservate sempre a studi di nicchia, con rare applicazioni ai beni di interesse culturale[48].

Solo apposite campagne diagnostiche su campioni realizzati ad hoc e soprattutto su oggetti reali favorirebbero lo sviluppo applicativo in funzione i palinsesti dei metodi diagnostici indicati, o comunque la verifica dei rispettivi limiti; tra essi la mappatura micro-XRF sembra ad oggi l'esame più indicato allo scopo, ma non si esclude l'utilità di un impiego complementare di entrambi.
Quanto all'analisi XRF, una limitazione alla corretta valutazione dei rapporti elementali (Fe/Zn/Cu, etc.) può dipendere dalle disomogeneità del supporto in termini di contenuto elementale: le operazioni di preparazione, quindi di rasura/riuso della pergamena, le tracce d'uso e l'inquinamento occorso per varie cause possono avere causato disomogenee distribuzioni di alcuni elementi chimici (calcio, silicio, potassio, ma pure ferro, rame, etc.) a livello del supporto, zona per zona. Per questo motivo l'esame di aree singole, dal contenuto elementale più omogeneo, può favorire letture più approfondite.

5. Per la messa a punto di un metodo a basso costo con strumentazione portatile

Alla luce dei risultati ottenuti dalle molteplici prove di laboratorio, che in questa sede ci pare opportuno omettere a livello di dettagli tecnici, e delle misure svolte sul campo, di cui esaminiamo due casi studio nelle pagine che seguono, ci sembra possibile ragionare sulla qualità delle immagini ottenibili soprattutto su palinsesti con sistemi non strettamente multispettrali, ossia mediante l'elaborazione digitale di immagini acquisite in diverse bande (larghe) di lunghezze d'onda: nel visibile illuminando con luce visibile e UV, nell'ultravioletto e nell'infrarosso.
Le esperienze condotte in un triennio di prove, con strumentazione portatile tale da essere trasportata senza difficoltà anche a mano (in valigie o zaini)[49], ossia altamente portatile, in sintesi:

1. ribadiscono la scarsa o nulla utilità dell'*imaging* riflettografico (IR) nel caso di inchiostri metallo-gallici, causa l'alta trasparenza in IR dei composti gallo-tannati. Resta comunque utile a livello di protocollo d'indagine svolgere una preliminare ripresa in banda/e dell'IR vicino (NIR) onde valutare se esistano segni identificabili perché eseguiti con medium carbonioso, o se alcuni inchiostri metallo-gallici rimangano particolarmente visibili a causa della loro composizione o densità, come talora accade;
2. evidenziano l'importanza dell'acquisizione ad alta risoluzione (superiore a 10 e anche a 20 punti/mm) nelle varie bande impiegate, onde poter discriminare adeguatamente tra i segni e il fondo. Quindi mostrano l'utilità di dorsi digitali che consentano acquisizioni superiori ai 5 Mp. In genere, nei casi di più difficile decifrazione, si suggerisce di studiare superfici di 20x30 cm^2 con immagini di 10-20 Mp;
3. sanciscono l'importanza dell'acquisizione in fluorescenza UV (UVF) suddivisa per bande e/o per canali dell'immagine, dove in genere si ottengono risultati migliori nei canali RGB del blu;
4. sanciscono l'importanza dell'acquisizione in UV riflesso (UVR), eventualmente scorporando i canali dell'immagine (acquisita a colori, che si presenta tipicamente nei toni del rosso), dove in genere si ottengono risultati migliori nei canali RGB del roso e del verde;
5. suggeriscono l'utilità, in vari casi, della ricomposizione in una singola immagine di canali acquisiti in bande/canali diversi, onde ottenere immagini virtuali (in "falsi colori") utili a evidenziare volta a volta particolari caratteristiche, in dipendenza dello stato di conservazione, del livello di abrasione e dei materiali scrittori impiegati;

[48] Gli strumenti impiegati per la scansione XRF sul palinsesto di Archimede, di cui si è detto, sono infatti da considerarsi eccezionali per versatilità d'uso, e hanno carattere di prototipo. Strumenti simili in Europa, anche detti "macroscopic XRF scanner" sono stati impiegati con successo specie per l'esame di dipinti (che non richiede, va detto, risoluzioni tanto alte): K. Janssens, J. Dik, M. Cotte, J. Susini, *Photon-Based Techniques for Nondestructive Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts*, "Accounts of Chemical Research", 43 (6), 2010, pp. 814-825. Si veda anche, per altra applicazione, A. Longoni, C. Fiorini, C. Guazzoni, *Spettrometri XRF per analisi non distruttive nello studio e conservazione dei Beni Culturali*, "Politecnico. La rivista del Politecnico di Milano", 8, 2004, pp. 100-105.
[49] Per dettagli sulla strumentazione da noi più frequentemente impiegata nelle analisi sul campo si vedano i casi di studio seguenti.

6. non suggeriscono sempre l'utilità di cancellare mediante filtri/maschere digitali la scrittura superiore, onde evitare di perdere le informazioni della inferiore;
7. ribadiscono l'utilità d'impiego di diverse inclinazioni delle sorgenti luminose (visibile e anche UV) onde recuperare in particolari condizioni di incidenza luminosa e di abrasione. Oltre alla luce diffusa, le geometrie (approssimative, rispetto alla perpendicolare al foglio) di 30°, 60°-80° (quest'ultima una condizione prossima alla radenza) risultano in generale consigliabili. A circa 80° è infatti possibile recuperare i contorni delle abrasioni prodotte dalla cancellazione di lettere il cui inchiostro aveva già avviato fenomeni di corrosione della pergamena; in tali occorrenze è bene acquisire l'immagine radente nel visibile (e UV) con sorgenti orientate ora verso un margine ora verso l'altro margine del foglio. La condizione di radenza (90°) può essere utile solo per stabilire la planarità dei fogli – scarsa, come noto, nelle pergamene – e in tale caso per la chiara lettura di incisioni;
8. non escludono, in casi particolari di incisione e abrasione, il ricorso all'*imaging* in trasmissione, collocando il foglio tra sorgente e apparecchio di ripresa;
9. mostrano l'estrema differenza nella visualizzazione di inchiostri lavati e invece abrasi per raschiatura: in quest'ultimo caso di rado le tecniche di immagine che stiamo qui considerando consentono il recupero ottimale della scrittura inferiore;
10. suggeriscono la standardizzazione delle procedure (geometrie, tempi di ripresa, obiettivi, focali, etc.), in funzione delle strumentazioni impiegate, onde poter tenere sotto controllo i tempi di esposizione in luce UV e visibile, per evitare invecchiamenti accelerati dei fogli esaminati.

Quanto al punto 9, si ribadisce come in molti casi noti – anche relativi al palinsesto di Archimede, così come a molti dei fogli studiati mediante *imaging* multispettrale in Rinascimento Virtuale – la cancellazione si è limitata a lavaggi o abrasioni superficiali, mentre nel caso di abrasioni profonde la perdita degli strati superficiali del supporto ha comportato la scomparsa dell'inchiostro stesso. In tali evenienze, le remote possibilità di recuperare tracce di inchiostro si devono semmai ad accurate mappature micro-XRF anziché al multispettrale.

II.A CASI STUDIO

A1.
Gli 'Aforismi' di Ippocrate. L'esame di un palinsesto della Biblioteca Civica Angelo Mai

Il codice Cassaforte 1 8 (già Delta 4 3; codice membranaceo di ff. 62, I'; dimensioni massime dei fogli 149x220 mm) della Biblioteca Civica Angelo Mai di Bergamo contiene il *Commentum secundum in Isagogen Porphyrii di Boezio* (ff. 1r-61v) seguito da una quaestio anonima *Quomodo 'ratione uti' potest predicari* (ff. 61v-62v) [1].
Ogni bifoglio del codice è ricavato dalla piegatura in due, in senso perpendicoalre rispetto alla scrittura, di un foglio di un manoscritto greco con ampi margini vergato in minuscola da mano probabilmente non occidentale (costantinopolitana?) tra la fine del X e la prima metà del XI secolo. Il contenuto della scrittura inferiore, come individuato nelle parti leggibili, è da riferire agli Aforismi di Ippocrate, con commento di scuola alessandrina.
Sia scrittura superiore sia inferiore sono redatte con inchiostro metallo-gallico, come presumibile a occhio nudo e confermato dalle misure in fluorescenza X caratteristica (XRF)[2] (**fig. 1**).
I fogli originari sono stati non solo lavati, ma anche ampiamente raschiati, tanto da rendere molto difficilmente recuperabile la leggibilità, il cui tasso è assai basso (**fig. 2**) della scriptio inferior anche mediante le analisi multispettrali condotte, delle quali si dà qui illustrazione parziale per un solo foglio, di basso tasso di elggibilità (**figg. 3 -7**).
Nel caso di questo palinsesto, il recupero maggiore si è ottenuto nelle bande dell'UV riflesso tra 300 e 380 nm circa (**figg. 4-5**), mentre nella fluorescenza UV (**fig. 4**) l'interferenza dei fenomeni di degrado/abrasione del supporto rende più arduo individuare correttamente i tracciaati scrittori originari, anche a fronte di particolari elaborazioni (**fig. 7**).
Va notato che talora anche la semplice banda del blu (filtro blu) è adatta a rendere più leggibile il testo, (**fig. 9**) evitando i problemi che in qeusto caso mostrano le riprese UVF.

1. Materiali e metodi

Sistemi di ripresa:
- per UV e visibile: Nikon D200 da 10 Mpx, obiettivo Nikkor 24-85 mm;
- per IR e visibile: Sony DSC-F717 da 5 Mpx, obiettivo/zoom incorporato[3].

Filtri:
- per UVR: passabanda UV B+W 403, con taglio del visibile da ca. 380 nm (50% trasmittanza);
- per UVF: B+W 415, passaalto ca. 380 nm (50% trasmittanza);
- per riflettografia IR: B+W 093 passaalto da 850 nm (50% trasmittanza);
- per il visibile: filtri blu, verde e rosso.

Sorgenti UV: lampada con bulbo a scarica di gas (tecnologia MPXL) con picco di emissione a 365 nm (UV-A).
Sorgenti vis. e IR: lampade alogene di varia potenza.
Modalità di ripresa:
- distanza circa 50 cm;
- UVF: focale f 4;

[1] Per notizie storiche e dettagli codicologici si rimanda a F. Lo Monaco, *Fra Oriente e Occidente passando per la Lombardia. Vicende di un palinsesto degli 'Aforismi' d'Ippocrate con commento*, in *L'antiche e le moderne carte. Studi in memoria di Giuseppe Billanovich*, a cura di A. Manfredi, C. M. Monti, Padova 2007, pp. 331-361.
[2] Le analisi XRF sono state eseguite con Spettrometro Niton Xlt 793 X (anodo Au, target Mo, tensione massima 40 kV) operante in quattro intervalli di energia grazie ai differenti filtri intercambiabili.
[3] Si sono anche svolte riprese in UVR e UVF con tale fotocamera. La risoluzione minore condiziona tuttavia la qualità dell'immagine, costringendo a eseguire scansioni in più parti di ogni foglio, onde recuperare le minime tracce di inchiostro evanito.

- UVR: focale f 8-f 9, durata scatto 10-13".
- IRR: scatto automatico.

Elaborazione delle immagini standard, eseguite ove sembrava necessario per recuperare segni:

- per UVF, UVR e visibile si è provata la separazione dei canali RGB;
- ottimizzazione livelli, eventuale maschera di contrasto;
- UV in falso colore, con varie combinazioni possibili.

A2.
Un foglio palinsesto del codice MA 621 della Biblioteca Civica Angelo Mai

Il codice MA 621 (già Delta IX 15; codice membranaceo di ff. I, 112, I'; dimensioni fogli 341x250 mm) della Biblioteca Civica Angelo Mai di Bergamo contiene il *Libro de la montería*, un trattato sulla caccia, attribuito ad Alfonso XI, re di Castiglia e León. Il codice bergamasco è stato utilizzato nella più recente edizione del trattato alfonsino[1]. Il codice è correntemente datato a cavallo tra XIV e XV secolo.
Un solo bifoglio (ff. 12r e il 9v, **fig. 1**) risulta essere frutto di riutilizzo, a seguito di lavaggio e anche di abrasione meccanica.
Le analisi multispettrali finora condotte portano a ritenere il documento perduto una lettera papale, il cui contenuto è attualmente allo studio.
Sia la fluorescenza UV sia l'UV riflesso consentono un parziale recupero del testo (**fig. 2b-d**). In particolare, la banda UVR-g (340-370 nm ca.) permette di recuperare alcune tracce ulteriori.

1. Materiali e metodi

Sistemi di ripresa:
- per UV e visibile: Nikon D200 da 10 Mpx, obiettivo Nikkor 24-85 mm;
- per IR e visibile: Sony DSC-F717 da 5 Mpx, obiettivo/zoom incorporato.

Filtri:
- per UVR: passabanda UV B+W 403, con taglio del visibile da ca. 380 nm (50% trasmittanza);
- per UVF: B+W 415, passaalto ca. 380 nm (50% trasmittanza);
- per riflettografia IR: B+W 093 passaalto da 850 nm (50% trasmittanza);
- per il visibile: filtri blu, verde e rosso.

Sorgenti UV: lampada con bulbo a scarica di gas (tecnologia MPXL) con picco di emissione a 365 nm (UV-A).
Sorgenti vis. e IR: lampade alogene di varia potenza.
Modalità di ripresa:
- distanza circa 50 cm;
- UVF: focale f 4;
- UVR: focale f 8-f 9, durata scatto 10-13".
- IRR: scatto automatico.

Elaborazione delle immagini standard, eseguite ove sembrava necessario per recuperare segni:
- per UVF, UVR e visibile si è provata la separazione dei canali RGB;
- ottimizzazione livelli, eventuale maschera di contrasto;
- UV in falso colore, con varie combinazioni possibili.

[1] *Libro de la montería*, studio ed edizione critica a cura di M.I. Montoya Ramírez, Granada 1992.

II.B
Inchiostri, pigmenti e alterazioni

Le analisi spettroscopiche non invasive trattate o indicate nei capitoli precedenti sono in generale utili per riconoscere una vasta gamma di pigmenti e anche di inchiostri impiegati in documenti antichi. Insieme ad esse, un importante supporto ai riconoscimenti, specie per gli inchiostri, è offerto dalle analisi d'immagine, come la microscopia ottica, la riflettografia IR e la fluorescenza UV.
Essendo nel complesso più noto l'impiego delle tecniche analitiche per la caratterizzazione dei pigmenti, crediamo opportuno in questa sede focalizzare la discussione sugli inchiostri, in particolare a base acquosa, a partire da una loro disamina. Gli inchiostri sono infatti i materiali più tipici di documenti cartacei e pergamenacei, sia che si tratti di manoscritti sia che ci si occupi di disegni. Quanto agli inchiostri o medium grafici "secchi" – punte metalliche, grafite, carboncino, gessetti e sanguigna, pastelli, etc. – meno presenti o del tutto assenti in documenti antichi, se non nell'ambito del disegno, una loro trattazione esula da queste pagine, ma la loro identificazione può avvenire con le opportune osservazioni a occhio nudo, alla lente e al microscopio, coadiuvate dai medesimi metodi analitici qui e precedentemente discussi.

1. Inchiostri a base acquosa per scrittura e disegno

Gli inchiostri a base acquosa, a prescindere dalle varianti indicate nelle ricette, sono classificabili in funzione delle principali sostanze impiegate per la loro preparazione: si hanno quindi inchiostri a matrice carboniosa, a base metallo-gallica oppure, meno diffusi, inchiostri a base di altre sostanze animali o vegetali. Tra questi ultimi il nero di seppia, estratto dalla ghiandola delle seppie, è costituito in gran parte da melanina (circa 80%), quindi da carbonato di calcio (10%), cloruro di sodio, mucine varie e tracce di metalli quali ferro e zinco; era impiegato talora anche presso gli Egizi. Dalle piante si estraevano, a seconda del luogo e del periodo storico, coloranti impiegati anche nella scrittura quali l'indaco (azzurro in genere scuro), il legno del Brasile (rosso), il legno di campeggio (rossastro o violetto, che tende al nero per essiccazione/ossidazione, in uso dal XVI secolo). Dalla seconda metà del XIX secolo si sono diffusi inchiostri basati su sostanze di sintesi chimica, come gli inchiostri all'anilina, sintetizzati a partire dall'anilina o dal catrame, costituiti da coloranti come violetto di metile, fucsina, acqua antisettici ed addensanti; offrono il vantaggio di non essere acidi, di non formare depositi e di dare tinte brillanti, e lo svantaggio di non essere permanenti nel lungo periodo, tendendo a scolorire e ad essere cancellabili mediante lavaggi.
Gli inchiostri più antichi impiegati dall'uomo – in Cina come in Egitto, a partire forse dal terzo millennio avanti Cristo – sembrano essere di tipo carbonioso, a base di nerofumo oppure nero di carbone ottenuto dalla combustione di sostanze organiche, adoperando come legante resine o colla animale, acqua. Talvolta si ricorreva ad inchiostri colorati, come il rosso del cinabro (solfuro di mercurio) o dell'ocra rossa, o il rosso-arancio del minio (ossido di piombo) nel caso degli Egizi[1].
Le origini degli inchiostri metallo-gallici sono ancor più difficili da stabilire. La reazione chimica tra tannino e sali di ferro per ottenere un composto colorato era nota nell'antichità classica. Ad esempio nel III secolo a.C. si trova, nel trattato *Veteres Mathematici* di Filone di Bisanzio, una ricetta per la

[1] Sull'argomento si rimanda a M. Zerdoun Bat-Yehouda, *Les encres noires au moyen age (jusqu'en 1600)*, Paris 2003 (1^ ed. 1983); M. Zerdoun Bat-Yehouda, *La fabrication des encres noires d'apres les textes*, "Codicologica", 1983, 19, V, pp. 52-58; D. Ruggiero, *Gli inchiostri antichi per scrivere*, in *Chimica e biologia applicate alla conservazione degli archivi*, "Pubblicazioni degli Archivi di Stato. Saggi", 74, Roma 2002, pp. 109-139; M. Plossi Zappalà, *Gli inchiostri da manoscritto: composizione, alterazioni, conservazione,* in *Libri e documenti. Le scienze per la conservazione e il restauro*, a cura di M. Plossi, A. Zappalà, Gorizia e Mariano del Friuli 2007, pp. 375-392; *Matériaux du livre médiéval: actes du colloque du Groupement de recherche (GDR) 2836 "Matériaux du livre médiéval"*, a cura di M. Zerdoun Bat-Yehouda, C. Bourlet, atti del convegno (Parigi, CNRS, 7-8 novembre 2007), "Bibliologia", 30, Turnhout 2010.

preparazione di un inchiostro incolore estratto da noci di galla la cui scrittura è resa visibile sfregandola con una spugna imbevuta di una soluzione di sali metallici[2]. Plinio il Vecchio, nel I secolo d.C. descrive un procedimento con cui si bagna, con una soluzione di sali di ferro, un papiro precedentemente impregnato di una soluzione di tannini, con il risultato di ottenerne l'immediato annerimento[3]. Questa reazione sarà utilizzata per produrre inchiostro solamente alcuni secoli dopo: Marziano Capella nel V secolo accenna alla preparazione di un composto che chiama "gallarum gummeosque commixtio"[4]. Nel *De medicamentis* di Marcello Empirico (IV-V secolo) è riportata una frase – "gallas, de quibus encaustum fit"[5] – che rimanda all'impiego della noce di galla per la preparazione di un inchiostro, identificato con il termine "encaustum". A livello di riscontri analitici, la testimonianza più antica della sua presenza in Europa si ha per ora nel *Codex Eusebii Evangeliorum*, un Vangelo del IV secolo conservato presso il Museo del Tesoro del Duomo di Vercelli[6]. Prescindendo dall'opera di Teofilo *De diversis artibus*, precise descrizioni di ricette per l'inchiostro metallo-gallico risalgono al XVI secolo e sono per lo più italiane.
Il periodo in cui in ambito scrittorio si ebbe la transizione dall'inchiostro di nerofumo a quello metallo-gallico è tuttavia imprecisabile.
Per essere apprezzato un inchiostro doveva essere adeguatamente fluido e adatto ai mezzi scrittori, non doveva spandere, doveva essere nero, brillante e ben adeso al supporto[7].

1.1. Gli inchiostri carboniosi

In una delle prime ricette di cui si ha testimonianza, contenuta nel *De Architectura* di Vitruvio, si descrive un inchiostro (noto come "atramentum librarium" o "atramentum scriptorium")ottenuto con il nerofumo di pece, o con il legno di vite, al quale venivano aggiunti come leganti la gomma arabica, un olio o colla di pesce[8]. Essiccato in barrette o pastiglie, l'inchiostro era all'occorrenza stemperato in acqua e per scrivere si utilizzava un calamo realizzato con una canna di palude tagliata e appuntita.
Negli inchiostri carboniosi il colore nero è dato dalle particelle contenenti carbonio, di varia provenienza: nerofumo, nero vegetale (nero di vite, etc.), nero d'ossa[9].
Il nerofumo è costituito essenzialmente da carbonio elementare (88-99% circa) con ossigeno, idrogeno, zolfo e impurezze varie. Se ne distinguono due principali tipologie:

- il nero di resina, ottenuto dalla combustione di radici di conifere o per calcinazione della colofonia (residuo solido della distillazione in corrente di vapore di resine presenti in alcune specie di pino, processo nel quale il distillato è l'essenza di trementina);
- il nero di lampada, derivante dalla combustione di sostanze impiegate come combustibile per lampade (pece, olio di semi di lino o di canapa).

La combustione era effettuata in presenza di poca aria (combustione incompleta), in ampie camere oppure dirigendo la fiamma sopra superfici lisce, o in recipienti di terracotta sormontati da coni

---

[2] C. Krekel, *Chemische Struktur historischer Eisengallustinten*, in *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, a cura di G. Banik, H. Weber, atti del convegno (Ludwigsburg, 1997), Stuttgart 1999, pp. 25-36. Sono descritti nella classicità altri inchiostri simpatici. Plinio il Vecchio (*Naturalis historia*, XXVI, 62) scrive "Gli autori latini chiamano il Titimaglio erba da latte, altri, lattuga caprina, e raccontano che se col suo latte si tracciano lettere e se, quando il latte è seccato, vi si sparge cenere sopra, riappaiono i caratteri tracciati; perciò alcuni hanno preferito comunicare con le amanti in questo modo piuttosto che con bigliettini [...]" mentre Ovidio (*Ars amatoria*, III, vv. 627-630) "E' sicura e inganna gli occhi anche una lettera scritta col latte: / spargivi polvere di carbone, e leggi; / o anche scrivere con un rametto umido di lino / come intatto il foglio porterà segrete annotazioni" (trad. nostra).
[3] Plinio il Vecchio*, Naturalis historia*, XXXIV, 32.
[4] M. Capella, *De nuptiis Mercurii et Philologiae*, III, 225.
[5] M. Zerdoun Bat-Yehouda, *Les encres noires au moyen age*, cit., p. 146.
[6] M. Aceto, A. Agostino, E. Boccaleri, A, Cerutti Garlanda, *The Vercelli Gospels laid open: an investigation into the inks used to write the oldest Gospels in Latin*, "X-Ray Spectrometry", 37 (4), 2008, pp. 286-292.
[7] Simili caratteristiche erano ad esempio ben note a Girolamo Cardano, che tratta degli inchiostri nei trattati *De subtilitate* e *De rerum varietate*.
[8] Marco Vitruvio Pollione, *De Architectura*, VII, 10 (ed. consultata Torino 1997).
[9] Per le informazioni che seguono si rimanda principalmente a D. Ruggiero, *Gli inchiostri antichi per scrivere*,cit.

destinati a raccogliere il fumo che, attraverso passaggi in serpentine depositava una polvere nera, a granulometria sottile ed uniforme, vellutata e leggera.
Il nero di vite, costituito prevalentemente di carbonio, con piccole quantità di materiale solubile, in genere sali di potassio, si ottiene dalla combustione, in recipienti chiusi, di sarmenti di vite. Vitruvio accenna anche a un nero ottenuto dalla combustione delle fecce di vino ("tryginum"). I vasi di combustione dovevano essere ermeticamente chiusi, al fine di ottenere carbone anziché cenere.
Poco adoperato come inchiostro, anche a giudicare dall'esiguità delle fonti (ricettari), il nero d'ossa è un pigmento di origine animale costituito da carbonio (solo in misura del 10%), fosfato di calcio (84%) e altri composti del calcio, impurezze. Si prepara calcinando ossa, preventivamente bollite onde eliminarne il grasso, in recipienti ermeticamente chiusi. L'elevata quantità di fosfato di calcio rende tale inchiostro poco permanente.
In generale, poiché la dispersione in sola acqua delle particelle nere ottenute dalla combustione dà luogo a una sospensione poco stabile, tendendo le particelle carboniose a riunirsi e precipitare provocando la decolorazione dell'inchiostro, è necessario prolungare la stabilità della sospensione aggiungendo un addensante. L'addensante, incrementando la viscosità del mezzo liquido, non solo rallenta la deposizione delle particelle solide di carbone, ma:

- conferisce viscosità all'inchiostro garantendo un adeguato scorrimento;
- evita lo spandersi dell'inchiostro;
- garantisce l'adesione delle particelle di inchiostro al supporto scrittorio;
- dona una certa brillantezza allo scritto.

Gli addensanti adoperati erano usualmente sostanze colloidali, variabili a seconda delle zone e delle epoche. Assai impiegata era la gomma arabica, talora la colla ricavata da corna di bue e di rinoceronte, la colla di pesce, l'albume d'uovo, il miele, l'olio di lino, l'olio d'oliva. La conservazione di queste soluzioni di gomma o colla era assicurata dall'aggiunta di qualche antisettico come la canfora, i chiodi di garofano, l'aceto o il succo d'aglio[10].
Il metodo di fabbricazione si perfeziona nel corso del tempo: già intorno al 1200 a.C. in Cina il nerofumo veniva macinato e impastato aggiungendo la colla calda, dividendo quindi tale pasta in piccole sfere che venivano avvolte in un panno e riscaldate a bagnomaria per quindici minuti. A questo punto si aggiungeva una soluzione di canfora o di acqua di rose e canfora per coprire i cattivi odori provenienti dalle colle organiche, incorporandone un poco in ogni sfera, cui veniva data la forma di bastoncino. Una delle varianti degli inchiostri a base di nerofumo è il cosiddetto inchiostro di china o inchiostro indiano: un inchiostro secco fabbricato in genere a partire da nerofumo di lampada, canfora e gelatina. Se ne ha notizia dal IV-V secolo d.C., in Cina. Come in occidente, era presentato sotto forma di pane solido da sciogliere nell'acqua o in blocchetti facilmente trasportabili e adatto sia all'uso con calamo o pennello sia per la stampa, l'inchiostro di china si trova ormai ovunque in forma liquida[11].
Anche gli Arabi sostituirono il carbone con il nerofumo, impastato con gomma vegetale e miele e quindi pressato in piccole pastiglie, alle quali veniva aggiunta acqua all'atto dell'uso.
L'inchiostro al carbone e al nerofumo possiede l'importante proprietà di non essere reattivo, grazie all'inerzia chimica del carbonio: non è soggetto infatti ad alterazione chimica e non contiene alcuna sostanza dannosa per il supporto, non sbiadisce alla luce e resiste agli agenti sbiancanti. Può però macchiarsi in presenza di umidità e, soprattutto, la sua scarsa penetrazione nel supporto lo rende rimuovibile per lavaggio o anche per semplice abrasione. Fattore quest'ultimo che può aver causato il suo progressivo abbandono in favore dell'inchiostro metallo-gallico, particolarmente restistente anche su fogli pergamenacei.
Un importante inchiostro a matrice carboniosa, adoperato nel disegno, a penna o a pennello, almeno dal XV secolo (come testimoniato dal manoscritto di Jean Le Bègue, che ne parla come di "caligo" o "fuligo"[12]) è il bistro[13]. In origine è ottenuto dagli artisti trattando della comune fuliggine di camini e

[10] D. Ruggiero, *Gli inchiostri antichi per scrivere*, cit., p. 13.
[11] Per estensione impropria vengono definiti inchiostri di china anche una serie di inchiostri colorati ottenuti con coloranti ormai artificiali.
[12] In M.P. Merrifield, *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting. Original Texts with English Translations. Two Volumes Bound as One*, Mineola (New York) 1999, pp. 24 e 27.

stufe semplicemente con acqua, di norma facendo bollire la fuliggine raschiata o lasciandola macerare in acqua calda: il preparato ottenuto veniva filtrato per rimuovere i residui insolubili. Il colore varia da bruno più scuro a giallo-bruno chiaro, a seconda del legno usato e della diluizione. Diluizioni opportune consentono di ottenere stesure mediamente coprenti (anche con imbibizione della carta fino al verso) oppure lievi e semitrasparenti, adatte ad effetti di tipo pittorico. La qualità ritenuta migliore è ottenuta dalla combustione di legno di faggio[14]. La presenza di sostanze addensanti/leganti, come la gomma arabica, non è frequente nei ricettari, e il loro impiego – in generale utile a stabilizzare e conferire brillantezza all'inchiostro – sembra da riferire soprattutto alla produzione di barrette da conservare e sciogliere al momento dell'uso. Il bistro è particolarmente impiegato nel disegno del XVII-XVIII secolo italiano, e viene non di rado mescolato, per ampliarne la gamma cromatica, con gesso rosso polverizzato. Risulta particolarmente sensibile alla luce, che può produrne un ingente sbiadimento. Con l'invenzione della stampa si è nuovamente impiegato in occidente un inchiostro carbonioso, a base però di oli e grassi.

1.2. Gli inchiostri metallo-gallici

Gli inchiostri metallo-gallici, in generale, sono composti di acido gallo-tannico e vetriolo, dal colore nero, sovente con sottotoni blu, a cui venivano aggiunte sostanze in funzione di addensanti, onde evitare la precipitazione della sospensione. Il vetriolo utilizzato di rado era puro e i sali metallici erano tipicamente una mistura di solfato di ferro con tracce di altri sali metallici, tra cui quelli di rame.
Per quanto noto già in epoca tardo-romana, l'inchiostro metallo-gallico si diffonde a partire dal Medioevo, diventando l'inchiostro più importante per molti secoli, prodotto industrialmente a partire dal XVII-XVIII secolo. Proprio dal Seicento la definizione corrente di "inchiostro ferro-gallico" può essere giustificata, in Europa, poiché la produzione industriale implicò l'adozione quasi esclusiva di solfato di ferro, nonché per l'impiego di fonti minerali particolarmente pure e per la diffusione di primitivi sistemi di raffinazione[15].
L'inchiostro metallo-gallico presenta alcuni vantaggi che contribuirono alla sua definitiva diffusione: la semplicità della preparazione, la fluidità attraverso lo strumento scrittorio, anche per l'assenza di particelle troppo grandi che intasano l'utensile, la difficoltà ad essere rimosso dalla superficie sul quale è stato applicato e la permanenza assai lunga, nell'ordine dei secoli.
Dal punto di vista dell'evoluzione storica, il passaggio dall'inchiostro carbonioso a quello metallo-gallico pare abbia implicato l'adozione di inchiostri misti. E' probabile, cioè, che per ottenere un inchiostro carbonioso più permanente si sia giunti ad aggiungere piccole quantità di solfato ferroso, sale solubile che penetra tra le fibre del supporto piuttosto facilmente, ma che subisce nel tempo trasformazioni che lo portano allo stato di ossido di ferro, dando luogo a incrostazioni brune difficili da rimuovere. L'inconveniente di scritture marroni fu corretto quando si conobbe la reazione tra tannino (detto anche acido tannico) e sale di ferro, in grado di produrre una soluzione di colore nero. L'aggiunta di noci di galla, contenenti tannino, portava a una miscela di inchiostro al carbone e di inchiostro ferro-gallo-tannico. Simili inchiostri misti erano già noti all'epoca di Dioscoride.
Giunto gradualmente alla sua forma definitiva, diffondendosi come detto nell'età medioevale, il metodo di preparazione dell'inchiostro metallo-gallico consisteva quindi nell'estrarre l'acido tannico e gallico

---

[13] Sui materiali del disegno in generale si rimanda a C. James, C. Corrigan, M.C. Enshaian, M.R. Greca, *Old Master Prints and Drawings. A Guide to Preservation and Conservation*, Amsterdam 1997, con ampia bibliografia, o anche a C. James, *The History and Use of Colored Inks*, in *The Broad Spectrum. Studies in the Materials, Techniques, and Conservation of Color on Paper*, a cura di H.K. Stratis e B. Salvesen, London 2002, pp. 108-121; e ai contributi di *Italian Renaissance Drawings. Technical Examination and Analysis*, a cura di J. Ambers, C. Higgitt, D. Saunders, London 2010.
[14] Le Bègue cita anche altri legni, indicando di bollire e mettere in infusione fuliggini di faggio, quercia e betulla, filtrare il liquido ottenuto e diluire fino a ottenere la tinta desiderata.
[15] C. James, *The evolution of Iron Gall ink and its aesthetical consequences*, in *The Iron Gall Ink Meeting Postprints*, a cura di A. Jean, E. Brown, atti del convegno (Newcastle, University of Northumbria, 4-5 settembre 2000), Newcastle upon Tyne 2001, pp. 13-22, in particolare p. 14.

dalle noci di galla (o da altre sostanze naturali) le quali, a tale scopo, erano sminuzzate e poste a macerare diversi giorni fino ad una settimana nel solvente (acqua, vino) e poi bollite. Qualche volta venivano direttamente bollite senza macerazione. La cottura durava, di solito, fino a che la soluzione raggiungeva un terzo del volume di partenza. Si aggiungeva, quindi, il solfato ferroso che reagiva con l'acido tannico e gallico. A questo punto si addizionava l'agente addensante (talvolta l'operazione era invertita: prima l'addensante, poi il sale di ferro) per stabilizzare la sospensione costituita dalle particelle di gallotannato ferroso formatesi dalla reazione. All'occorrenza si aggiungevano fluidizzanti, antifermentativi, sostanze odorose. [16]
Un paio di ricette antiche, appartenenti a secoli diversi, possono offrire un'idea di varianti possibili circa la procedura di fabbricazione dell'inchiostro con il metodo a caldo. Ad esempio, nel manoscritto di Jean Le Bègue (XV secolo) tra le varie ricette per questo tipo di inchiostro si legge:

> «Per fare un buon inchiostro per scrivere particolarmente i libri prendi quattro bottiglie di ottimo vino rosso o bianco e una libbra di galla poco fratturata, si ponga questo nel vino e ci stia per dodici giorni e si mescoli ogni giorno con un bastoncino. Il dodicesimo giorno si filtri con un pezzo di lino fine e si versi in un pentolone sterilizzato e si riscaldi finché non bolla. Poi si levi dal fuoco e quando si sia raffreddato tanto da essere tiepido di ponga quattro once di gomma arabica ben lucida e bianca e si agiti con un bastoncino. Poi si aggiunga mezza libbra di vetriolo romano e si agiti bene sempre con un bastoncino finché tutto sia ben amalgamato, si faccia raffreddare e sarà pronto per l'uso»[17]

Nel XVII secolo il medico cremonese Petrus Maria Caneparius scriveva, in un testo che ebbe una discreta fortuna (1619, ristampe nel 1629, 1660 e 1711):

> «Si mescolino per quattro giorni 4 libbre di vino bianco, un bicchiere di aceto fortissimo e 2 once di galla fratturata. Poi si cuociano al fuoco fino all'evaporazione di un quarto di essi. Dopo si colino e alla colatura si può aggiungere due once di gomma arabica tritata e mescolando bene bene si rimetta al fuoco perché bolla il tempo necessario a dire tre "pater noster". Quindi si tolga dal fuoco e si aggiungano 3 once di vetriolo romano tritato mescolando continuamente con un bastoncino finché sia quasi freddo. Quindi si riponga in una coppetta di vetro che deve essere tenuta ben riparata dalla luce e dall'aria. Dopo che sia stato tempo bello per tre giorni completi si coli e si usi»[18]

Non solo le proporzioni mutano anche considerevolmente, ma pure la composizione chimica degli ingredienti è estremamente variabile. A titolo di esempio, nel caso delle materie vegetali, oltre a differire da una specie all'altra, la composizione dipende dalla zona e dall'epoca di raccolta. Per tale motivo due inchiostri prodotti persino seguendo la medesima ricetta, ma con materie prime di differente origine, non risulteranno uguali e potranno presentare un diverso comportamento nel tempo e nei confronti del supporto scrittorio.
Esaminiamo ora gli ingredienti principali in maggiore dettaglio.

---

[16] Su questi inchiostri possono vedersi D. Ruggiero, *Gli inchiostri antichi per scrivere*, cit.; *The Iron Gall Ink Meeting Postprints*, cit.; il sito *The Iron Gall Ink Website*, con ampia bibliografia fino all'anno 2005: http://ink-corrosion.org/ (ultimo accesso novembre 2011)
[17] In M. P. Merrifield, *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting*, cit., p. 69. Le Bègue, autore del manoscritto costituito da diversi libri, rende noto che questa e altre ricette del manoscritto sono riprese da testi di Jehan Archerius scritti in parte a Milano, come questo, datato 1409.
[18] Petrus Maria Caneparius, *De atramentis cujuscumque generis. Opus Sane novum Hactenus a nemine promulgatum. In sex Descriptiones digestum*, Venezia 1619. Il Canepario, oltre a citare inchiostri colorati a base di indaco, legno del Brasile, diverse lacche e vari pigmenti minerali, suggerisce di mescolare lo zucchero agli inchiostri per ottenere un fluido più scorrevole e una maggiore brillantezza del tratto.

Il vetriolo

Nelle ricette antiche, il termine vetriolo può riferirsi a diversi materiali di aspetto cristallino, in particolare al solfato ferroso (solfato di ferro (II), $FeSO_4$), definito sovente "vetriolo verde" dal colore verdognolo del minerale (melanterite), e al solfato rameico ($CuSO_4$), detto "vetriolo azzurro". Tuttavia, non esisteva sempre una precisa distinzione fra questi due sali.

Il "vetriolo verde" è il prodotto chimico spesso nominato nelle ricette dell'inchiostro come componente produttrice di ferro. Negli scritti medievali è utilizzata una terminologia variegata, che si rifaceva talvolta alle antiche fonti, come "atramentum", "chalcantum" e "copperas", altre volte si preferiva "vitriolum" o anche l'indicazione "acqua ramata", facendo riferimento alle condizioni di produzione del sale con l'utilizzo del rame. Successivamente, poiché le rocce contenenti solfato ferroso contengono anche solfato ferrico ($Fe_2(SO_4)_3$) e altri sali, si comprese che differenti composti chimici stavano sotto il nome corrente di "vetriolo" e per questo motivo, in ambito farmaceutico, ad esso veniva associato il nome del luogo di ritrovamento[19]. Ad esempio, nelle farmacie tedesche era offerto il "vetriolo di Cipro", che si distingueva per il suo colore blu intenso, oppure il "vetriolo romano", che era più chiaro ed era considerato il vetriolo migliore, essendo assai ricca di solfato ferroso. Quest'ultima tipologia fu ottenuta dai giacimenti di pirite dell'isola d'Elba. Il vetriolo più utilizzato in Germania proveniva dal giacimento del monte Rammel, vicino Goslar, e fu chiamato "vetriolo comune" o "vitriolum goslariensis".

I diversi vetrioli, i loro luoghi di ritrovamento, il metodo della loro produzione, le fonti medievali sono un tema molto interessante e complesso, e la complessità del tema vetriolo è legata alle problematiche conservative relative agli inchiostri.

Il solfato ferroso veniva anche ottenuto, tipicamente dopo il 1600 d.C. per ossidazione all'aria della pirite (solfuro di ferro), aggiungendo acqua per sciogliere ed estrarre il solfato ferroso e l'acido solforico formatisi nel processo. Riscaldando la soluzione con materiali di ferro si produceva ulteriore solfato ferroso per interazione tra ferro e acido solforico. Dal momento che la quantità di ferro aggiunta variava da un posto all'altro, l'ammontare di acido solforico nel solfato ferroso era estremamente variabile.

Altra fonte di solfato ferroso erano alcune terre gialle naturali ricche di tale composto, sottoposte all'azione dell'acqua e a processi evaporativi[20]. In epoca industriale tale solfato è prodotto sciogliendo rottami di ferro in acido solforico.

Poiché nella preparazione dell'inchiostro la reazione avviene tra l'acido tannico e gallico ed il sale di ferro, si avevano prodotti diversi a seconda del sale utilizzato: col solfato ferroso si otteneva il gallotannato ferroso di colore verdastro, col solfato ferrico – componente del vetriolo minerale – il gallotannato ferrico di colore nero. Gli inchiostri preparati col solfato ferroso, se usati freschi, davano scritture pallide che andavano annerendosi nel giro di un mese causa l'ossidazione del gallotannato ferroso che diveniva ferrico. Per tale motivo alcune ricette raccomandavano la maturazione dell'inchiostro nel contenitore per alcune settimane prima dell'impiego. Per dare subito colore nero all'inchiostro fresco, affinché l'occhio potesse seguire lo scritto, si aggiungevano coloranti naturali estratti da vegetali (come indaco o alizarina) oppure nerofumo. Il gallotannato ferrico che andava formandosi nel tempo conferiva al preparato solidità alla luce, la stabilità agli agenti atmosferici e ai solventi.

A differenza di quello ferroso, l'inchiostro ferrico era, invece, nero già in partenza, e tuttavia si preferiva il primo perché risultava più scorrevole, presentava scarsi depositi ed era in definitiva più conservabile; inoltre, il solfato ferroso era più diffusamente disponibile[21].

Il grado di impurità relativo ai diversi sali (di alluminio, zinco e magnesio) contenuti nel vetriolo è notevole. Una evidenza di tale variabilità composizionale è presentata nella seguente tabella, riguardante le percentuali dei sali metallici (in forma idrata) presenti nel vetriolo romano, estratto dalle miniere nei

[19] C. Krekel, *Chemische Struktur historischer Eisengallustinten*, cit., p. 29.
[20] M. Plossi Zappalà, *Gli inchiostri da manoscritto*, cit., p. 380.
[21] D. Ruggiero, *Gli inchiostri antichi per scrivere*, cit., p. 118.

pressi di Tolfa, e nel vetriolo tedesco, proveniente dalla miniera di Rammelsberg vicino a Goslar, in Germania[22].

Sali metallici	Vetriolo romano	Vetriolo tedesco
$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (solfato ferroso)	82%	50%
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ (solfato ferrico)	6%	3%
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (solfato rameico)	2%	7%
$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (solfato di zinco)	-	11%
$MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (solfato di manganese)	-	9%
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ (solfato di alluminio)	-	12%
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ (solfato di alluminio e potassio, o allume potassico)	10%	-
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (solfato di magnesio)	-	8%

Va anche notato che la concentrazione relativa dei metalli negli strati dell'inchiostro steso su carta si modifica nel corso dei secoli a motivo delle migrazioni degli ioni metallici nella carta[23]. In ogni modo, si trattava di una mistura di solfato di ferro con tracce di altri metalli, tra cui il rame[24].

I tannini

I tannini sono composti organici polifenolici, comunemente distinti in tannini condensati e tannini idrolizzabili. Al contrario di quelli condensati, i secondi possono essere facilmente idrolizzati da enzimi o da acidi nei loro componenti: uno zucchero, di solito glucosio, e un acido fenolcarbossilico. Proprio la natura di questo secondo componente, che può essere acido gallico o acido ellagico, è alla base di un'ulteriore distinzione dei tannini idrolizzabili in gallotannini ed ellagiotannini. Nei tannini naturali, una o più molecole di questi due acidi sono esterificati con una molecola di zucchero, di solito β-glucosio[25].

Il tipo di tannino maggiormente utilizzato per la preparazione dell'inchiostro è quello contenente acido gallotannico.

Delle diverse fonti di tannini esistenti (sono ricche di tali composti la corteccia di querce e conifere, i frutti e le foglie di numerose specie vegetali, ad esempio le cupole delle ghiande di alcune querce, i semi dell'uva, la scorza della melagrana), sicuramente le noci di galla erano conosciute per l'alta concentrazione tanninica. Esse sono risultate le sostanze tanniche più resistenti all'azione del tempo, mentre le altre, specie a causa della una minor percentuale di acido tannico e gallico, si sono rivelate più o meno fugaci, implicando un più o meno marcato sbiadimento dell'inchiostro.

[22] I valori vennero ricavati da Krekel nel 1999, prendendo spunto da precedenti esperienze di Hickel nel 1963. Da: G. Banik, G. Kolbe, J. Wouters, *Analytical procedures to evaluate conservation treatments of iron gall ink corrosion*, in *Conservation à l'ère numérique*, actes des quatrièmes journées internationales d'études de l'ARSAG: Association pour la Recherche Scientifique sur les Arts Graphiques (Parigi, 27-30 maggio 2002), Parigi 2002, pp. 205-217.

[23] C. Krekel, *Chemische Struktur historischer Eisengallustinten*, cit., p. 30.

[24] C. James, *The evolution of Iron Gall ink*, cit., p. 13.

[25] P. Cremonesi, *Composizione, Struttura e proprietà della cellulosa e di altri materiali presenti nella carta*, in *Nuove metodologie nel restauro del materiale cartaceo*, a cura di G. Banik, P. Cremonesi, A. de La Chapelle, L. Montalbano, Padova 2003, pp. 5-36, in part. p. 30.

Le noci di galla occidentali sono escrescenze di varia forma e dimensioni che si formano sui rami di alcune piante in seguito a punture di varie specie di insetti imenotteri appartenenti alla famiglia dei cinìpidi. Con la puntura, l'insetto introduce le uova dalle quali si sviluppano le larve, che inducono la pianta a reagire circondando il punto colpito con un rigonfiamento ligneo contenente tannini, dove la larva si impupa e l'insetto inizia la sua metamorfosi. A parità di altre condizioni, le galle in cui le uova non sono ancora schiuse o dove l'insetto è all'inizio della sua vita larvale hanno un maggior contenuto di tannini.
Delle numerose qualità di galle, ciascuna presenta un diverso contenuto di tannini: ad esempio, le galle di Aleppo hanno un'elevata concentrazione di acido tannico (53-80%; e 3-11% di acido gallico)[26] e svariate ricette raccomandano il loro utilizzo. Le galle di Aleppo o "galle blu" o "noci di galla di Turchia" sono prodotte dalla puntura della *Cynips tinctoria* sulle gemme della *Quercus infectoria* (Fagaceae), diffusa nel vicino Oriente, in Africa del Nord e nell'Europa meridionale.
Le galle particolarmente citate dalle fonti, in specie orientali, sono quelle di Cina, prodotte dalla puntura dell'*Aphis chinensis* sulle foglie della *Rhus semialata* (Anacardiaceae), diffusa in Cina e Giappone. Si tratta in questo caso di un pidocchio che punge la foglia col suo rostro e vi depone della saliva, i cui costituenti danno luogo alla galla. Anch'esse ricche in tannini (contengono 50-60% di sostanze tanniche), sono chimicamente simili alle precedenti.
Pure le galle ungheresi ed istriane fornivano escrescenze abbastanza ricche in tannini, mentre le galle inglesi erano considerate di qualità inferiore (contenendo solo dal 4 al 36% di acido tannico e meno del 2% di acido gallico).
L'acido tannico tende a scindersi con facilità dando luogo all'acido gallico. Solo dal 1880 si rese disponibile l'acido gallico puro.

Gli agenti addensanti
Analogamente che per gli inchiostri a base carboniosa, anche in questo caso si è in presenza di una sospensione, rendendo necessario ricorrere all'aggiunta di agenti stabilizzanti per rallentare la precipitazione delle particelle di inchiostro, con conseguente sua completa decolorazione, e per dare corpo all'inchiostro stesso controllandone la viscosità. Tali prodotti operavano, altresì, un rivestimento dell'inchiostro che lo proteggeva dall'eccessivo assorbimento di ossigeno dall'aria, riducendo l'ossidazione.
A tale riguardo era diffusamente impiegata la gomma arabica (le "lacrime d'Arabia" del Canepario), nota anche come gomma acacia in quanto estratta da due specie di acacia subsahariana (*Acacia senegal* ed *Acacia seyal*) a seguito – come per quasi tutte le gomme e le resine di origine vegetale – di tagli superficiali. Si tratta di una miscela complessa di polisaccaridi e glicoproteine, completamente idrosolubile.
Per quanto riguarda la viscosità, soluzioni a concentrazione inferiore al 30% non sono viscose, per quelle al di sopra la viscosità dipende dal pH: è massima a pH neutro. Al riscaldamento la viscosità diminuisce, ma il polimero comincia anche a disgregarsi.
Di rado vengono menzionati altri leganti, come ad esempio il bianco d'uovo, la colla di pesce, la gomma adragante, la gomma di ciliegio, l'olio di lino, l'olio di noce, il miele.

Solventi, anticongelanti e antifermentanti
Il solvente raccomandato in molte ricette per la produzione di inchiostro metallo-gallico era l'acqua piovana, ossia l'acqua più pura disponibile, che evitava sedimenti (meno adatte in tal senso le acque di sorgente o di fiume, pure talora indicate). Altro solvente consigliato il vino bianco, o l'aceto. L'aggiunta di bevande alcoliche – tra cui acquavite e brandy, suggeriti tipicamente dal XVII secolo – aveva la primaria funzione di evitare il congelamento dell'inchiostro, specie nei climi e nelle stagioni fredde, ma anche quella di incrementare la solubilità dell'acido gallico, con lieve inibizione dello sviluppo di muffe e batteri[27]. Principale controindicazione l'aumento di possibili sbavature.

[26] D. Ruggiero, *Gli inchiostri antichi per scrivere*, cit., p. 119.
[27] M. Plossi Zappalà, *Gli inchiostri da manoscritto*, cit., p. 381.

Lasciati a contatto con l'aria gli inchiostri metallo-gallici si possono ricoprire di una muffa bianca diventando densi, filanti con sviluppo di una sostanza mucillaginosa che trattiene le particelle di inchiostro dando luogo a una sua più o meno completa decolorazione della soluzione. L'aceto era quindi soprattutto utile allo scopo di evitare processi fermentativi e alterazioni prodotte da microrganismi.

Classificazione dei metodi di preparazione

I metodi di preparazione dell'inchiostro metallo-gallico sono stati classificati da Stijnman in quattro gruppi[28]:

1. tramite cottura;
2. tramite fermentazione preventiva, mescolando tutti oppure parte degli ingredienti in un recipiente e lasciando depositare "a freddo" per la fermentazione, oppure in seguito portando a cottura e aggiungendo gli altri ingredienti;
3. "a secco", ossia riutilizzando mediante aggiunta di acqua inchiostri seccatisi, oppure partendo da nuovi ingredienti solidi ridotti in forma di polvere e mescolati, aggiungendo il liquido solo all'atto dell'uso;
4. "a freddo", preparando una soluzione acquosa di acido gallico puro o estratto, solfato di ferro e gomma, e mescolandoli a freddo, senza previa fermentazione.

Partendo dagli stessi ingredienti, potevano essere così prodotti diversi inchiostri a seconda del metodo di preparazione. Le fonti di tannini e il vetriolo potevano essere trattati in vari modi e in diversi liquidi, con o senza l'aggiunta di una gomma. Parte del liquido evaporava durante la manifattura a caldo dell'inchiostro, mentre altri ingredienti potevano essere aggiunti in diverse proporzioni.

Un ruolo assai importante era giocato dalla proporzione tra le materie prime impiegate. Il rapporto ottimale (in peso) tra solfato ferroso e noci di galla è valutabile come 1:3.

Alterazione degli inchiostri metallo-gallici: sbiadimento e corrosione

Il fenomeno dello scolorimento si manifesta in documenti cartacei in cui è stato impiegato inchiostro metallo-gallico, nei quali la scrittura assume, dall'originale colore nero, una tinta più chiara (sbiadimento), bruna o rossastra, talora impedendone la leggibilità.

I fattori che determinano tale processo, che può aver luogo in tempi variabili, possono essere interni all'inchiostro o esterni, come nel primo caso l'errata proporzione degli ingredienti (scarsa quantità di acidi gallotannici rispetto al vetriolo[29]), nel secondo la quantità di inchiostro depositato sul supporto e la composizione della carta stessa, oltre alle condizioni conservative (esposizione alla luce e attacco di microrganismi a danno dei tannini).

Il danno più grave, che può portare alla completa perdita del documento, è però quello della corrosione del supporto da parte dell'inchiostro, che si verifica di fronte a medium molto scuri, arrivando a perforare la carta o anche, più raramente, la pergamena. Quest'ultima, costituita da fibre di collagene, è più resistente della carta, anche a motivo di sostanze alcaline come calce e gesso adoperati nella preparazione dei fogli. La perforazione da inchiostro può verificarsi in ambiente umido, dal momento che la pergamena risente particolarmente di attacchi biologici, tanto che in condizioni estreme, in presenza di specie fungine, il collagene può venire completamente degradato[30]. L'attacco micotico ai danni dell'inchiostro è in sé un fattore poco significativo, come mostra la casistica sperimentale nel caso della carta.

---

[28] A. Stijnman, *Historical Iron-gall Ink Recipes. Art Technological Source Research for InkCor*, "Papier Restaurierung", 5 (3), 2004, pp. 14-17, in part. p. 15.

[29] W.J. Barrow, *Manuscripts and Documents*, Charlottesville (Virginia) 1960, p. 14.

[30] Per una sintesi delle caratteristiche della pergamena possono vedersi il capitolo (cap. 18), a cura di Walter Newman e Abigail Quandt, del *Paper Conservation Catalogue* dell'American Institute for Conservation (AIC): http://www.conservation-wiki.com/index.php?title=BP_Chapter_18_-_Parchment (ultimo accesso novembre 2011), e M.T. Tanasi, *La pergamena*, in *Chimica e biologia applicate alla conservazione degli archivi*, "Pubblicazioni degli Archivi di Stato. Saggi", 74, Roma 2002, pp. 57-88. Sul degrado della pergamena può vedersi: M.T. Tanasi, *Il deterioramento di natura chimica della pergamena*, in Ibidem, pp. 321-330. Dal punto di vista analitico si rimanda a *Microanalysis of Parchment*, a cura di R. Larsen, London 2002.

Nella carta i fattori principali di deterioramento[31] da inchiostro metallo-gallico sono dovuti a:

- i radicali liberi prodotti dalle reazioni tra ioni di ferro (II) in presenza del substrato organico in ambiente lievemente acido, radicali in grado di innescare catene di reazioni che portano alla decomposizione della cellulosa. I metalli presenti come impurezze (rame, zinco, etc.) possono pure avere un ruolo nel fenomeno;
- l'acidità dell'inchiostro, che genera l'idrolisi acida della carta.

Il fatto che l'inchiostro metallo-gallico non sia sempre acido e tuttavia esistano evidenze di corrosione, e che nonostante operazioni di deacidificazione di inchiostri acidi non si elimini sempre il fenomeno del degrado, è sintomo della complessità del fenomeno e che gli stessi ioni Fe^{2+} hanno un ruolo nel processo. Vari sistemi di deacidificazione e di inibizione della formazione dei radicali sono oggi impiegati nelle operazioni di conservazione/restauro e continuamente allo studio da decenni, tra cui il trattamento con complessanti (acido fitico, etc.)[32].

2. Identificare gli inchiostri mediante analisi non invasive

Le analisi sugli inchiostri, al pari di quelle sui pigmenti (di cui si è già trattato nel capitolo I.B), assolvono al duplice compito di fornire indicazioni sul materiale scrittorio o, più genericamente, grafico impiegato e una maggiore comprensione delle problematiche conservative inerenti l'oggetto di studio, a vantaggio di una idonea conservazione o di operazioni di restauro. Le dimensioni e la delicatezza dei documenti non consentono quasi mai, a meno di problemi conservativi altrimenti insolubili, l'impiego di analisi invasive, ossia di micro-prelievi, che sono comunque dell'ordine del millimetro o poco inferiori e quindi visibili a occhio nudo. Gli esami a carattere non invasivo rivestono pertanto un ruolo fondamentale.

2.1 Analisi di immagine

Le analisi d'immagine utili per l'esame degli inchiostri consistono in generale in:

- osservazioni visive – fondamentali anche solo per una preliminare classificazione e per orientare le successive diagnostiche scientifiche – svolte in luce diffusa a vari ingrandimenti (macro- e microscopia ottica), in luce radente e in luce trasmessa. Quest'ultima è importante per studiare le carte vergate e filigranate, o problemi di corrosione e consunzione del supporto, la luce radente invece serve a individuare i tracciati con punte non inchiostranti (osso, etc.) o tracce di parti scritte o disegnate poi scomparse o cancellate;

- riprese in bande dell'infrarosso (riflettografia IR e IR trasmesso) per ottenere una classificazione dallo studio della trasparenza o opacità dell'inchiostro: mentre gli inchiostri carboniosi sono opachi, quelli metallo-gallici e quelli a base di ossidi di ferro (e altri medium grafici colorati) sono di norma trasparenti. I metallo-gallici molto scuri sono talvolta poco trasparenti all'IR vicino (NIR), probabilmente a motivo dell'alto contenuto di ferro. Punte di piombo risultano

[31] Sulla questione, tra i numerosi contributi: G. Banik, *Decay caused by Iron-Gall Inks*, in *Proceedings Workshop on Iron-Gall Ink Corrosion* (Rotterdam, 16-17 giugno 1997), a cura di H. van der Windt, Rotterdam-Amsterdam 1997, pp. 21-27; V. Daniels, *The Chemistry of Iron Gall Ink*, in *The Iron Gall Ink Meeting Postprints*, cit., pp. 31-35. Uno stato della questione aggiornato è anche tracciato in G. Ceres, *Trattamenti su carte contenenti inchiostri metallo-gallici: cenni storici e studio di fattibilità di un nuovo trattamento. Utilizzo di bromuri di alchilimidazolio (precursori di liquidi ionici)*, tesi di laurea, Università degli Studi di Roma Tor Vergata, Facoltà di Lettere e Filosofia, a.a. 2005-2006, pp. 20-26.

[32] J.G. Neevel, *Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Irongall Inks*, in "Restaurator", 16, 1995, pp. 143-160. Per aggiornamenti G. Ceres, *Trattamenti su carte contenenti inchiostri metallo-gallici*, cit., pp. 28-54.

assai opache al NIR (800-1700 nm, ossia con sensori di silicio opportunamente filtrati e InGaAs), mentre le punte d'argento presentano esiti svariati, che non permettono classificazioni preliminari attendibili: in genere piuttosto trasparenti, lo sono maggiormente dove vi siano alterazioni del metallo depositato sulla carta, tipicamente solfuro di argento (Ag_2S). Ovviamente le leghe o le impurezze del metallo producono effetti differenti rispetto al metallo puro, così come le linee più spesse appaiono più opache in generale di quelle sottili. Le immagini IR permettono soprattutto, nel caso dell'impiego di più medium grafici o scrittori differenti, una distinzione e visualizzazione di alcuni tracciati rispetto ad altri. Di rado si ottengono benefici da esami in IR falso colore, come ad esempio ove siano usati pigmenti colorati tra cui specialmente l'indaco, che assume una colorazione rossastra con questa tecnica e la cui distribuzione può in tal caso essere chiaramente identificata[33];

- riprese in bande dell'ultravioletto (fluorescenza indotta da radiazione UV, UVF, e ultravioletto riflesso, UVR). Anche le immagini UV permettono nel caso dell'impiego di più medium grafici o scrittori differenti, in maniera complementare rispetto alla riflettografia, una distinzione e visualizzazione di alcuni tracciati rispetto ad altri, specie di quelli eseguiti con medium metallo-gallici. Il fatto che questi ultimi inchiostri implichino una risposta scura, nera, in UV, rende la fluorescenza UV particolarmente adatta a riconoscere tracciati metallo-gallici rispetto ad altri inchiostri bruni chiari o scuri quali il bistro. L'*imaging* nell'UV, sia UVF sia specialmente UVR, offre poi particolare interesse per valutare l'avanzamento di fenomeni ossidativi a carico del supporto, tra cui il *foxing*[34];

- eventualmente radiografie eseguite a bassa tensione. Possono essere utili quando siano da individuare elementi metallici, in genere elementi pesanti e quindi tali da offrire un maggiore contrasto – come per le punte metalliche di piombo, argento, oro, stagno, leghe di piombo (piombo-stagno e piombo-bismuto) e anche talora per leghe di rame (rame-stagno e rame-zinco), quindi per scritte con inchiostri pigmentati con vermiglione etc. – o relativamente spessi – come inclusioni di metalli nella carta o parti metalliche nelle scritture (in foglia d'oro o in varie leghe) di alcuni codici. Una alternativa è rappresentata dalla, poco diffusa, radiografia a elettroni secondari[35];

Oltre alle analisi di immagine più tradizionali[36], un contributo notevole può essere offerto dalle analisi d'*imaging* multispettrale, in parte trattate nei capitoli precedenti, dal momento che alcune caratteristiche degli inchiostri risultano più evidenti in specifiche bande spettrali, nelle quali possono ottenersi maggiori o minori contrasti fra tracciato grafico-scrittorio e sfondo.

2.2 Analisi spettroscopiche

Le analisi spettroscopiche adatte a livello non invasivo all'esame degli inchiostri sono analoghe a quelle utilizzate per i pigmenti, classificabili come analisi elementari (tali cioè da permettere l'identificazione

[33] Per ulteriori informazioni sulla riflettografia e altre analisi IR si rimanda al capitolo I.A.
[34] Per ulteriori informazioni sulle analisi con sorgenti UV si veda quanto scritto nel capitolo II.A. Inoltre: F. Mairinger, T.B. Newton, *Die Anwendung der UV-Reflektographie in der Papier-Restaurierung*, "Maltechnik-Restauro", 82 (1), 1976, pp. 33-39.
[35] Ad esempio: E. Ravaud, *Radiographie par électrons secondaire et radiographie X à basse tension. Deux techniques méconnues pour l'étude des papiers*, "Technè", 22, 2005, pp. 9-15.
[36] Sul comportamento e la possibilità di riconoscere vari tipi di inchiostri e medium grafici mediante esami non invasivi, specie di *imaging*, si possono anche vedere i recenti contributi seguenti: J. Bescoby, J. Rayner, S. Tanimoto, *Dry drawing media*, in *Italian Renaissance Drawings. Technical Examination and Analysis*, a cura di J. Ambers, C. Higgitt, D. Saunders, London 2010, pp. 39-56; G. Verri, S. Tanimoto, C. Higgitt, *Inks and washes*, in *Italian Renaissance Drawings. Technical Examination*, cit., pp. 57-75.

degli elementi chimici, grazie all'interazione con gli atomi o i loro nuclei) o molecolari (in grado di fornire indicazioni circa le molecole presenti interagendo con i legami molecolari)[37]:

- fluorescenza dei raggi X (XRF). Consente di individuare gli elementi chimici – con numero atomico superiore a quello dell'alluminio, operando in aria – presenti nella zona in esame, eccitando il campione mediante raggi X opportuni. La breve durata delle misure (di solito inferiore ai 100 secondi) consente analisi piuttosto rapide e quindi adeguati campionamenti sui fogli in esame. Come per le analisi spettroscopiche in generale, è opportuno svolgere misure sia su varie zone inchiostrate sia su varie zone non inchiostrate, in modo da valutare correttamente la differenza in termini di elementi chimici tra supporto e inchiostro. L'XRF è fondamentale per la caratterizzazione esatta dei tracciati eseguiti con punte metalliche, mentre degli inchiostri metallo-gallici è in grado di determinare la composizione del vetriolo usato (ferro, rame, zinco, eventualmente manganese, etc.), ma non la presenza delle componenti organiche (gallo-tannati e additivi usati). In inchiostri a base organica come quelli di campeggio – soluzioni acquose del colorante naturale estratto dal legno di campeggio e di un sale di cromo – le analisi elementari possono individuare solo il cromo, ed eventualmente potassio e ferro, presenti in alcune ricette. Va sottolineato che una limitazione alla corretta valutazione dei rapporti elementali (Fe/Zn/Cu, etc.) può dipendere dalle disomogeneità del supporto in termini di contenuto elementale: le operazioni di preparazione della carta o della pergamena, le tracce d'uso e l'inquinamento occorso per varie cause possono avere causato disomogenee distribuzioni di alcuni elementi chimici (calcio, silicio, potassio, ma pure ferro, rame, etc.) a livello del supporto, zona per zona. Per questo motivo l'esame di più aree e metodi statistici di trattamento dei dati (PCA, etc.), possono essere utili.
  Si sono svolti con tale metodologia importanti studi sugli inchiostri impiegati in documenti di ambito letterario (Goethe e altri, manoscritti cartacei, papiracei e pergamenacei di varia epoca), in fogli di musica (Bach, Mozart), in disegni d'arte (Leonardo, Dürer, Rembrandt, etc.) e di architettura (Palladio, Scamozzi)[38]. Varianti di questa analisi, solo eseguibili in laboratorio, sono prodotte con radiazioni X altamente collimate e monocromatiche generate in sincrotroni[39];

- analisi PIXE (Particle Induced X-ray Emission). E' un'analisi di tipo elementare che consiste nell'eccitare la porzione di oggetto in esame mediante sottili fasci di particelle, in genere protoni, ottenendo spettri dei raggi X analoghi a quelli ottenuti mediante analisi XRF, ma permettendo di norma rispetto a queste ultime una maggiore sensibilità soprattutto nella lettura di elementi

---

[37] Per un approccio analitico agli inchiostri si segnalano alcuni testi a carattere generale: M.H. Fouchette, F. Fleider, *Les encres noires manuscrites au carbone: selection et mise au point de differentes techniques permettant leur analyse*, in *Les documents graphiques et photographiques. Analyse et conservation. Travaux du Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques 1988-89*, Paris 1991, pp. 125-148; J. Burandt. *An Investigation toward the Identification of Traditional Drawing Inks*, "The Book and Paper Annual", 13, 1994, pp. 9-16; J. Bleton, C. Coupry, J. Sansoulet, *Approche d'etude des encres anciennes*, "Studies in Conservation", 41, 1996, pp. 95-108; J. Colbourne, *A survey of methods of identification for brown inks*, in *Iron Gall Ink Meeting Postprints*, cit., pp. 37-46.

[38] G.W. Carriveau, M. Shelley, *The Study of Rembrandt Drawings Using X-Ray Fluorescence*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research", 193, 1982, pp. 279-301; Y. Tomita, *Analysing Bach's ink: Through a glass darkly*, "The Musical Times", 1998, pp. 37-42; O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngießer, B. Beckhoff , *Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts using X-Ray Fluorescence Spectrometry, "*X-Ray Spectrometry", 33, 2004, pp. 234-239; O. Hahn, B. Kanngießer , W. Malzer, *X-Ray Fluorescence Analysis of Iron Gall Inks, Pencils, and Colored Pencils*, "Studies in Conservation", 50, 2005, pp. 23-32; D. Jembrih-Simbürgher, V. Desnica, M. Schreiner, E.Thobois, H. Singer, K. Bovagnet, *Micro-XRF analysis of watercolours and ink drawings by Albrecht Dürer in the Albertina in Vienna*, "Technè", 22, 2005, pp. 32-37; S. Caglio, G. Poldi, L. Trevisan, G. C.F. Villa, *Conoscere per conservare. Analisi non invasive sui disegni palladiani dei Musei Civici di Vicenza*, in *Catalogo scientifico delle collezioni. Pinacoteca di Civica di Vicenza. I disegni di Andra Palladio*, a cura di M.E. Avagnina, G.C.F. Villa, Cinisello Balsamo 2007, pp. 33-47.

[39] I. Reiche, M. Radtke, A. Berger, W. Görner, S. Merchel, H. Riesemeier, H. Bevers, *Spatially resolved synchrotron radiation induced X-ray fluorescence analyses of rare Rembrandt silverpoint drawings*, "Applied Physics A: Materials Science & Processing", 83 (2), 2006, pp. 169-173.

leggeri e una alta focalizzazione del fascio, che consente il puntamento preciso e l'esame anche di tracciati estremamente sottili. Salvo l'eccezionale caso d'impiego di sorgenti radioattive per la produzione degli ioni incidenti che consentono di avere strumentazioni relativamente trasportabili[40], le analisi si svolgono con acceleratori di particelle, quindi in laboratorio. Con quest'ultima tipologia di strumenti si sono svolte importanti analisi su manoscritti di Galileo Galilei, che hanno permesso studi di cronologia di alcuni brani e annotazioni di suoi scritti grazie all'esame comparato con suoi manoscritti datati, secondo un progetto metodologicamente significativo, reso possibile dall'impiego di inchiostri metallo-gallici[41]. Simili studi sono basati sull'ipotesi – che le analisi PIXE, come pure quelle XRF, posso verificare – dell'esistenza di differenze misurabili tra partite di inchiostro diverse, prodotte in periodi diversi; differenze dovute all'impiego di diverse ricette per la preparazione degli inchiostri oppure alla variabilità tra i materiali inorganici adoperati (vetriolo). Entro certi limiti, infine, l'analisi elementare (XRF o PIXE) delle impurezze può consentire studi di provenienza;

- altre analisi di tipo elementare, sempre non invasive, sono quelle nucleari basate su interazioni di fasci di ioni con il nucleo atomico, come PIGE (Particle Induced X-ray Emission) e RBS (Rutherford Back-Scattering). Queste permettono, pure con fasci assai stretti, di ottenere informazioni anche sugli elementi leggeri, quali carbonio, azoto e ossigeno, precluse alle analisi elementari sopra trattate. Sono analisi di laboratorio[42];

- spettrometria Raman. E' un tipo di spettroscopia molecolare (vibrazionale) assai efficace nell'individuare composti inorganici e organici, a meno di problemi dovuti a fenomeni di fluorescenza del campione o di mancata emissione Raman da parte del campione (come avviene per i metalli). D'altro canto la fluorescenza è fenomeno sovente riscontrato per materiali antichi. E' particolarmente adatta nell'identificazione di inchiostri carboniosi, mentre di norma non fornisce indicazioni circa quelli metallo-gallici. Poiché l'emissione avviene mediante luce emessa con laser – a determinate lunghezze d'onda nel visibile e nel vicino IR, a seconda della strumentazione disponibile – è fondamentale mantenere basse potenze per evitare un eccessivo riscaldamento della piccola area in esame, ed eventuali danni a pigmenti/inchiostri e supporti[43];

---

[40] E' il caso del cosiddetto PIXE-alfa, che emette particelle alfa anziché protoni, grazie al decadimento radioattivo di una sorgente tipicamente di curio o polonio. L'unico strumento finora esistente è probabilmente quello realizzato all'INFN di Catania: L. Pappalardo, F.P. Romano, S. Garraffo, J. De Sanoit, C. Marchetta, G. Pappalardo, *The Improved LNS PIXE-Alpha Portable System: Archaeometric Applications*, "Archaeometry", 45, 2003, pp. 333-339.

[41] P. Canart, M. Maniaci, P. Sammuri, R. Cambria, P. Del Carmine, M. Grange, F. Lucarelli, P.A. Mandò, *Recherches sur la composition des encres utilisés dans les manuscrits grecs et latins de l'Italie méridionale au XIe siècle*, in *Ancient and Medieval Book Materials and Techniques*, a cura di M. Maniaci, P. F. Munafò, atti del convegno (Erice, 18-25 September 1992), Città del Vaticano 1993, II, pp. 29-56; M. Bernasconi Reusser, *Inchiostri. La tecnica PIXE applicata al testo e alla decorazione di alcuni manoscritti italiani dal XII al XV secolo*, "Quinio", 2, 2000, pp. 45-62; L. Giuntini, F. Lucarelli, P.A. Mandò, W. Hooper, P.H. Barker, *Galileo's writings: Chronology by PIXE*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 95, 1995, pp. 389-392; P. Del Carmine, L. Giuntini, F. Lucarelli, P.A. Mandò, W. Hooper,. *Further results from PIXE analysis of inks in Galileo's notes on motion*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 113, 1996, pp. 354-358; M. Budnar, M. Uršič, J. Simčič, P. Pelicon, J. Kolar, V.S. Šelih, M. Strlič, *Analysis of iron gall inks by PIXE*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 243 (2), 2006, pp. 407-416..

[42] G. Demortier, *Essential of PIXE and RBS for archaeological purposes*, in *Ion beam study of art and archaeological objects. A contribution by members of the COST G1 Action (EUR19218)*, a cura di G. Demortier, A. Adriaens, Luxembourg 2000, pp. 125-136.

[43] F. Cariati, S. Bruni, *Raman spectroscopy*, in *Modern analytical methods in Art and Archaeology*, *Chemical Analysis Series, 155*, a cura di E. Ciliberto, G. Spoto, New York, 2000, pp. 255-280; per esempi di analisi su miniature, entro una casistica ormai assai vasta: R.J.H. Clark, *Raman Microscopy: Application to the identification of pigments on medieval manuscripts*, "Chemical Society Review", 24, 1995, pp. 187-196; R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, *Raman Microscopy of a 13th-Century Illuminated Text*, "Analitical Chemistry", 70, 1998, pp. 99A-103A; M. Bicchieri, M. Nardone, A. Sodo, *Application of micro-Raman spectroscopy to the study of an illuminated medieval manuscript*, "Journal of Cultural Heritage", 1, 2000, 277-279. Sugli inchiostri M. Bicchieri, *Analisi di pigmenti e inchiostri*, in *Libri e documenti. Le*

- spettrometria FTIR (Fourier Transform InfraRed). E' un tipo di spettroscopia molecolare (vibrazionale) utile a identificare composti inorganici e organici in funzione dei loro assorbimenti in un ampio intervallo dello spettro infrarosso. Non risente di fenomeni quali la fluorescenza, come invece la tecnica Raman, ma come quest'ultima può risentire dei movimenti della pergamena o della carta, se questa non viene opportunamente assicurata Il suo impiego non a contatto, ossia in modalità riflessione, permette in genere di studiare, se si usa un sistema a riflessione diretta, aree di circa 1 cm di diametro, quindi poco adatte allo studio di tracciati scrittori, mentre adoperando fibre ottiche (per le quali esistono strumenti portatili) si arriva ad esaminare aree non inferiori a 1 mm di diametro. Sempre non a contatto, con strumentazione da banco si può operare in modalità micro-FTIR (ossia con un microscopio FTIR) esaminando aree assai piccole, fino a circa 60 micron; ma a seconda della necessità analitica, può essere opportuno operare a contatto con localizzata pressione della zona in esame, mediante modalità ATR (Riflessione Totale Attenuata), che favorice l'esame di aree di circa 10-20 micron di diametro.
  Assai efficace nel caratterizzare pigmenti in codici miniati e opere policrome, relativamente agli inchiostri e ai documenti può risultare utile nell'esame dei leganti, dei supporti e dei problemi conservativi, oltre all'identificazione di alcuni inchiostri colorati. Nell'esame degli inchiostri può talvolta – in dipendenza dagli stati conservativi e della quantità di materiale depositato sul supporto – identificare gli inchiostri metallo-gallici, mentre non offre evidenze positive della presenza di carbone. La disomogeneità composizionale dei supporti dei manoscritti antichi, dovuta anche alle tracce d'uso, rende spesso necessaria l'acquisizione di immagini (mappature FTIR e simili) mediante micro-FTIR in riflessione speculare o in ATR. Inoltre, le sostanze utilizzate per il trattamento dei supporti pergamenacei e papiracei in antico (come il carbonato di calcio) e i loro prodotti di degrado (come l'ossalato di calcio), presentano segnali significativi nell'IR che devono essere tenute in considerazione nell'interpretazione degli spettri: tuttavia proprio una maggiore presenza di ossalati alla superficie delle scritture metallo-galliche rispetto alle aree confinanti può offrire un indiretto indizio del tipo di inchiostro impiegato[44];

- spettrometria di riflettanza nel visibile e vicino infrarosso (vis-NIR RS). Eseguita a contatto o breve distanza mediante o senza l'ausilio di fibre ottiche (in tale ultimo caso è denominata FORS), consente di identificare una ampia classe di pigmenti inorganici e organici, ed è in grado di identificare vari inchiostri colorati (tra cui il campeggio, l'indaco, alcuni coloranti rossi)[45]. Quanto agli inchiostri carboniosi e metallo-gallici, l'assenza di bande specifiche di assorbimento, e quindi di picchi di riflettanza, nel vis-NIR rende tale tecnica non in grado di identificare l'inchiostro, tuttavia l'alta assorbanza in tale ampia banda dei medium carboniosi (spettro di

---

scienze per la conservazione e il restauro, a cura di M. Plossi e A. Zappalà, Gorizia e Mariano del Friuli 2007, pp. 639-654; S. Bioletti, R. Leahy, J. Fields, B. Meehana, W. Blaub, *The examination of the Book of Kells using micro-Raman spectroscopy*, "Journal of Raman Spectroscopy", 40 (8), pp. 1043-1049.

[44] Sulla tecnica applicata ai beni culturali: M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Los Angeles 1999. Per applicazioni specifiche possono a vedersi ad esempio: N. Ferrer, M.C. Sistach, *Characterisation by FTIR Spectroscopy of Ink components in Ancient Manuscripts*, "Restaurator", 26 (2), 2005, pp. 105-117; P. Garside, P. Wyeth, *Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy*, "Studies in Conservation", 48, 2003, pp. 269-275; C. Remazeilles, V. Quillet, J. Bernard, *FTIR techniques applied to iron gall inked damaged paper*, in *15th World Conference on Non-Destructive Testing*, Rome 2000 (pubblicato on-line all'indirizzo http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn323/idn323.htm, ultimo accesso dicembre 2011); L. Csefalvayovà, B. Havlinovà, M. Ceppan, *Monitoring of corrosive effects of iron-gall ink on paper*, in *2nd Iron Gall Ink Meeting. Preprints*, atti del convegno (Newcastle, University of Northumbria, 24-27 gennaio 2006), Newcastle upon Tyne 2006, pp. 24-26; A Gorassini, *FTIR analysis of historic documents degraded by iron- gall inks*, in *Atti del IV Congresso Nazionale di Archeometria* (Pisa 2006), Bologna 2007, pp.679-689. Per alcuni interessanti spunti di ricerca circa l'impiego di diverse metodologie FTIR su prove di laboratorio e su papiri antichi: A. Raimondi, *Indagine non distruttiva mediante techiche spettroscopiche di inchiostri storici per lo studio di manoscritti antichi*, tesi di laurea, Università degli Studi di Milano, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, a.a. 2006-2007.

[45] Per questa metodologia diagnostica si rimanda più diffusamente al capitolo I.B.

riflettanza pressoché piatto) li differenzia da quelli metallo-gallici, che presentano di norma, quando appaiono di colore bruno e sono quindi invecchiati, spettri concavi (a giustificare l'aumento di trasparenza nelle bande dell'infrarosso riflettografico) piuttosto riconoscibili e caratteristici dei composti gallo-tannati o in generale dei tannini anche nell'ambito delle tinture tessili[46].

Un contributo anche importante, in funzione dei casi specifici – esame di tracciati cancellati, ad esempio – e dello studio del degrado – come la diffusione di specie chimiche intorno alla scrittura o al disegno – può essere offerto dall'*imaging* spettroscopico, eseguibile tipicamente con analisi in spettroscopia X (mappature XRF o, di rado, PIXE)[47] o mediante analisi FTIR (mappature FTIR). Queste ultime sono possibili dove la strumentazione possa ospitare il documento in oggetto, in funzione del suo ingombro. Si tratta di analisi in genere – salvo che per alcuni prototipi di scanner XRF – non eseguibili *in situ* ma solo in laboratorio, con l'evidente limitazione di dover movimentare l'opera, procedura sovente non concessa in ambito museale.

Analogamente allo studio di pigmenti, come indicato nel capitolo I.B, anche per una corretta identificazione degli inchiostri e, talvolta, dei problemi conservativi, è assai importante, se non fondamentale, disporre di più tecniche di analisi non invasiva, sia d'immagine sia soprattutto spettroscopiche, come numerosi lavori recenti dimostrano[48].

---

[46] S. Bruni, E. De Luca, V. Guglielmi, G. Poldi, F. Pozzi, *Sul colore dei kaitag. Un approccio scientifico innovativo per il riconoscimento dei coloranti*, in *Kaitag, arte per la vita. Tessuti ricamati dal Daghestan*, a cura di C. Scaramuzza, catalogo della mostra (Pordenone, Museo di Storia Naturale, 11 settembre 2010 – 30 gennaio 2011), Cinisello Balsamo 2010, pp. 121-143.

[47] T. Calligaro, J.-C. Dran, J. Salomon, Ph. Walter, *Review of accelerator gadgets for art and archaeology*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 226, 2004, pp. 29–37, in particolare p. 32.

[48] Oltre ad alcuni lavori già citati, si possono vedere, in ambito italiano: M. Bicchieri, M. Nardone, G. Pappalardo, L. Pappalardo, F.P. Romano, P.A. Russo, A. Sodo, *Analisi non distruttive PIXE-alfa, XRF e μ-Raman*, in *Il Codice "incompiuto" del Museo Diocesano di Salerno (Pontifical 492)*, a cura di C. Cassetti Barch, R. Carrarini, Roma 2006, pp. 86-93; S. Bruni, S. Caglio, V. Guglielmi, G. Poldi, *The joined use of n.i. spectroscopic analyses – FTIR, Raman, visible Reflectance Spectrometry and EDXRF – to study drawings and illuminated manuscripts*, "Applied Physics A: Materials Science & Processing", 92, 2008, pp. 103-108; M. Aceto, A. Agostino, V. Bianco, F. Crivello, A. Giaccaria, F. Porticelli, *An interdisciplinary, non-invasive study on ten manuscripts coming from the San Colombano Abbey in Bobbio*, in *9th International Conference on NDT of Art* (Jerusalem, 25-30 maggio 2008), Jerusalem 2008 (edizione *on-line* al sito http://www.ndt.net/article/art2008/papers/142Aceto.pdf; ultimo accesso novembre 2011); C. Miliani, D. Domenici, C. Clementi, F. Presciutti, F. Rosi, D. Buti, A. Romani, L. Laurencich Minelli, A. Sgamellotti, *Colouring materials of pre-Columbian codices: non-invasive in situ spectroscopic analysis of the Codex Cospi*, "Journal of Archaeological Science", 39 (3), 2012, pp. 672–679.

II.B CASI STUDIO

B1.
Gli inchiostri di Vincenzo Scamozzi nel 'Taccuino di viaggio'

L'esame del taccuino del "Viaggio da Parigi in Italia per la via di Nanci scritto da Vincenzo Scamozzio" nel 1600 (**fig. 1**) ha previsto uno studio con metodologie di analisi non invasive, ossia tali da evitare prelievi e alterazioni anche minime del manufatto, secondo una tradizione portata avanti dalla Pinacoteca Civica di Vicenza da otto anni a questa parte, a partire dal primo tomo del catalogo scientifico delle collezioni[1]. Lo studio del taccuino è soprattutto volto alla caratterizzazione degli inchiostri adoperati, a stabilire non solo la tipologia dell'inchiostro – e problematiche conservative ad esso connesse – ma anche se intervengano, nel volgere dei giorni della scrittura o tra testo scritto e relativi disegni, diverse tipologie di inchiostri.
Le analisi di tipo elementare, come quelle in fluorescenza X caratteristica in dispersione di energia (ED-XRF o semplicemente XRF) qui svolte, consentono di rilevare gli elementi chimici presenti nell'area indagata, a partire da quelli di numero atomico superiore a 13, ossia dall'alluminio, escludendo quindi elementi leggeri quali il carbonio, costituente fondamentale degli inchiostri di tipo carbonioso. Simili esami, con cura sistematica, sono stati svolti, ad esempio, su testi di Galilei[2], di Goethe[3], o su disegni di Andrea Palladio[4].
Inchiostri scuri – bruni o neri – non completamente organici mostrano in genere all'analisi XRF la presenza di ferro (inchiostri ferro-gallici o più genericamente metallo-gallici) ed eventualmente di altri metalli quali rame, nichel e zinco; inchiostri colorati rossi, adoperati anche nella stampa, possono contenere invece mercurio (del solfuro di mercurio, ossia cinabro o vermiglione).
Gli inchiostri possono essere caratterizzati, ossia riconosciuti e differenziati, sia valutando l'intensità, misurata in eventi di conteggio (*counts* o conteggi) oppure in conteggi al secondo (cps), di ogni singolo elemento chimico riscontrato, dopo aver considerato o sottratto i conteggi di quell'elemento qualora sia presente anche nel supporto cartaceo, sia considerando i rapporti tra gli elementi chimici presenti. Lo studio di tali rapporti, o ratei di conteggio, è da preferire, nella misura in cui il rapporto indica una relazione numerica tra elementi chimici presenti nell'inchiostro, rendendo la misura in qualche modo indipendente dalla quantità volta per volta sottoposta all'esame: se una riga o una campitura risultano ripassate, o il tratto più fine o diluito, ci si attende che il rapporto tra gli elementi guida dell'inchiostro non subisca variazioni significative, bensì rimanga pressoché costante.
Quando si tratta con inchiostri di tipo metallo-gallico, preparati con acido tannico e gallico, ossia con gli estratti ottenuti per infusione o bollitura di noci di galla, in combinazione con sali di ferro, la costanza in più pagine di un documento dei rapporti rame/ferro o zinco/ferro è indice dei medesimi materiali adoperati per la fabbricazione, e possibilmente dell'impiego dello stesso tipo di inchiostro per più giorni. E' del resto noto che una partita di inchiostro veniva realizzata per durare alcuni giorni, anche alcune settimane, in dipendenza dalle quantità prodotte, mantenendosi allo stato liquido e potendo essere opportunamente trasportata.

---

[1] Si vedano in particolare gli apparati analitico-diagnostici dei due volumi dedicati ai dipinti, di quello dedicato alla scultura e del volume sui disegni di Andrea Palladio, appartenenti ai cataloghi scientifici dei Musei Civici di Vicenza. Per aver permesso queste analisi si ringrazia la dottoressa Maria Elisa Avagnina, direttrice dei Musei Civici di Vicenza.
[2] Si tratta in tal caso di analisi PIXE, svolte spostando i manoscritti in laboratorio, L. Giuntini, F. Lucarelli, P. A. Mandò, W. Hooper, P. H. Barker, *Galileo's writings: Chronology by PIXE*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 95, 1995, pp. 389-392.
[3] O. Hahn, W. Valzer, B. Kanngießer, B. Beckhoff, *Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using X-ray fluorescence spectrometry*, "X-ray Spectrometry", 33, 2004, pp. 234-239.
[4] S. Caglio, G. Poldi, L. Trevisan, G.C.F. Villa, *Conoscere per conservare. Analisi non invasive sui disegni palladiani dei Musei Civici di Vicenza*, in *Catalogo scientifico delle collezioni. Pinacoteca di Civica di Vicenza. I disegni di Andra Palladio*, a cura di M.E. Avagnina, G.C.F. Villa, Cinisello Balsamo 2007, pp. 33-47.

Le misure XRF[5] si sono svolte *in situ*, nei locali in cui il manoscritto è abitualmente conservato, mantenendo il foglio esaminato sospeso in verticale come mostrato in **figura 3**, avvicinando lo strumento alla zona di interesse. La verifica del puntamento è svolta mediante visualizzazione con microcamera incorporata nella testa dello strumento. I dati, scaricati su personal computer, sono stati elaborati con software specifico (Lab-Lithos) in grado di ottenere una valutazione delle intensità degli elementi presenti mediante approssimazione gaussiana dei picchi degli spettri, tenendo conto degli effetti di eccitazione secondaria.
Le misure XRF sono state eseguite sia su parti inchiostrate (disegni o testi) di alcune pagine scelte, sia sui relativi fogli non inchiostrati (supporti); una selezione significativa dei dati è riportata in **tabella 1**.
I fogli del taccuino privi di disegno o scrittura, di carta vergata con vergelle ogni 1,8-1,9 cm, si caratterizzano in XRF (tabella 1, ultime tre righe) per la presenza di calcio (Ca), e assai raramente minimi segnali del ferro (misura 28), probabilmente dovuti a tracce di sporco o inchiostro non visibili a occhio.
Quanto alle parti inchiostrate, sia la scrittura che i disegni sono costituiti da inchiostri contenenti ferro (Fe), e quasi sempre zinco (Zn) e piccole percentuali di rame (Cu), quindi di tipo metallo-gallico. Negli inchiostri adoperati nei disegni di Andrea Palladio conservati a Vicenza, invece, gli inchiostri erano caratterizzati quasi da solo ferro, con zinco e parti di ferro già presenti nei supporti cartacei insieme a calcio, piombo, tracce di potassio, manganese e argento[6], mentre nel caso del taccuino scamozziano la presenza di zinco è assai consistente, paragonabile per intensità a quella del ferro, tanto che il rapporto zinco/ferro (Zn/Fe, penultima colonna in **tabella 1**) risulta in genere intorno a 1,1 – variabile tra 0,6 e 1,7. Modesti conteggi di potassio (non riportati in tabella) si rilevano negli inchiostri ma anche, in parte, nelle carte non inchiostrate. In accordo con la presenza di inchiostri metallo-gallici appaiono gli spettri di riflettanza[7] – dal caratteristico andamento concavo – registrati in varie pagine del taccuino (ad esempio le curve 14, 18 e 25 in **figura 2**), mentre convessi appaiono gli spettri del supporto bianco (curva 30) e di andamento intermedio tra i due le parti brune in cui l'inchiostro del verso attraversa la carta (curva 29).
L'esame della scrittura del diario e dei disegni nelle medesime pagine indica l'impiego dello stesso tipo di inchiostro, con ratei Zn/Fe costanti, a dire della realizzazione dei disegni contestualmente alla scrittura. Se a questo dato si aggiunge che in nessuno dei disegni esaminati si sono riscontrate tracce di incisioni o di tracciati d'impostazione con punta nera o grigia, appare evidente come i disegni siano stati svolti perlopiù alla prima, con grande dimestichezza sia negli alzati che nelle piante.
Caratteristica comune ai disegni e ai testi è la relativa opacità all'infrarosso, per cui gli inchiostri non diventano trasparenti – come atteso invece per i gallotannati di ferro – all'esame riflettografico[8]. Non può quindi escludersi che esistano, miscelate nell'inchiostro ferro-gallico, parti di inchiostro nero carbonioso, tipicamente nerofumo o nero di lampada: solo altre analisi potranno verificarne la presenza.
Un cambiamento di inchiostro interviene senza dubbio nelle ultime pagine, come si deduce dall'assenza di zinco e rame nella pagina 70 e, in parte, nella 55. E nella 55 (**figura 6**), mentre nelle prime tre righe, riferite alla giornata IIIL del viaggio, e nel testo a metà pagina (punto 24 in tabella), scritta presumibilmente il giorno seguente (giornata IIL), si registrano bassi contenuti di zinco rispetto al ferro

[5] Lo strumento adoperato per le analisi XRF sul taccuino è uno spettrometro EDXRF portatile Niton XLt 797 X, operante con tensione 40 kV e corrente 35 μA, con anodo di molibdeno e rivelatore Si-PIN, in grado di esaminare un'area di circa 3 mm di diametro, mantenendo una distanza sorgente-campione 1 cm circa. Si tratta di uno strumento estremamente maneggevole, con buon rapporto segnale-rumore e sensibile fino a oltre 35 keV, in grado quindi di individuare con chiarezza anche piccole quantità di elementi quali argento, cadmio, stagno, antimonio, grazie alla possibilità di leggerne le righe K.
[6] S. Caglio, G. Poldi, L. Trevisan, G. C.F. Villa, *Conoscere per conservare*, cit., pp. 35-37 e 41.
[7] Le misure di spettrometria in riflettanza (vis-RS) sono svolte in modalità diffusa, mediante uno spettrofotometro portatile Minolta 2600d dotato di sfera integratrice interna di diametro 5,2 cm, geometria d/8, range spettrale 360-740 nm, risoluzione spettrale 10 nm, deviazione standard 0,1%, illuminazione con 3 lampade impulsate allo Xenon. L'area di misura efficace è di 3 mm di diametro. Lo strumento, calibrato con standard bianco e trappola di luce, ha permesso di ottenere anche affidabili misure colorimetriche (spazio CIELab*).
[8] L'analisi riflettografica è stata eseguita su quasi tutti i fogli da Giovanni C.F. Villa, con fotocamera digitale munita di filtro passaalto e operante tra 0,85 e 1 micron circa, illuminazione con lampada alogena di potenza minima 200 W.

(Zn/Fe = 0,6), le righe intermedie da 4 a 13 (misura 23) presentano un inchiostro che di zinco è privo. A indicare non solo un cambio di inchiostro ma anche una aggiunta di tali righe nei giorni successivi al quarantasettesimo e quarantottesimo, e in specie dal cinquantaquattresimo, dal momento che nella giornata LV, a pagina 70, l'inchiostro metallo-gallico è pure di solo ferro e presenta le medesime caratteristiche di assorbimento nel supporto delle righe 4-13 di pagina 55: un alone bruno intorno al testo e il trapasso della carta al verso.
Da queste peculiari evidenze visive, pur non avendo eseguito analisi XRF su tutti i fogli, si deduce che il medesimo inchiostro sia impiegato anche per le pagine con testi brevi a partire dalla terza riga di pagina 68, giornata LIV, in cui si dice del trasferimento da Cremona a Casalmaggiore: proprio "Casal Maggiore" presenta già gli aloni suddetti, che connotano le poche sintetiche righe delle pagine successive, a completare il taccuino. Particolarmente corrose sono poi le scritture delle pagine da 71 a 74 (giornata LIX e ultima). Si tratta di effetti di corrosione tipici degli inchiostri ferro-gallici, che si rilevano in varia misura anche in altre pagine dell'opera, in cui gli inchiostri non sono solo ferrosi, e soprattutto nei disegni dove le concentrazioni del medium sono maggiori (**figure 3 e 5**).
Un'altra interessante eccezione all'impiego di inchiostri con ferro e zinco insieme, nelle pagine precedenti, si registra a pagina 40, nei rilievi in alzato dedicati al Tempio di Basilea, dove il medium impiegato presenta quantitativi di zinco scarsi o nulli[9] (misure 16-18, si veda ad esempio **figura 4**), a differenza degli inchiostri adoperati in testi e disegni delle pagine immediatamente precedenti e successive (vedi **tabella 1**). Poiché è difficile supporre un cambio di inchiostro di così breve durata, è più probabile che l'autore abbia lasciato lo spazio per un disegno che ha realizzato solo in un secondo tempo, avendolo forse schizzato altrove e quindi ricopiato. Inoltre, nel disegno rappresentato nella parte inferiore della pagina, l'interno del Tempio della città svizzera, il primo ordine dell'architettura si presenta, curiosamente, come un accurato ritaglio del foglio, poi riapplicato sul supporto (**figura 5**). Si aggiunga che in questo dettaglio l'inchiostro appare particolarmente ricco in ferro e presenta evidenti segni di corrosione del supporto.
Un ulteriore ragionamento merita la presenza di rame, individuato solo ove esiste zinco e in rateo Zn/Cu variabile e in media pari a circa 6,6: il rame si direbbe associato allo zinco, riteniamo a livello del minerale di origine. Il ferro adoperato per la produzione di questa tipologia di inchiostri era ottenuto dai solfati ferrosi ($FeSO_4$), i vetrioli, rinvenibili in natura sotto forma di minerale: la melanterite ad esempio, presente anche nei tufi vulcanici della collina di Monteviale, presso Vicenza, come alterazione della marcasite[10]. Un'alternativa poteva essere l'esposizione di alcune terre gialle naturali all'azione dell'aria e della pioggia o, dopo il 1600, mediante ossidazione all'aria delle piriti (FeS) e successivo lavaggio[11]. La presenza di zinco (e rame) lascia propendere per l'estrazione da terre ricche in zinco, le quali si trovano anche, sebbene raramente, impiegate in pittura, anche in area veneta[12], oppure per il deliberato impiego di vetriolo bianco (solfato di zinco) accanto a vetriolo verde, in proporzione 1:1, circa; e solo ulteriori ricerche potranno chiarire se nei dintorni di Vicenza esistessero tra XVI e XVII secolo cave o miniere di solfati ferrosi (marcasite) ricchi di zinco e rame.
In conclusione, pur non potendo asserire con certezza che Scamozzi abbia impiegato la stessa partita di inchiostro durante la gran parte del viaggio, le analisi indicano almeno fino al giorno XXXXV (pagina 52) ratei Zn/Fe con oscillazioni intorno a un valore di circa 1,1 e spesso relativamente costanti. E' allora ipotizzabile che l'autore abbia portato con sé, se non una ingente quantità di inchiostro, almeno gli ingredienti per poterne realizzare di nuovo con la medesima ricetta – probabilmente a lungo collaudata – fino agli ultimi giorni, allorché questa scorta ha termine, e viene sostituita con un inchiostro privo di zinco e assai più acido.

[9] Si intenda sempre: conteggi nulli entro la sensibilità dello strumento impiegato per le analisi.
[10] F. Andreoli, P. Mariani, G. Scaini, *I minerali d'Italia*, Milano 1978, p. 261.
[11] Si rimanda al capitolo introduttivo, paragrafo 1.2.
[12] G. Poldi, *Tra zinco e terra verde: novità veronesi alla luce delle analisi scientifiche*, in *Tra visibile e invisibile. Storia, Conservazione e Diagnostica. Otto dipinti del museo Canonicale di Verona*, a cura di E. Dal Pozzolo, G. Poldi, Vicenza 2007, pp. 19-28, in part. 21-22.

misura	pagina	descrizione	Ca (cont.)	Mn (cont.)	Fe (cont.)	Cu (cont.)	Zn (cont.)	Zn/Fe	Fe/Ca
1	1	inchiostro testo	35	-	50	10	62	1,2	1,4
2	1	inchiostro testo	21	-	45	7	26	0,6	2,1
3	1v	inchiostro disegno, pianta Cappella della Regina Madre	42	-	117	14	124	1,1	2,8
4	1v	inchiostro disegno, pianta Cappella della Regina Madre	28	-	28	14	32	1,1	1,0
5	1v, in basso	* inchiostro, alzato Cappella della Regina Madre	14	-	221	20	230	1,0	15,8
6	2	inchiostro disegno, pianta Chiesa di Meanle	14	-	30	10	37	1,2	2,1
7	2, in basso	inchiostro testo	10	-	45	9	60	1,3	4,5
8	4	inchiostro testo	27	-	85	10	88	1,0	3,1
9	5	inchiostro disegno, Castello di Monsiau	28	-	124	16	130	1,0	4,4
10	7	* inchiostro testo	23	-	85	6	97	1,1	3,7
11	16	* inchiostro testo	14	-	64	11	80	1,3	4,6
12	21	inchiostro disegno, facciata Chiesa de San Steffano a Tul.	19	11	153	25	181	1,2	8,1
13	21	* inchiostro disegno, facciata sotto la precedente	7	10	187	40	172	0,9	26,7
14	26	inchiostro disegno, ingranaggi	9	-	30	7	43	1,4	3,3
15	39	inchiostro disegno	14	-	120	14	80	0,7	8,6
16	40	**inchiostro disegno, facciata Tempio di Basilea**	-	8	**35**	-	7	0,2	-
17	40	**inchiostro disegno, interno Tempio di Basilea**	30	-	**57**	7	10	0,2	1,9
18	40	**inchiostro disegno, interno Tempio di Basilea (su foglio applicato)**	35	-	**150**	-	-	0,0	4,3
19	42	* inchiostro testo	20	8	91	11	60	0,7	4,6
20	48	* inchiostro testo	-	-	35	-	58	1,7	-
21	52	* inchiostro testo	4	-	100	16	97	1,0	25,0
22	54	* inchiostro testo	13	-	97	7	35	0,4	7,5
23	55, in alto (riga 7)	**inchiostro testo**	17	-	**50**	-	-	0,0	2,9
24	55, in mezzo	inchiostro testo	6	-	60	5	38	0,6	10,0
25	70	**inchiostro testo**	14	-	**94**	-	-	0,0	6,7
26	1v	supporto non inchiostrato	21	-	11			0,0	0,5
27	40	supporto non inchiostrato	17	-	-	-	-	-	-
28	55	supporto non inchiostrato	16	-	15	6	-	0,0	0,9

Tabella 1. Risultati di alcune delle misure XRF eseguite. I valori, per praticità di lettura, sono espressi in conteggi (cont.) anziché in conteggi al secondo (cps), il tempo di misura è di 30 secondi. Non sono riportati i valori al di sotto di 5 conteggi in quanto non sono significativi e paragonabili al fondo dello spettro. I dati contrassegnati da * si riferiscono ad aree di misura in cui anche il verso del foglio è inchiostrato, quindi il dato risente della presenza dell'inchiostro inferiore. Evidenziati in grassetto gli inchiostri significativamente privi di zinco.

B2.
La carta del territorio veronese detta 'dell'Almagià': materiali della cartografia del XV secolo

Uno studio con metodologie diagnostiche di tipo non invasivo e strumentazioni portatili[1] è stato eseguito sulla grande pergamena della carta del territorio veronese detta 'dell'Almagià', conservata presso l'Archivio Storico di Venezia (**figura 1**), allo scopo di approfondire la conoscenza della sua tecnica esecutiva e dei materiali impiegati, nonché anche a scopi conservativi, verificando l'esistenza di fenomeni di degrado dei pigmenti e documentando con misure colorimetriche lo stato del colore, onde in futuro valutare eventuali alterazioni cromatiche. Simili analisi, assai raramente dedicate a carte geografiche[2], sono negli ultimi anni sovente eseguite su vari oggetti di interesse storico-artistico, in specie dipinti, in occasione di restauri e, più raramente, per scopi puramente conoscitivi.
La delicatezza dell'oggetto e le sue dimensioni (300x225 cm circa) hanno unicamente permesso analisi *in situ*, circoscritte ad osservazioni in luce diffusa e radente, a riprese in riflettografia nell'infrarosso e in infrarosso falso colore[3], a misure spettrometriche in fluorescenza X caratteristica in dispersione di energia (ED-XRF o XRF)[4] e spettrometriche in riflettanza diffusa nel visibile (vis-RS)[5]. La carta cosiddetta dell'Almagià è stata esaminata nei locali dell'Archivio di Stato di Venezia collocando la mappa su un piano orizzontale, curando che tale supporto non interferisse nelle misure di fluorescenza X.

1. Sulla tecnica esecutiva

I contorni di strade, corsi d'acqua, rilievi montuosi e collinari, ponti, edifici e le indicazioni dei toponimi sono eseguiti con un inchiostro bruno che riteniamo di tipo metallo-gallico, a giudicare dalla sua alta trasparenza nelle immagini eseguite nell'infrarosso prossimo tra 0,8 e 1 micron (si confrontino **figura 2** con **figura 3**), dalla presenza di ferro riscontrata all'esame XRF e dalla curva di riflettanza compatibile con quella dei gallotannati di ferro. Per le linee di contorno si impiegano probabilmente sia la penna che un pennello fine, la prima dove lo spessore del tratto è più costante e sottile, il secondo dove il segno è particolarmente sciolto.
Nonostante un'attenta osservazione, sotto gli elementi topografici realizzati con tale inchiostro bruno o in qualche caso a colore non si notano segni eseguiti con punte metalliche da disegno – punta di piombo o d'argento, le più adoperate nella miniatura – o con altri medium secchi – carboncino, gessetto – né tracce di spolvero o incisioni. Si possono pertanto formulare due ipotesi, che la mappa sia

[1] Le analisi sono state eseguite dallo scrivente nel luglio 2007, nell'ambito della collaborazione con il Laboratorio di Analisi Non Invasive su opere d'Arte antica e Contemporanea (LANIAC) dell'Università degli Studi di Verona. Un sentito grazie va alla direzione e al personale dell'Archivio di Stato di Venezia per la collaborazione logistica, inoltre a Stefano Lodi e a Loredana Olivato per avere permesso, a diverso titolo, l'esecuzione delle analisi in oggetto.
[2] Gli studi più noti, a livello internazionale, eseguiti su una carta geografica sono quelli condotti sulla celebre *Vinland Map*, dedicati a valutarne la discussa autenticità attraverso lo studio dei materiali. Tra questi K.M. Towe, *The Vinland Map: Still a Forgery*, "Accounts of Chemical Research", 23, 1990, pp. 84-87; J.S. Olin, *Evidence That the Vinland Map Is Medieval*, "Analytical Chemistry", 75, 2004, pp. 6745-6747; K.L. Brown, R.J.H. Clark, *Analysis of Pigmentary Materials on the Vinland Map and Tartar Relation by Raman Microprobe Spectroscopy*, "Analytical Chemistry", 74, 2004, pp. 3658-3661; R.J.H. Clark, *The Vinland Map - Still a 20th Century Forgery*, "Analytical Chemistry", 76, 2004, p. 2423.
[3] Per le analisi riflettografiche – adatte all'individuazione del disegno sottostante gli strati pittorici, a seconda dei materiali impiegati e degli spessori – si è adoperata una fotocamera con rivelatore di silicio, intervallo spettrale 0,85-1 micron, risoluzione spaziale massima 20 punti/mm.
[4] Per le analisi in fluorescenza X caratteristica (ED-XRF), che leggono gli elementi chimici con numero atomico superiore a 13 (alluminio), si è impiegato uno spettrometro portatile Niton XLt 797 X (tensione 40 kV, corrente 35 μA), con eccitazione monocromatica all'energia K_α del molibdeno e rivelatore Si-PIN, area di misura di 2 mm di diametro.
[5] Per le misure spettrometriche in riflettanza diffusa, analisi di tipo molecolare adatta al riconoscimento dei pigmenti superficiali, tra cui quelli organici, si è adoperato uno spettrofotometro portatile Minolta 2600d, con sfera integratrice interna, risoluzione spettrale di 10 nm nell'intervallo 360-740 nm, geometria d/8, area di misura di 3 mm di diametro, UV incluso ed escluso; col medesimo strumento si sono contestualmente eseguite misure colorimetriche.

stata eseguita, sulla base di accurati appunti e schizzi preparatori, direttamente alla prima, oppure che si sia operato con leggerissime indicazioni grafiche condotte con un medium cancellabile successivamente rimosso con grande cura.
Le svariate correzioni presenti nei tracciati viari e fluviali lasciano propendere per la prima ipotesi: l'esistenza di accurati disegni poi cancellati è difficilmente compatibile, infatti, con varie occorrenze, tra cui quelle illustrate nelle **figure 4-7.** In **figura 4**, ad esempio, sono evidenti i segni di una prima versione, già con inchiostro bruno ma con tratto sottile, dell'ansa dell'Adige a est di Verona con curvatura troppo ampia, tanto da essere interrotta e corretta ma senza eliminare (raschiare o celare con uno strato di bianco) i tratti originari. Poco sopra, presso la chiesa di San Michele, compaiono sotto il ponte dei segni a perimetrare un corso d'acqua mai completato col colore, pure eseguiti col medesimo inchiostro e con tratto fine, al pari di quelli che troviamo nel cuore della Valpolicella (**figura 5**), rimasti a livello di rapida segnalazione di rilievi e forse strade e rigagnoli, mentre il corso del Progno non viene trattato alla stregua di fiume, tanto che il pennello colorato del consueto azzurro-verde non ne segue i margini bruni ma vien fatto oscillare, evidenziandone il carattere torrentizio e mostrando forse in questo dettaglio una buona conoscenza del territorio. Se a un tratto bruno sottile che delimita elementi come fiumi e strade fa spesso seguito, in fase di finitura, un segno bruno più spesso, a ripassarli e meglio segnalarli, altrove si procede subito con una linea spessa, si direbbe a pennello (**figura 6**).
Alcune strade, minori, vengono realizzate invece direttamente col colore (terra o ocra gialla), senza esser precedute da alcun tracciato a inchiostro, come si legge in **figura 5**, in **figura 7** e in vari altri particolari.
Come accennato, gli errori eventualmente prodotti su strade e corsi d'acqua non vengono in genere cancellati, rimanendo a vista senza tuttavia essere ripresi a colore (in **figura 6** sul corso fluviale sbagliato viene semplicemente indicato un bosco). Ad altri tipi d'errore, più consistenti, l'esecutore della mappa fa fronte coprendo la versione sbagliata con i pigmenti meno trasparenti alla vista, come grigi e bruni, e abradendo l'area già erroneamente dipinta per far spazio al nuovo, com'è per "Castel Vezo" sopra Soave (**figura 8**).
La cornice della carta, decorata a lobi rossi e verdi, viene non solo realizzata, ma probabilmente anche pensata solo in un secondo tempo, quando la mappa è già disegnata: si spiegano in tal modo i particolari che smarginano fin quasi al limite della pergamena, alcuni attraversati dalla decorazione come le strade di **figura 7** e – poi riscritto spostato proprio perché coperto da questa – un toponimo a sinistra del lago di Garda ("Monte Agu"), nonché il lago stesso, che giunge fino al bordo del supporto, non lasciando spazio alla cornice.
Piuttosto curata l'esecuzione delle cornici che, contornate con inchiostro bruno, senza incertezze, presentano velature che aumentano verso il centro dei lobi, intensificandosi e rendendo quindi più mosso il decoro (**figura 9**).
Quanto ai particolari del paesaggio, vengono dettagliate le (principali?) macchie boschive (cespugli o alberi) o quelle coltivate non prative, rese sinteticamente adoperando un pennello tondo, con setole aperte e a sezione larga (circa un centimetro), usato di punta. Raramente si segnalano gli alberi con contorno bruno, disegnando anche il tronco (**figura 10**). Un gruppo di alberi sulla destra, dipinti indicando anche il fusto con un inchiostro nero opaco in riflettografia infrarossa, si direbbero per tale motivo una delle aggiunte occorse alla mappa, forse d'altra mano (**figura 11**). Non sono segnalati invece i prati.
I monti sono dipinti con tratti scomposti e velature gialle, rosso-brune e bruno più scuro verso i contorni dei declivi, ma pure grigie, verdi – in tal caso anche lavorando con macchie ottenute come per la vegetazione, a dare l'idea di declivi verdeggianti sopra la roccia.
Risultano tracciati alla prima, a penna, anche gli edifici più complessi, come si coglie ad esempio nel castello di san Giorgio a Mantova (**figura 12**).
Come detto, nonostante una sostanziale assenza di tracciati preparatori, sia disegnati sia incisi, la mappa deve essere stata adeguatamente studiata, per poterla realizzare, non solo in forma di appunti e taccuini, ma forse mediante un modello, magari corsivo, su fogli singoli o comunque fogli dalle dimensioni decisamente ridotte rispetto all'estensione finale della carta. Costituirebbero infatti, a nostro giudizio, segni di riferimento per il mantenimento delle proporzioni o addirittura indicazioni per la collocazione

di fogli che potremmo definire preparatori quei segmenti, orizzontali o verticali, talora affiancati da una V o X, che compaiono in alcune aree dell'opera (**figure 8, 13 e 14**).

2. La materia del colore

Alla luce dell'analisi XRF (si veda **tabella 1**) la pergamena, costituita da più fogli pergamenacei incollati insieme, è caratterizzata dalla presenza di calcio (Ca), con piccoli quantitativi di ferro (Fe) e stronzio (Sr). Stronzio, del quale sempre si è registrata la presenza per quanto debole, che in relazione con il calcio indica per solito la presenza di celestina, impurezza del solfato di calcio (gesso). Rimaniamo tuttavia in dubbio circa l'individuazione di quest'ultimo, avendo solo in due casi la conferma dell'esistenza di zolfo (S), difficilmente rilevabile perché il suo debole segnale viene coperto dalla riga M-alfa del piombo[6]. E' noto, ad ogni modo, che il calcio può intervenire in composti che compaiono in diverse fasi del processo di preparazione della pergamena: anzitutto per la scarnificazione e depilazione della pelle della pecora veniva adoperata calce viva (ossido di calcio), prima di procedere al completamento della spelatura con lame e alla possibile levigazione con pietra pomice, in ultimo era uso sbiancarla con sostanze quali il gesso, quindi tagliarla in pezzi (fogli).
Quanto alla policromia, ogni tipo di elemento topografico (strada, corso d'acqua e lago, bosco, edificio, tetto, etc.) risulta univocamente determinato da un colore. In particolare, come testimonia l'ampia messe di dati raccolti – oltre cinquanta punti di analisi – a ciascun colore è associato un pigmento o combinazione di pigmenti che rimane relativamente fisso in ogni parte della mappa, a indicare una unità esecutiva o comunque una coerente prassi esecutiva in cui anche le varianti, di cui s'è detto, appaiono realizzate con materiali analoghi a quelli del progetto originario.
Nelle campiture azzurre, relative a laghi e corsi d'acqua, le analisi XRF indicano la presenza di pigmenti a base di rame (Cu, nei punti 1, 2, 27, 37 e 38 in tabella 1), non meglio precisabili con questa tecnica – potrebbe infatti trattarsi di verdi come verderame e malachite o azzurri come l'azzurrite. Importanti diventano quindi i dati registrati mediante le analisi molecolari in riflettanza vis-RS, che registrano spettri (**figura 17**) con caratteristiche bande di assorbimento intorno a 660 nm e successive risalite verso l'infrarosso tipiche di un colorante azzurro organico contenente indigotina, quale il guado (dalla *Isatis tinctoria* L., pianta all'epoca coltivata in Europa) o l'indaco (ottenuto da piante del genere *Indigofera*, diffuse in Africa e in alcune regioni dell'Asia meridionale), dal colore finale variabile tra azzurro scuro e grigio-blu[7]. Un azzurro contenente rame come l'azzurrite presenterebbe in vis-RS invece, se da solo o mescolato con solo bianco, un assorbimento a circa 640 nm, con risalita successiva assai più modesta. Per spiegare queste diverse evidenze analitiche bisogna tener conto che i coloranti organici non sono individuabili con esami XRF. L'insieme dei dati mostra dunque una compresenza di indaco, in quantità apparentemente modesta, e di un pigmento rameico, con il primo sovrapposto a quest'ultimo, oppure mescolati, a seconda delle zone.
Le variazioni di tono dal grigio-azzurro al verde-azzurro, registrate a occhio e certificate dalle misure colorimetriche, possono giustificarsi per una diversa concentrazione dell'indaco e del pigmento rameico a seconda delle campiture azzurre, così come da problemi conservativi: se il pigmento rameico fosse azzurrite (carbonato basico di rame, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), il più diffuso azzurro contenente rame, nel caso degli inverdimenti è ipotizzabile un suo viraggio al verde, tipico fenomeno registrato per il carbonato di rame azzurro in presenza di umidità in opere non rivestite da vernice protettiva, in genere a fresco[8]. Ma non possiamo escludere che il sottotono verdastro per rendere le acque fosse cercato, a imitazione dell'aspetto realistico di fiumi e laghi. Potrebbe essere stato usato fin dall'origine un

[6] Segnaliamo che altre analisi non invasive, anche eseguibili con strumenti portatili, come le spettrometrie FTIR e Raman, che in questa occasione non è stato possibile effettuare, avrebbero potuto sciogliere il dubbio.
[7] Guado e indaco, coloranti affini estratti da piante diverse, non sono tra loro distinguibili in vis-RS, avendo gli stessi gruppi cromofori. Li indichiamo entrambi genericamente, nel seguito, con il nome di indaco.
[8] Come non giovava agli affreschi, il clima lagunare potrebbe non aver giovato a codici e documenti in cui era adoperata azzurrite, in particolare nel caso di carte geografiche, presumibilmente esposte di frequente e non protette dal contatto con i fogli superiore e inferiore, come invece avveniva per i codici miniati.

pigmento azzurro tendente al verde (sorta di azzurrite di scadente qualità, caratterizzata da impurezze di pigmento verde rameico, come la malachite), oppure proprio un verde rameico come la malachite, particolarmente assorbente la radiazione nell'intervallo 750-900 nm, o il verderame (acetato di rame), più economico e con minimo di riflettanza nella banda 700-750 nm [9].
Come le analisi dimostrano, è la presenza maggiore di indaco a comportare la dominante grigia degli azzurri, e del resto l'indaco è un colorante molto scuro, in pittura tendente al grigio specie in mescolanza con bianco di piombo (biacca), con cui appare talora schiarito (punto 27 in tabella). Un aumento del contenuto di bianco o comunque la maggiore visibilità, dovuta a strati di colore più sottili, della base bianca del supporto pergamenaceo comporta un innalzamento nella curva di riflettanza (**figura 17**, curve 27, 30 e 28).
Anche lo studio dell'opera in infrarosso falso colore[10] (IRC) ha permesso di visualizzare in alcune parti dei corsi d'acqua la presenza di due pigmenti, uno che in questa analisi mostra un tono azzurro, come avviene per azzurrite e verderame, soprattutto, l'altro, come avviene per l'indaco, un tono rosso: se in genere nella carta dell'Almagià il colore in IRC è un rosa-azzurro, a testimoniare l'impiego congiunto dei due pigmenti, talvolta invece è presente la sola risposta rosso-rosa intenso propria dell'indaco. A titolo di esempio, nel dettaglio a est di Isola della Scala (**figura 15**) l'infrarosso falso colore (**figura 16**) palesa nel ramo superiore del fiume, appena dopo la biforcazione, la presenza del solo indaco (a conferma la curva 28 in vis-RS, **figura 14**), lo stesso in quella sorta di laghetti, paludi o sorgenti lì appresso, appena a sinistra di "Salezole" (Salizzole). Si tratta probabilmente di una interruzione nella esecuzione, ripresa in un secondo tempo senza più fare uso dell'abbinamento tra pigmento verde/azzurro rameico e indaco, ma adoperando unicamente quest'ultimo.
Lo studio all'interno di alcune abrasioni ci consente di verificare dove siamo di fronte a una mescolanza tra pigmento rameico e indaco piuttosto che a una loro sovrapposizione, ossia a una struttura bi-strato: nel lago di Garda sopra Sirmione lo spettro di riflettanza misurato nelle porzioni intatte (curva 38, **figura 14**) mostra più chiaramente la presenza di indaco che non la campitura verdastra sottostante, entro le aree abrase (curva 37), in cui questo è pressoché irriconoscibile e la banda d'assorbimento passa da 660 nm circa a 640 nm (come tipico dell'azzurrite)**;** in tali aree tuttavia le intensità di conteggio per il rame appaiono inferiori a quelle delle zone sane, indice che con la scomparsa degli strati superficiali si è perduto anche parte del pigmento a base rameica. Dove è il pigmento rameico a prevalere nella stesura, almeno a livello superficiale – o per abrasione o per un minor spessore dello strato d'indaco – la tinta appare più verde e il grafico vis-RS presenta un accentuato massimo nei verdi tra 520 e 570 nm (curve 1, 35, 37 e 38), oltre che una risalita oltre il minimo (tra 660 e 680 nm) più modesta.
Quindi, è ragionevole pensare che per la maggior parte dei corsi d'acqua l'autore abbia provveduto a ripassare in superficie con indaco mescolato a parti di biacca, in strato anche molto sottile, una base di non esiguo spessore realizzata con pigmento rameico, probabilmente verderame o un carbonato di rame azzurro virato al verde.
Sempre nel lago di Garda, l'insolita abbondanza di ferro, non correlabile all'epoca di realizzazione della carta con un pigmento azzurro, può essere legata alla presenza di un substrato contenente ossidi di ferro, o forse terra verde, la cui funzione resta misteriosa: se fosse stato adatto a preparare un fondo cromatico uniforme per conferire un particolare colore alla stesura finale non si spiega perché sia assente per un altro specchio d'acqua dall'identica colorazione, come quello dei laghi mantovani (punto 1, tabella e grafico).
Quanto ai verdi, adoperati per i boschi e le decorazioni dei lobi della cornice, è evidente l'impiego di pigmenti rameici (punto 14 in tabella), i cui minimi di riflettanza a 680-690 nm e massimi compresi tra

[9] Per esempi di pigmenti azzurri (azzurrite) e verdi-azzurri (malachite in probabile mescolanza con azzurrite) – studiati su pergamene rinascimentali e legati a colla animale – aventi in vis-RS minimi compresi tra 640 e 660 nm rimandiamo ad esempio a S. Bruni, S. Caglio, V. Guglielmi, G. Poldi, *The joined use of n.i. spectroscopic analyses – FTIR, Raman, visible Reflectance Spectrometry and EDXRF – to study drawings and illuminated manuscripts*, "Applied Physics A: Materials Science & Processing", 92, 2008, pp. 103-108. Un ampio novero di spettri vis-NIR RS è reperibile nella banca dati on line all'indirizzo http://fors.ifac.cnr.it/.
[10] Si è lavorato in IRC esteso, fino a 1 micron.

530 e 580 nm sono in parte compatibili con quelli registrati per stesure di verderame in colla animale[11], eventualmente mescolati con pigmento giallo. L'individuazione di minime quantità di stagno (Sn) in alcune campiture verdi indicherebbe la presenza di giallo di piombo-stagno, adoperato anche in pittura per conferire al verde un tono più chiaro e brillante.
Le strade e le montagne di colore giallo sono realizzate con ocre o terre gialle pressoché prive di manganese (Mn), non riscontrato infatti in XRF, in cui solo il ferro compare come elemento caratterizzante. Si tratta di ossidi di ferro ben riconoscibili in RS per la curva sinuosa e la tipica spalletta a 450-460 nm (**figura 18**). I grafici di riflettanza portano a escludere in queste tinte la presenza di gialli organici, di cui era nota la tendenza a scolorire, adoperati più che altro nella tintura e nella miniatura.
Ossidi di ferro di differenti tonalità brune sono pure adoperati per le tipologie di rilievi montuosi marrone o rosso-bruno. Mentre le montagne di colore grigio indicano l'impiego di un nero organico o, in altri casi, di indaco, applicati in genere in velatura sopra una base cromatica, come per i rilievi a ovest del lago di Garda.
Il colore rosso adoperato per il bordo dei riquadri dei toponimi, per i tetti degli edifici e per le decorazioni del perimetro della pergamena, è di un medesimo tipo, una lacca rossa. I suoi minimi di riflettanza a 520 e 560-570 nm (**figura 19**) sono indicativi di una lacca di origine animale, e in specifico una lacca carminio di cocciniglia (cocciniglia polonica?) o di kermes, a giudicare dal confronto con le nostre banche dati realizzate in laboratorio, per le quali si manifesta un notevole accordo anche nell'ubicazione del massimo di riflettanza intorno a 450 nm[12]. Le analisi XRF non mostrano l'impiego di cinabro (solfuro di mercurio, HgS), rinvenuto solo in esigua quantità, forse per un pennello non ben pulito, nel punto 9 in tabella. Lacca rossa è pure adoperata nelle campiture rosate di alcune montagne.
Il bianco impiegato, peraltro con parsimonia, per schiarire i colori risulta essere biacca (carbonato basico di piombo).
In conclusione, per quanto ulteriori analisi[13], possano in futuro approfondire il novero di materiali fin qui riscontrati e verificare alcune congetture, rileviamo che la gamma dei pigmenti adoperati, con forse la sola eccezione della lacca rossa animale di ottima qualità, appare concentrata su pigmenti prevalentemente a basso costo come terre o ocre, pigmenti a base di rame e un azzurro come l'indaco.
Di "lacca di grana"[14] (riferendosi con ogni probabilità al kermes) parlerà nel XVI secolo un cartografo veronese come Cristoforo Sorte[15], per "ricazzar" (caricare di scuri) i rossi delle carni delle figure aggiunte alle carte, ad acquarello. Sempre nelle sue *Osservazioni nella pittura*, nelle pagine dedicate ai colori delle carte geografiche si accenna ad azzurrite ("azzurrino todesco") e blu di smalto ("smaltino da Lione")[16] per dipingere fiumi e laghi, e pure all'indaco ("un poco di endego fino"), non però impiegato solo, bensì a rinforzare l'ombra delle montagne[17]. Il "verderame" sarà invece riservato a dipingere "i piani del paese e le colline ne' luoghi fertili".

---

[11] La sicurezza che non si tratti invece di malachite o di altro verde rameico può venire solo da ulteriori approfondimenti analitici.
[12] Per una più ampia trattazione circa la possibilità di riconoscimento delle lacche rosse in vis-RS si rimanda a G. Poldi, L. Bonizzoni, *Di mescole e di strati. Precisazioni sui pigmenti della pala di San Zeno di Mantegna secondo le analisi integrate ED-XRF e vis-RS*, in *La Pala di San Zeno, la Pala Trivulzio. Conoscenza, conservazione, monitoraggio*, a cura di F. Pesci, L. Toniolo, atti della giornata di studi (Verona, Palazzo della Gran Guardia, 5 dicembre 2006), Venezia 2008, pp. 104-119.
[13] Come le spettroscopie micro-Raman, particolarmente efficaci nel riconoscere i pigmenti ,o le spettrometrie infrarosse, anche adatte all'individuazione dei leganti.
[14] Per i termini qui e di seguito virgolettati: C. Sorte, *Osservazioni nella pittura di M. Christoforo Sorte al Magnifico et Eccellente Dottore et Cavaliere il Signor Bartolomeo Vitali, con privilegio. In Venetia, appresso Girolamo Zenaro, MDLXXX* (in *Trattati d'arte del Cinquecento*, a cura di Paola Barocchi, I, Bari 1960, pp. 271-301, 526-39).
[15] Sono debitore a Monica Molteni per la segnalazione, e rimando a M. Molteni, *Osservazioni nella pittura*, in *Cristoforo Sorte e il suo tempo. Un pittore corografo veronese al servizio della Serenissima*, atti del seminario di studio (Biblioteca Civica di Verona, 31 ottobre 2008), in c.d.s.
[16] Il blu di smalto, vetro potassico colorato con ioni di cobalto e ben identificabile in vis-RS, non risulta presente nella carta dell'Almagià.
[17] Relativamente documentato il suo uso in miniatura, soprattutto nel medioevo, l'indaco veniva raramente impiegato in pittura. Per esempi d'uso di indaco in dipinti quattrocenteschi veneti può vedersi G. Poldi, *Note quasi sparse sul colore e la tecnica di Giambellino. Nuovi studi analitici*, in G. Poldi, G. C. F. Villa, *Indagando Bellini*, Milano 2009, pp. 161-223.

descrizione punto di misura	Ca	Fe	Cu	Pb	Sr	altri elementi, minoritari
27- azzurro-grigiastro fiume, scuro	1,1	0,6	**2,1**	**4,6**	0,8	
1- verde-azzurro acqua presso Mantova	0,5	0,3	**4,8**	**2,0**	0,2	P (tr), Ni (tr)
2- verde-azzurro acqua presso Mantova	0,6	0,2	**2,2**	**1,1**	0,2	
37- verde acque lago di Garda, area dentro abrasione	1,1	**3,5**	**1,3**	**1,1**	0,4	Au (0,3)
38- verde-azzurro acque lago di Garda, area intatta	1,0	**3,7**	**5,5**	**9,8**	0,5	Ni (0,2)
14- verde decorazione bordo, scuro	0,7	0,1	**15,6**	0,5	0,1	Sn (0,2)
5- giallo-bruno strada	0,7	**1,5**	0,1	0,4	0,2	
25- giallo montagna	0,8	0,4	0,6	0,5	0,2	
41- giallo montagna	1,0	**1,5**	0,2	0,4	0,3	Mn (0,1)
51- giallo montagna	2,3	**8,1**	0,8	**1,0**	0,5	S (tr), Ni (0,1)
18- rosa montagne	0,7	0,2	tr	0,1	0,2	S (0,2)
9- rosso decorazione bordo, scuro	1,2	0,3	0,3	**1,2**	0,5	Hg (0,2), As (tr), Br (tr)
13- rosso decorazione bordo, scuro	0,7	0,2	0,2	0,5	0,1	Br (tr)
40- bruno montagna	1,0	**1,2**	0,1	0,3	0,3	
47-49 bruno-rossiccio montagna	0,8	**2,9**	0,2	0,7	0,4	Ni (tr)
19- grigio montagne	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	As (tr)
20- grigio montagne, scuro	0,9	**1,2**	0,1	0,2	0,3	As (tr)
8- bianco pergamena (presso Mantova)	0,7	0,1	-	-	0,2	Au (tr), Sn? (tr)
15- bianco pergamena (presso 13-14)	0,6	0,1	-	-	0,1	

Tabella 1. Gli elementi individuati mediante analisi ED-XRF in alcuni dei punti analizzati, divisi per colore. Sono riportate le intensità di conteggio misurate sui picchi maggiori (righe K_α; salvo che per Pb e Sn dove sono state considerate le righe L_α) espresse in conteggi al secondo (cps). In grassetto gli elementi chimici che possiamo ritenere caratterizzanti i pigmenti presenti; nell'ultima colonna riportiamo gli elementi minoritari; "tr" indica una presenza a livello di traccia.

B3.
La corrosione delle carte industriali: un esempio novecentesco

Due disegni degli anni Trenta del XX secolo, appartenenti a una collezione privata, realizzati a sanguigna (con tracce di grafite) dal pittore Pio Semeghini (Quistello, 1878 – Verona, 1964) su una carta fabbricata a macchina, presentano fenomeni di grave corrosione del supporto originale, con diffuso *foxing* e buchi che presentano bordi bruni e interessano la sola carta originale (**figg. 1 e 3**), non il controfondo in carta a fibra lunga (cosiddetta giapponese) che venne incollato in un recente intervento di restauro per diminuire la fragilità del supporto. Il fenomeno, che si cercò di tamponare con integrazioni di carta a fibre lunghe entro alcuni dei fori durante il precedente restauro, ha necessitato un nuovo intervento di restauro (2010) per cercare di rimuovere le alterazioni cromatiche e di arrestarlo.
Su richiesta dei proprietari, per tentare di arrestare il formarsi dei buchi ed evitare la perdita dei disegni, si è organizzato a cura di chi scrive un gruppo di lavoro che ha coinvolto due università, l'Università degli Studi di Bergamo (con chi scrive, per le analisi d'immagine, XRF, vis-RS e colorimetriche) e l'Università degli Studi di Verona (Francesca Monti e Andrea Sanson, analisi micro-FTIR e *mapping* FTIR), l'Istituto centrale per il restauro e la conservazione del patrimonio archivistico e librario (ICPAL) di Roma (Flavia Pinzari, analisi SEM+EDX), la restauratrice (Nella Poggi) e, per la radiografia digitale, un privato che si occupa di diagnostica d'immagine (Thierry Radelet). Sui disegni si è intrapresa un'ampia serie di analisi scientifiche conoscitive, con lo scopo specifico di fornire al restauratore il quadro esatto del problema onde potesse intervenire nella maniera ottimale. Si sono svolti anzitutto esami di tipo non invasivo, anche allo scopo di mappare la situazione di degrado, ossia analisi d'immagine – riflettografia infrarossa (IRR) ad alta risoluzione, fluorescenza UV (UVF), UV riflesso (UVR), microscopia ottica (MO) in luce riflessa visibile e UV, radiografia digitale (DRX) – e quindi analisi spettroscopiche non invasive in fluorescenza X (ED-XRF) e micro-FTIR in riflessione totale attenuata (ATR) e in riflettanza, insieme a mappatura FTIR[1].

1. Esiti analitici

Gli esiti delle analisi d'immagine sono così riassumibili:

- UV riflesso (**fig. 2**): rendono evidenti (come macchie chiare) gli inserti con nuova carta a fibre lunghe di bassa grammatura a colmare alcuni buchi, ossia alcuni interventi del precedente restauro;
- fluorescenza UV (**fig. 4**): evidenziano la distribuzione di lacune, aree ossidate e una diffusa presenza di larghe macchie invisibili a occhio nudo, riferibili ad altri processi di degrado in corso e in alcuni casi senz'altro a passati tentativi di sbiancatura;
- luce radente (**figg. 5-6**): individuano chiaramente i problemi strutturali del supporto, compresi alcuni rigonfiamenti;
- radiografia digitale (20 kV, 30 s) (**figg. 7-8**): l'alta risoluzione spaziale (inferiore a 30 micron) e una sensibilità superiore rispetto alla lastra radiografica tradizionale consentono di individuare diffuse inclusioni (punti e macchie bianchi, grandi fino a circa 1 mm), più radiopache rispetto alla carta. Nelle immagini presentate appaiono in nero i buchi. In figura 8, un lembo rialzato del controfondo indica che le inclusioni appartengono sia alla carta disegnata sia al controfondo, come confermano gli esami in microscopia ottica; la striscia orizzontale più chiara è dovuta al nastro usato come sostegno del foglio durante le misure;

[1] Il lavoro, coordinato dallo scrivente, è stato presentato in forma di poster – in stadio avanzato ma ancora incompleto a livello di elaborazione dei dati raccolti, specie micro-FTIR – al Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Archeometria (AIAr) tenutosi a Pavia nel febbraio 2010 (F. Monti, F. Pinzari, N. Poggi, G. Poldi, T. Radelet, A. Sanson, *"Fermare i buchi!": studio di due casi di corrosione della carta in disegni del '900. Un approccio analitico integrato*). Si ringraziano per la disponibilità e la collaborazione anzitutto la restauratrice Nella Poggi, quindi Andrea Gorassini (Università degli Studi di Udine), Giorgio Bertoni, Claudio Martinelli e Roberto Lucchese (ARPAV - DAP Verona - U.O. CRA-CRR), Laura e Zeno Forlati, Paolo Cremonesi ed Erminio Signorini.

- riflettografia IR (0,8-1 μm): sia le ossidazioni brune sia i segni più sottili a sanguigna scompaiono, a causa della relativa trasparenza nell'infrarosso degli ossidi di ferro (**figg. 9-10**);
- microscopia ottica (ca. 100x): l'esame di numerose aree degradate (**fig. 11**) eseguite su diverse zone del supporto originale, indica l'esistenza di diversi stadi del fenomeno che porta alla corrosione delle fibre e alla formazione del buco, lasciando a vista la carta giapponese sottostante. Qando l'inclusione, di colore scuro-nero (**fig. 12**), si stacca, resta unicamente il foro nel supporto;
- spettrometria XRF: svolta con strumentazione portatile, ha mostrato un 'incremento del contenuto di ferro in corrispondenza delle inclusioni di maggior dimensione (0,5-1 mm), e testimoniato la presenza di ferro lungo i tracciati a matita rossa (pastello rosso/sanguigna).

Individuata mediante XRF e in radiografia la criticità del fenomeno nella probabile presenza di particelle metalliche di ferro, si è deciso di prelevare, con l'ausilio del microscopio, alcuni campioni di carta e inclusioni per sottoporli ad analisi in microscopia elettronica a scansione SEM e microanalisi in fluorescenza X (EDX). Lo studio al SEM ha permesso di escludere la presenza di un degrado di tipo biologico.

- microscopia elettronica SEM (**fig. 13**) con microsonda e mappatura EDX (**figg. 14-16**): le analisi certificano che le inclusioni sono piccoli ammassi di ferro, rivestite da sparsi cristalli di carbonato di calcio (Ca e C in **fig. 14**). Si rilevano anche sporadiche tracce di cromo (**fig. 15**);
- microscopia FTIR: gli spettri infrarossi raccolti indicano la presenza di prodotti di degrado quali ossalati e di colla animale, probabilmente impiegata per incollare il controfondo al supporto cartaceo originale.

2. Note conclusive

Alla luce delle analisi finora condotte, all'origine del fenomeno vi sono le particelle di ferro (inclusioni) di varia granulometria all'interno della carta giapponese e soprattutto della carta originale, prodotta a macchina, a diverse profondità, di cui sono stati studiati in letteratura pochi casi, con alcune caratteristiche simili al nostro[2]. La presenza di impurezze dovute a filler introdotti nei processi di fabbricazione della carta a macchina nella prima metà del Novecento è fatto noto; meno comprensibile la presenza di analoghe impurezze nella carta applicata nel precedente restauro.
La comparsa dei buchi – manifestatasi dopo l'applicazione del controfondo – è da porre in relazione al contatto con la colla, favorita dall'ambiente umido. Può avere un ruolo in questa patologia l'impiego di nebulizzatori di metallo con tracce di ruggine o di altri strumenti di lavoro (pennelli, …) non ben puliti.
Fenomeni simili di corrosione e foratura della carta si hanno tipicamente in antichi documenti in presenza di inchiostri ferro-gallici (gallo-tannati di ferro), soprattutto a causa dell'eccesso di solfato di ferro(II) nell'inchiostro.
La combinazione di una carta da disegno acida e di una carta giapponese pure ricca di impurezze di ferro ha dato luogo alla corrosione della carta originale per ossidazione, col rilascio di acido ossalico che precipita in presenza di calcio formando ossalati di ferro (presenti intorno ai buchi), come indicano le misure FTIR in ATR e riflettanza.

---

[2] M. Kraan, F.J. Ligterink, B. Reissland, B. van Beek, Bas van Velzen, I. Joosten, P. Hallebeek, *A million brown spots after conservation: untangling the cause-effect chain*, in *Proceedings from the Fifth International Conference of The Institute of Paper Conservation and First International Conference of The Institute of Conservation (ICON), Book and Paper Group* (Edinburgh, 26-29 July 2006), a cura di S. Jaques, London, 2007, pp. 59-66. Nel caso riportato in questo articolo, la fonte di impurezze nella carta sono state ricondotte al clinocloro (silicato idrato di alluminio e di magnesio appartenente al gruppo delle cloriti), insieme a talco e solfato di ferro, presente nelle argille introdotte come riempitivo (*filler*) durante la fabbricazione della carta. Per una "sfortunata combinazione" il trattamento sbiancante eseguito con perossido di idrogeno durante un precedente restauro, in presenza di tali particelle di clinocloro (diametro ca. 10 micron), ha catalizzato l'ossidazione della cellulosa tanto da produrre punti marroni e piccoli fori.

RINGRAZIAMENTI

Oltre alle persone a vario titolo ringraziate nei singoli 'casi studio', intendo esprimere la mia profonda riconoscenza al tutor Francesco Lo Monaco per l'attenzione curiosa dimostrata a questo lavoro interdisciplinare e, quindi, inconsueto; all'amico Giovanni Carlo Federico Villa per le condivisioni (nonché discussioni) su alcuni dei temi svolti, alla mia famiglia – moglie e figli – per la pazienza di fronte a questo ennesimo 'frangente'. Sono anche grato alla professoressa Claudia Villa e al professor Alberto Castoldi per aver creduto in questo progetto, sebbene tratti di "analisi del testo" in maniera alquanto eterodossa e, per dir così, preliminare. Un particolare ringraziamento, per la condivisione di parte del lavoro di laboratorio, all'amico Simone Caglio e alle persone che hanno agevolato il reperimento di alcuni dei materiali bibliografici, di pertinenze assai diverse.
Negli ultimi due anni, è stato possibile testare alcuni modelli di spettrometri XRF portatili della linea Tracer della Bruker, in diverse configurazioni: dobbiamo tale opportunità all'interesse verso queste ricerche da parte di Pierangelo Morini e Mirko Gianesella, della ditta Bruker Italia. Alla disponibilità loro e dei loro colleghi Alexander Seyfarth e Christian Vailati va una speciale gratitudine.

BIBLIOGRAFIA

La bibliografia che segue, presentata in ordine alfabetico, include le voci citate sia nei capitoli introduttivi sia nei casi studio.

A Comparison of Drawing Inks Using Ultraviolet and Infrared Light Examination Techniques, in *Application of Science in Examination of Works of Art*, *Proceedings of the Seminar*, a cura di P.A. England e L. van Zelst, atti del convegno (Boston, settembre 1983), Boston 1985, pp. 159-163

M. Aceto, A. Agostino, V. Bianco, F. Crivello, A. Giaccaria, F. Porticelli, *An interdisciplinary, non-invasive study on ten manuscripts coming from the San Colombano Abbey in Bobbio*, in *9th International Conference on NDT of Art* (Jerusalem, 25-30 maggio 2008), Jerusalem 2008

M. Aceto, A. Agostino, E. Boccaleri, A, Cerutti Garlanda, *The Vercelli Gospels laid open: an investigation into the inks used to write the oldest Gospels in Latin*, "X-Ray Spectrometry", 37 (4), 2008, pp. 286-292

A. Aldrovandi, D. Bertani, M. Cetica, M. Matteini, M. Moles, P. Poggi, P. Tiano, *Multispectral image processing of paintings*, "Studies in Conservation", 33, 1988, pp. 154-164

A. Aldrovandi, E. Buzzegoli, A. Keller, D. Kunzelman, *Investigation of painted surfaces with a reflected UV false color technique*, in *Proceedings of 8th International Conference On Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics And Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce 2005

A. Aldrovandi, M. Picollo, *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, Padova 1999

F. Andreoli, P. Mariani, G. Scaini, *I minerali d'Italia*, Milano 1978

A. Andreotti, M. P. Colombini, I. Degano, *Caratterizzazione dei materiali organici naturali nel dipinto su tavola 'Pala di San Zeno' del Mantegna*, in *La Pala di San Zeno di Andrea Mantegna. Studio e conservazione*, a cura di M. Ciatti e P. Marini, Firenze 2009, pp. 313-318

F. Arduini, S. Magrini, C. Pasini, *L'Italia e Rinascimento virtuale. Censimento e riproduzione digitale dei manoscritti palinsesti greci: bilancio di tre anni di attività*, "Biblioteche oggi", 4, 2005, pp. 23-33

Art in the making. Underdrawing in Renaissance Paintings, a cura di D. Bomford, London 2002

M. Bacci, *UV-VIS-NIR, FT-IR, and FORS Spectroscopies*, in *Modern analytical methods in Art and Archaeology*, a cura di E. Ciliberto, G. Spoto, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto 2000, pp. 321-360

C.A. Baker, *A Comparison of Drawing Inks Using Ultraviolet and Infrared Light Examination Techniques*, in *Application of Science in Examination of Works of Art*, *Proceedings of the Seminar*, a cura di P.A. England, L. van Zelst, atti del convegno (Boston, settembre 1983), Boston 1985, pp. 159-163

C. Balas, V. Papadakis, N. Papadakis, A. Papadakis, E. Vazgiouraki, G. Themelis, *A novel hyper-spectral imaging apparatus for the non-destructive analysis of objects of artistic and historic value*, "Journal of Cultural Heritage", 4, 2003, pp. 330-337

G. Banik, *Decay caused by Iron-Gall Inks*, in *Proceedings Workshop on Iron-Gall Ink Corrosion* (Rotterdam, 16-17 giugno 1997), a cura di H. van der Windt, Rotterdam-Amsterdam 1997, pp. 21-27

G. Banik, G. Kolbe, J. Wouters, *Analytical procedures to evaluate conservation treatments of iron gall ink corrosion*, in *Conservation à l'ère numérique*, actes des quatrièmes journées internationales d'études de l'ARSAG: Association pour la Recherche Scientifique sur les Arts Graphiques (Parigi, 27-30 maggio 2002), Parigi 2002, pp. 205-217

P. Baraldi, G. Laquale, G. Poldi, *Dal bozzetto alla pala della Gloria d'Ognissanti. Pigmenti e tecniche di Tiepolo alla luce delle analisi non invasive*, in *Giambattista Tiepolo. Il restauro della pala di Rovetta. Storia conservativa, diagnostica e studi sulla tecnica pittorica*, a cura di A. Pacia, Firenze 2011, pp. 33-48

C.G. Barkla, *Bakerian Lecture: On X-Rays and the Theory of Radiation*, "Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character", 217, 1918, pp. 315-360

N.F. Barnes, *A spectrophotometric study of artists' pigments*, "Technical Studies in the Field of the Fine Arts", 1, 1938, pp. 120-138

W.J. Barrow, *Manuscripts and Documents*, Charlottesville (Virginia) 1960

J. Bartoll, *The early use of Prussian blue in paintings*, in *Art 2008. 9th International Conference on Non Destructive Testing of Art* (Jerusalem, 25-30 May 2008), Jerusalem 2008, s.n.p.

P. Bensi, *Alcune osservazioni sui procedimenti pittorici di Tiepolo alla luce dei risultati delle indagini scientifiche*, in *Giambattista Tiepolo. Il restauro della pala di Rovetta. Storia conservativa, diagnostica e studi sulla tecnica pittorica*, a cura di A. Pacia, Firenze 2011, pp. 30-32

P. Bensi, *"Per l'arte": materiali e procedimenti pittorici nell'opera di Lorenzo Lotto*, "Studi di Storia delle Arti", Università di Genova, Istituto di Storia dell'Arte, 5, 1983-1985 (ma 1986), pp. 63-111 (riedito in: P. Bensi, *La vita del colore. Tecniche della pittura veneta dal Cinquecento al Settecento*, Genova 2001)

P. Bensi, *La vita del colore. Tecniche della pittura veneta dal Cinquecento al Settecento*, Genova 2001

P. Bensi, *"Una franchezza e leggiadria indicibile di pennello": procedimenti esecutivi nelle opere su tela di Giambattista Tiepolo*, in "Ricerche di Storia dell'Arte", 51, 1993, pp. 31-39 (riedito in: P. Bensi, *La vita del colore. Tecniche della pittura veneta dal Cinquecento al Settecento*, Genova 2001)

P. Bensi, S. Vicini, E. Princi, M. Mazzucchelli, E. Pedemonte, *Identification of a rare brown pigment on Italian painting*, in *Proceedings of Art'05: 8th International Conference of Non Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce 2005, pp. 101-108

J.F. Benton, A.R. Gillespie, J.M. Soha, *Digital Image-Processing Applied to the Photography of manuscripts, with Examples Drawn from the Pincus MS of Arnald of Villanova*, "Scriptorium", 33, 1979, pp. 40-55

M. Bernasconi Reusser, *Inchiostri. La tecnica PIXE applicata al testo e alla decorazione di alcuni manoscritti italiani dal XII al XV secolo*, "Quinio", 2, 2000, pp. 45-62

R.S. Berns, J. Krueger, M. Swicklik, *Multiple pigment selection for inpainting using visible reflectance spectrometry*, "Studies in Conservation", 47, 2002, pp. 46-61

B. Berrie, *Prussian Blue*, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3, a cura di E. West Fitzhugh, Washington 1997, pp. 191-218

B.H. Berrie, L.C. Matthew, *Material Innovation and Artistic Invention: New Materials and New Colors in Renaissance Venetian Paintings*, in *Scientific Examination of Art. Modern Techniques in Conservation and Analysis*, atti del convegno (Washington, National Academy of Sciences, 19-21 marzo 2003), Washington 2005, pp. 12-26

B.H. Berrie, L.C. Matthew, *Venetian "colore": artists at the intersection of technology and history*, in *Bellini, Giorgione, Titian and the Renaissance of Venetian Painting*, edited by D.A. Brown, S. Ferino-Pagden, catalogo della mostra (Washington, National Gallery of Art, 18 giugno-17 settembre 2006), New Haven 2006, pp. 301-309

D. Bertani, M. Cetica, P. Poggi, G. Piccioni, E. Buzzegoli, D. Kunzelman, S. Cecchi, *A scanning device for infrared reflectography*, "Studies in Conservation", 35, 1990, pp. 113-117

D. Bertani, L. Consolandi, M.C. Galassi, *High-resolution infrared reflectography of paintings . A prototype for the examination of large surfaces*, in *Proceedings of the 4th International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, a cura di A. Ferrari, atti del convegno (Il Cairo, 6-8 dicembre 2009), Il Cairo 2009, Vol. 2, pp. 118-123

J. Bescoby, J. Rayner, S. Tanimoto, *Dry drawing media*, in *Italian Renaissance Drawings. Technical Examination and Analysis*, a cura di J. Ambers, C. Higgitt, D. Saunders, London 2010, pp. 39-56

G. Bianco, F. Bruno, A. Tonazzini, E. Salerno, P. Savino, B. Zitova, F. Sroubek, E. Console, *A framework for virtual restoration of ancient documents by combination of multispectral and 3D imaging*, in *Eurographics Italian Chapter Conference*, a cura di E. Puppo, A. Brogni, and L. De Floriani, atti del convegno (Genova, 17-19 novembre 2010), Goslar 2010, pp. 1-7

M. Bicchieri, *Analisi di pigmenti e inchiostri*, in *Libri e documenti. Le scienze per la conservazione e il restauro*, a cura di M. Plossi e A. Zappalà, Gorizia e Mariano del Friuli 2007, pp. 639-654

M. Bicchieri, M. Nardone, G. Pappalardo, L. Pappalardo, F.P. Romano, P.A. Russo, A. Sodo, *Analisi non distruttive PIXE-alfa, XRF e μ-Raman*, in *Il Codice "incompiuto" del Museo Diocesano di Salerno (Pontifical 492)*, a cura di C. Cassetti Barch, R. Carrarini, Roma 2006, pp. 86-93

M. Bicchieri, M. Nardone, A. Sodo, *Application of micro-Raman spectroscopy to the study of an illuminated medieval manuscript*, "Journal of Cultural Heritage", 1, 2000, 277-279

S. Bioletti, R. Leahy, J. Fields, B. Meehana, W. Blaub, *The examination of the Book of Kells using micro-Raman spectroscopy*, "Journal of Raman Spectroscopy", 40 (8), pp. 1043-1049

F.M. Bischoff, *Observations sur l'emploi de différentes qualités de parchemin dans les manuscrits médiévaux,* in *Ancient and Medieval Book Materials and Techniques*, a cura di M. Maniaci, P.F. Munafò, atti del convegno (Erice, 18-25 September 1992), Città del Vaticano, 1993, I, pp. 57-94

J. Bleton, C. Coupry, J. Sansoulet, *Approche d'etude des encres anciennes*, "Studies in Conservation", 41, 1996, pp. 95-108

M. Bonelli, M.G. Vaccari, *Dall'idea alla pittura. La meccanica dell'invenzione negli affreschi di Giambattista Tiepolo*, "Arte Veneta", 65, 2008, pp. 77-105

C. Bonifazzi, P. Carcagnì, A. Della Patria, R. Fontana, M. Greco, M. Mastroianni, M. Materazzi, E. Pampaloni, L. Pezzati, A. Romano, *Multispectral imaging of paintings: instrument and applications*, in *Proceedings of the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers* (SPIE), Vol. 6618, 2007, s.n.p.

L. Bonizzoni, A. Galli, G. Poldi, *In situ EDXRF analyses on Renaissance plaquettes and indoor bronzes, patina problems and provenance clues*, "X-Ray Spectrometry", 37, 2008, pp. 388-394.

L. Bonizzoni, S. Caglio, A. Galli, G. Poldi, *A non invasive method to detect stratigraphy, thicknesses and pigment concentration of pictorial multilayers based on EDXRF and vis-RS: in situ applications*, "Applied Physics A: Materials Science & Processing", 92 (1), 2008, pp. 203-210

G. Bora, *Due disegni di Berlino: da Foppa a Zenale*, in *Quaderno di studi sull'arte lombarda dai Visconti agli Sforza*, a cura di M. T. Balboni Brizza, Milano 1990, pp. 23-31

G. Botticelli, *Metodologia e restauro delle pitture murali*, Firenze 1992, p. 29

K.L. Brown, R.J.H. Clark, *Analysis of Pigmentary Materials on the Vinland Map and Tartar Relation by Raman Microprobe Spectroscopy*, "Analytical Chemistry", 74, 2004, pp. 3658-3661

S. Bruni, S. Caglio, V. Guglielmi, G. Poldi, *The joined use of n.i. spectroscopic analyses – FTIR, Raman, visible Reflectance Spectrometry and EDXRF – to study drawings and illuminated manuscripts*, in "Applied Physics A: Materials Science & Processing", 92, 2008, pp. 103-108

S. Bruni, E. De Luca, V. Guglielmi, G. Poldi, F. Pozzi, *Sul colore dei kaitag. Un approccio scientifico innovativo per il riconoscimento dei coloranti*, in *Kaitag, arte per la vita. Tessuti ricamati dal Daghestan*, a cura di C. Scaramuzza, catalogo

della mostra (Pordenone, Museo di Storia Naturale, 11 settembre 2010 – 30 gennaio 2011), Cinisello Balsamo 2010, pp. 121-143

G. Buccolieri, A. Castellano, R. Cesareo, M. Marabelli, *A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulphur and chlorine in frescoes and stone monuments*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 155 (3), 1999, pp. 326-330

M. Budnar, M. Uršič, J. Simčič, P. Pelicon, J. Kolar, V.S. Šelih, M. Strlič, *Analysis of iron gall inks by PIXE*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 243 (2), 2006, pp. 407-416

S. Buganza, *Romanino tra Zenale e Bramantino: l'incontro con la cultura artistica milanese*, in *Romanino. Un pittore in rivolta nel Rinascimento italiano*, a cura di L. Camerlengo, E. Chini, F. Frangi, F. De Gramatica, catalogo della mostra (Trento, Castello del Buonconsiglio, monumenti e collezioni provinciali, 29 luglio-29 ottobre 2006), Cinisello Balsamo 2006, pp. 68-85

S. Buganza, G. Poldi, *Il polittico di Treviglio alla luce del disegno sottostante: impostazione del problema e nuove aperture*, "Arte Lombarda", 158-159, 1-2, 2010, pp. 39-68

C. Bui, M. Milazzo, *L'impiego della spettrofotometria nell'infrarosso vicino per la determinazione della concentrazione d'acqua in tracce*, in *Atti della II Conferenza internazionale sulle prove non distruttive, metodi microanalitici e indagini ambientali per lo studio e la conservazione delle opere d'arte, Perugia 17-20 aprile 1988*, Perugia 1988, 5.1-5.26

J. Burandt. *An Investigation toward the Identification of Traditional Drawing Inks*, "The Book and Paper Annual", 13, 1994, pp. 9-16

S. Caglio, G. Poldi, L. Trevisan, G.C.F. Villa, *Conoscere per conservare. Analisi non invasive sui disegni palladiani dei Musei Civici di Vicenza*, in *Catalogo scientifico delle collezioni. Pinacoteca di Civica di Vicenza. I disegni di Andra Palladio*, a cura di M.E. Avagnina, G.C.F. Villa, Cinisello Balsamo 2007, pp. 33-47

T. Calligaro, J.-C. Dran, J. Salomon, Ph. Walter, *Review of accelerator gadgets for art and archaeology*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 226, 2004, pp. 29–37

P. Canart, M. Maniaci, P. Sammuri, R. Cambria, P. Del Carmine, M. Grange, F. Lucarelli, P.A. Mandò, *Recherches sur la composition des encres utilisés dans les manuscrits grecs et latins de l'Italie méridionale au XIe siècle*, in *Ancient and Medieval Book Materials and Techniques*, a cura di M. Maniaci, P. F. Munafò, atti del convegno (Erice, 18-25 September 1992), Città del Vaticano 1993, II, pp. 29-56

D. Cardon, *Le monde des teintures naturelles*, Parigi 2003

F. Cariati, S. Bruni, *Raman spectroscopy*, in *Modern analytical methods in Art and Archaeology*, *Chemical Analysis Series, 155*, a cura di E. Ciliberto, G. Spoto, New York, 2000, pp. 255-280

G.W. Carriveau, M. Shelley, *The Study of Rembrandt Drawings Using X-Ray Fluorescence*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research", 193, 1982, pp. 279-301

E. Casanova, *Archivistica*, seconda edizione, Siena 1928, p. 107

A. Casini, F. Lotti, M. Picollo, L. Stefani, E. Buzzegoli, *Image spectroscopy mapping technique for non-invasive analysis of paintings*, "Studies in Conservation", 44, 1999, pp. 38-44

A. Castoldi, C. Fiorini, C. Guazzoni, A. Longoni, L. Strüder, *Semiconductor Drift Detectors: Applications and New Devices*, "X-Ray Spectrometry", 28, 1999, pp. 312-316

G. Cavallo, *L'immagine ritrovata. In margine ai palinsesti*, "Quinio", 3, 2001, pp. 5-16

C. Cennini, *Trattato dell'arte*, a cura di F. Frezzato, Vicenza 2003

G. Ceres, *Trattamenti su carte contenenti inchiostri metallo-gallici: cenni storici e studio di fattibilità di un nuovo trattamento. Utilizzo di bromuri di alchilimidazolio (precursori di liquidi ionici)*, tesi di laurea, Università degli Studi di Roma Tor Vergata, Facoltà di Lettere e Filosofia, a.a. 2005-2006

R. Cesareo, *Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescoes in the Chapel of the Scrovegni in Padua*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 211, 2003, pp. 133-137

M. Cetica, L. Marras, M. Materazzi, P. Poggi, *Tecniche di imaging multispettrale*, in *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, a cura di A. Castellano, M. Martini, E. Sibilia, Milano 2002, pp. 205-226

R.J.H. Clark, *Raman Microscopy: Application to the identification of pigments on medieval manuscripts*, "Chemical Society Review", 24, 1995, pp. 187-196

R.J.H. Clark, *The Vinland Map - Still a 20th Century Forgery*, "Analytical Chemistry", 76, 2004, p. 2423

R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, *Raman Microscopy of a 13th-Century Illuminated Text*, "Analitical Chemistry", 70, 1998, pp. 99A-103A

J. Colbourne, *A survey of methods of identification for brown inks*, in *The Iron Gall Ink Meeting Postprints*, a cura di A. Jean, E. Brown, atti del convegno (Newcastle, University of Northumbria, 4-5 settembre 2000), Newcastle upon Tyne 2001, pp. 37-46

L. Consolandi, D. Bertani, *A prototype for high-resolution infrared reflectography of paintings*, in "Infrared physics & technology", 49, 3, 2007, pp. 239-242;

P. Cremonesi, *Composizione, Struttura e proprietà della cellulosa e di altri materiali presenti nella carta*, in *Nuove metodologie nel restauro del materiale cartaceo*, a cura di G. Banik, P. Cremonesi, A. de La Chapelle, L. Montalbano, Padova 2003, pp. 5-36

J.A. Crowe, G.B. Cavalcaselle, *Titian: his life and times with some account of his family*, London 1877

L. Csefalvayovà, B. Havlinovà, M. Ceppan, *Monitoring of corrosive effects of iron-gall ink on paper*, in *2nd Iron Gall Ink Meeting. Preprints*, atti del convegno (Newcastle, University of Northumbria, 24-27 gennaio 2006), Newcastle upon Tyne 2006, pp. 24-26

C. Daffara, R. Fontana, *Multispectral infrared reflectography to differentiate features in paintings*, "Microscopy and Microanalyses", 17, 5, 2011, pp. 691-695

C. Daffara, E. Pampaloni, L. Pezzati, M. Barucci, R. Fontana, *Scanning multispectral IR reflectography SMIRR: an advanced tool for art diagnostics*, "Accounts of Chemical Research", 2010, 43, 6, pp. 847-856

V. Daniels, *The Chemistry of Iron Gall Ink*, in *The Iron Gall Ink Meeting Postprints*, a cura di A. Jean, E. Brown, atti del convegno (Newcastle, University of Northumbria, 4-5 settembre 2000), Newcastle upon Tyne 2001, pp. 31-35

P.L. De Vecchi, *Bernardo Zenale. Le opere*, in *I pittori bergamaschi. Il Quattrocento,* Bergamo 1994, II, p. 320-441

P. Del Carmine, L. Giuntini, F. Lucarelli, P.A. Mandò, W. Hooper,. *Further results from PIXE analysis of inks in Galileo's notes on motion*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 113, 1996, pp. 354-358

G. Demortier, *Essential of PIXE and RBS for archaeological purposes*, in *Ion beam study of art and archaeological objects. A contribution by members of the COST G1 Action (EUR19218)*, a cura di G. Demortier, A. Adriaens, Luxembourg 2000, pp. 125-136.

M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Los Angeles 1999

Dessin sous-jacent et technologie de la peinture, voll. XII-XV, atti dei *Colloques* biennali, Louvain-la-Neuve, 1999-2003

J. Dunkerton, *La tecnica e il restauro dell''Adorazione dei magi' del Bramantino*, in *Le Adorazioni del Bramantino. Arte, Mistero e Fede nella Milano del Quattrocento*, a cura di G. Morale, catalogo della mostra (Milano, Pinacoteca Ambrosiana, 6 dicembre 2005-8 febbraio 2006), Milano 2005, pp. 141-153

J. Dunkerton, N. Penny, A. Roy, *Two paintings by Lorenzo Lotto in the National Gallery*, "National Gallery Technical Bulletin", 19, 1998, pp. 52-63

J. Dunkerton, C. Plazzotta, *Vincenzo Foppa's Adoration of the Kings*, "National Gallery Technical Bulletin", 22, 2001, pp. 18-28

R.L. Easton, W. Noel, *The multispectral Imaging of the Archimedes Palimpsest*, "Gazette du livre Médiéval", 45, automne 2004, pp. 39-49

R.L. Easton Jr., W.A. Christens-Barry, K.T. Knox, *Ten Years of Lessons from Imaging of the Archimedes Palimpsest*, in *Εικονοποιία. Symposium on Digital Imaging of Ancient Textual Heritage: Technological Challenges and Solutions*, a cura di M. Holappa, atti del convegno (Helsinki, 28–29 ottobre 2010), Helsinki 2010, pp. 3-26

El trazo oculto. Dibujos subyacentes an pinturas de los siglos XV y XVI, a cura di G. Finaldi, C. Garrido, catalogo della mostra (Madrid, Museo del Prado, 20 luglio – 5 novembre 2006), Madrid 2006

S. Facchinetti, *Estremi di Zenale: nuovi documenti figurativi*, "Paragone", 56, 2005, pp. 14-35

C. Faraggiana di Sarzana, *La fotografia applicata a manoscritti greci di difficile lettura: origini ed evoluzione di uno strumento di ricerca e i principi metodologici che ne regolano l'uso*, in *El palimpsesto grecolatino como fenómeno librario y textual*, a cura di A. Escobar, Zaragoza 2006, pp. 65-80

C. Federici, M. Maniaci, P. Canart, *Restauration virtuelle*, "Gazette du livre médiéval", 34, 1999, pp. 49-55

M.L. Ferrari, *Studi di storia dell'arte,* a cura di A. Boschetto, Firenze 1979

N. Ferrer, M.C. Sistach, *Characterisation by FTIR Spectroscopy of Ink components in Ancient Manuscripts*, "Restaurator", 26 (2), 2005, pp. 105-117

C.O. Fischer, C. Laurenze-Landsberg, C. Schmidt, K. Slusallek, *Neues zur Neutronen-Aktivierungs-Autoradiographie. Tizians "Mädchen mit Fruchtschale" und die Verwendung von Neapelgelb*, "Restauro", 105, 1999, pp. 426-431

R. Fontana, M. C. Gambino, M. Greco, L. Marras, M. Materazzi, E. Pampaloni, L. Pezzati, P. Poggi, *New high resolution IR-colour reflectography scanner for painting diagnosis*, in *SPIE International Symposium on Optical Metrology*, 5146, 2003, pp. 108-115

M.H. Fouchette, F. Fleider, *Les encres noires manuscrites au carbone: selection et mise au point de differentes techniques permettant leur analyse*, in *Les documents graphiques et photographiques. Analyse et conservation. Travaux du Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques 1988-89*, Paris 1991, pp. 125-148

F. Frangi, *Bernardo Zenale. Circoncisione*, in *Pittura lombarda 1450-1650*, a cura di A. Morandotti, Torino 1994, pp. 32-39

M.C. Galassi, *Disegno sottostante e stesura pittorica di Vincenzo Foppa e Ludovico Brea nel Polittico della Rovere: due culture operative a confronto*, in *Vincenzo Foppa. Tecniche d'esecuzione, indagini e restauri*, a cura di M. Capella, I. Gianfranceschi, E. Lucchesi Ragni, atti del Seminario internazionale di Studi (Brescia, 26-27 ottobre 2001), Milano 2002, pp. 183-196

M.C. Galassi, *Il disegno svelato. Progetto e imagine nella pittura italiana del primo Rinascimento*, Nuoro 1998

C. Gallazzi, *Papiri e riflettografia*, in *Oltre il visibile. Indagini riflettografiche*, a cura di G. Buccellati, A. Marchi, Milano 2001, pp. 180-202

A. Galli, G. Poldi, M. Martini, C. Montanari, E. Sibilia, *Study of blue colour in ancient mosaic tesserae by means of luminescence and reflectance measurements*, "Applied Physics A : Materials Science & Processing", 83, 2006, pp. 675-679

A. Gallone, M. Milazzo, *Analisi fisiche eseguite sulla tavola "Sposalizio della Vergine". Risultati ottenuti con le misure di fluorescenza X*, in *Lo Sposalizio della Vergine di Raffaello*, a cura di C. Bertelli, P.L. De Vecchi, A. Gallone, M. Milazzo, Treviglio 1983, pp. 52-61

M. Gargano, N. Ludwig, M. Milazzo, G. Poldi, G.C.F. Villa, *A multispectral approach to IR Reflectography*, in *Proceedings of 8th International Conference On Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics And Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce 2005, pp. 148-162

M. Gargano, N. Ludwig, G. Poldi, *A new methodology for comparing IR reflectographic systems*, "Infrared Physics and Technology", 49, 2007, pp. 249–253

M. Gargano, N. Ludwig, G. Poldi, M. Milazzo, G.C.F. Villa, *Confronto di diversi dispositivi per la riflettografia in infrarosso*, in *Atti del III Convegno Nazionale di Archeometria: Innovazioni tecnologiche per i Beni Culturali in Italia, Caserta, febbraio 2005*, Bologna 2006, pp. 29-40

P. Garside, P. Wyeth, *Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy*, "Studies in Conservation", 48, 2003, pp. 269-275

L. Giuntini, F. Lucarelli, P.A. Mandò, W. Hooper, P.H. Barker, *Galileo's writings: Chronology by PIXE*, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 95, 1995, pp. 389-392

H. Glanville, P. Riitano, C. Seccaroni, *'La Bella' e le Fanciulle di Vienna e San Pietroburgo: spunti per una lettura tecnica integrata*, in *"Quella Donna che ha la veste azurra". 'La Bella' di Tiziano restaurata*, a cura di M. Ciatti, F. Navarro, P. Riitano, catalogo della mostra (12 aprile – 10 luglio 2011), Firenze 2011, pp. 63-76

A Gorassini, *FTIR analysis of historic documents degraded by iron- gall inks*, in *Atti del IV Congresso Nazionale di Archeometria* (Pisa 2006), Bologna 2007, pp.679-689

M.C. Gozzoli, *Vittore Ghislandi detto Fra' Galgario*, in *I pittori bergamaschi dal XIII al XIX secolo. Il Settecento, I*, Bergamo 1982

M. Griesser, N. Gustavson, *Osservazioni su tecnica e materiali nell'opera tarda di Tiziano*, in *L'ultimo Tiziano e la sensualità della pittura*, a cura di S. Ferino-Pagden, catalogo della mostra (Vienna, Kunsthistoriches Museum 18 ottobre 2007 – 6 gennaio 2008; Venezia, Gallerie dell'Accademia, 26 gennaio-20 aprile 2008), Venezia 2008, pp. 103-111

M. Gullick, *From Parchmenter to scribe: Some Observations on the Manifacture and Preparation of Medieval Parchment based upon a Review of Literary Evidence*, in *Pergament. Geschichte, Struktur, Restaurierung, Herstellung*, a cura di P. Rück, Sigmaringen 1991, pp. 145-157

O. Hahn, B. Kanngießer , W. Malzer, *X-Ray Fluorescence Analysis of Iron Gall Inks, Pencils, and Colored Pencils*, "Studies in Conservation", 50, 2005, pp. 23-32

O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngießer, B. Beckhoff , *Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts using X-Ray Fluorescence Spectrometry,* "X-Ray Spectrometry", 33, 2004, pp. 234-239

Italian Renaissance Drawings. Technical Examination and Analysis, a cura di J. Ambers, C. Higgitt, D. Saunders, London 2010

C. James, *The evolution of Iron Gall ink and its aesthetical consequences*, in *The Iron Gall Ink Meeting Postprints*, a cura di A. Jean, E. Brown, atti del convegno (Newcastle, University of Northumbria, 4-5 settembre 2000), Newcastle upon Tyne 2001, pp. 13-22

C. James, *The History and Use of Colored Inks*, in *The Broad Spectrum. Studies in the Materials, Techniques, and Conservation of Color on Paper*, a cura di H.K. Stratis e B. Salvesen, London 2002, pp. 108-121

C. James, C. Corrigan, M.C. Enshaian, M.R. Greca, *Old Master Prints and Drawings. A Guide to Preservation and Conservation*, Amsterdam 1997

K. Janssens, J. Dik, M. Cotte, J. Susini, *Photon-Based Techniques for Nondestructive Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts*, "Accounts of Chemical Research", 43 (6), 2010, pp. 814-825

D. Jembrih-Simbürgher, V. Desnica, M. Schreiner, E.Thobois, H. Singer, K. Bovagnet, *Micro-XRF analysis of watercolours and ink drawings by Albrecht Dürer in the Albertina in Vienna*, "Technè", 22, 2005, pp. 32-37

R. Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry. Second Edition*, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto 1999

J. Kirby, *A Spectrophotometric Method for the Identification of Lake Pigment Dyestuffs*, "National Gallery Technical Bulletin", 4, 1977, pp. 35-44

J. Kirby, D. Saunders, *Fading and Colour Change of Prussian Blue: Methods of Manufacture and the Influence of Extenders*, "National Gallery Technical Bulletin", 25, 2004, pp. 73-91

J. Kirby, R. White, *The Identification of Red Lake Pigment Dyestuff and a Discussion of their Use*, "National Gallery Technical Bulletin",17, 1996, pp. 56-80

M.E. Klein, B.J. Aalderink, R. Padoan, G. de Bruin, T.A.G. Steemers, *Quantitative Hyperspectral Reflectance Imaging*, "Sensors", 8, 2008, pp. 5576-5618

R. Kögel, *Die Palimpsestphotographie. Photographie der radierten Schriften in ihren wissenschaftlichen Grundlagen und praktischen Anwendungen, mit 42 Abbildungen auf 8 Tafeln*, Halle-Saale 1920 ('Enzyklopädie der Photographie', 95)

R. Kögel, *Die Photographie historischer Dokumente nebst den Grundzügen der Reproduktionsverfahren. Wissenschaftlich und praktisch Dargestellt*, "Zentralblatt für Bibliothekswesen", 44, Leipzig 1914, pp. 74-83

R. Kögel, *Die Photographie unleserlicher und unsichtbarer Schriften der Palimpseste*, "Studien und Mitteilungen zur Geschichte der Benediktiner-Ordens und seiner Zweige", n. s. 2, 1912, pp. 309-315

M. Kraan, F.J. Ligterink, B. Reissland, B. van Beek, Bas van Velzen, I. Joosten, P. Hallebeek, *A million brown spots after conservation: untangling the cause-effect chain*, in *Proceedings from the Fifth International Conference of The Institute of Paper Conservation and First International Conference of The Institute of Conservation (ICON), Book and Paper Group* (Edinburgh, 26-29 July 2006), a cura di S. Jaques, London, 2007, pp. 59-66

S. Krakauer, *Theory of Film: The Redemption of Physical Reality*, Princeton 1997 [prima ed. Oxford 1960]

C. Krekel, *Chemische Struktur historischer Eisengallustinten*, in *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, a cura di G. Banik, H. Weber, atti del convegno (Ludwigsburg, 1997), Stuttgart 1999, pp. 25-36

P. Kubelka, F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbenstriche*, " Zeitschrift für technische Physik", 12, 1931, pp. 593-594

R. Lange, Q. Zhang, H. Liang, *Remote multispectral imaging with PRISMS and XRF analysis of Tang tomb paintings*, in *Proceedings of the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers* (SPIE), Vol. 8084, 2011, s.n.p.

L. Lazzarini, *Il colore nei pittori veneziani tra il 1480 e il 1580*, "Bollettino d'Arte", Supplemento 5 (Studi veneziani, ricerche di archivio e di laboratorio), 1983, pp. 135-141

P. Le Chanu, *Les noms de couleur dans La Prédication de Saint Etienne de Vittore Carpaccio*, "Techne", 4, 1996, pp. 90-98

Le dessin sous-jacent dans la peinture, voll. I-XI, atti dei *Colloques* biennali, Louvain-la-Neuve, 1975-1997

H. Liang, K. Keita, C. Pannell, J. Ward, *A SWIR hyperspectral imaging system for art history and art conservation*, in *Actas del IX Congreso Nacional del Color* (Alicante, Universidad de Alicante, 29 giugno-2 luglio 2010), Alicante 2010, pp. 189-192

Libro de la montería, studio ed edizione critica a cura di M.I. Montoya Ramírez, Granada 1992

F. Lo Monaco, *Fra Oriente e Occidente passando per la Lombardia. Vicende di un palinsesto degli 'Aforismi' d'Ippocrate con commento*, in *L'antiche e le moderne carte. Studi in memoria di Giuseppe Billanovich*, a cura di A. Manfredi, C. M. Monti, Padova 2007, pp. 331-361

F. Lo Monaco, *«In codicibus ... qui Bobienses inscribuntur»: scoperte e studio di palinsesti bobbiesi in Ambrosiana dalla fine del Settecento ad Angelo Mai (1819)*, "Aevum", 70 (3), 1996, pp. 657-719

F. Lo Monaco, *Vedere oltre. Nuove tecnologie per la lettura dei manoscritti*, "Filologia mediolatina. Studies in Medieval latin Texts and their Transmission", XIV, 2007, pp. 137-147

L. Lodi, *Considerazioni sui procedimenti tecnici e l'underdrawing in alcune opere di Vincenzo Foppa*, in *Vincenzo Foppa. Tecniche d'esecuzione, indagini e restauri*, a cura di M. Capella, I. Gianfranceschi, E. Lucchesi Ragni, atti del Seminario internazionale di Studi (Brescia, 26-27 ottobre 2001), Milano 2002, pp. 119-131

A. Longoni, C. Fiorini, C. Guazzoni, *Spettrometri XRF per analisi non distruttive nello studio e conservazione dei Beni Culturali*, "Politecnico. La rivista del Politecnico di Milano", 8, 2004, pp. 100-105

Lorenzo Lotto, a cura di G.C.F. Villa, catalogo della mostra (Roma, Scuderie del Quirinale, 2 marzo-12 giugno 2011), Cinisello Balsamo 2011

Lotto nelle Marche, a cura di V. Garibaldi e G.C.F. Villa, con il coordinamento scientifico di M. Paraventi, Cinisello Balsamo 2011

E.A. Lowe, *Codices rescripti. A list of the oldest latin palimpsests with stray observations on their origin*, in E.A. Lowe, *Paleographical Papers 1907-1965*, a cura di L. Bieler, Volume 2, Oxford 1972, pp. 480-519

R.A. Lyon, *Infra-red radiations aid examinations of paintings*, "Technical Studies in the Field of the Fine Arts", 2, 1934, pp. 203-212

R.A. Lyon, *Ultraviolet rays as aids to restorers*, "Technical Studies in the Field of the Fine Arts", 2, 1934, pp. 153-157

F. Mairinger, *Ultraviolet and fluorescence study of paintings and manuscripts*, in *Radiation in Art and Archaeometry*, a cura di D.C. Creagh, D.A. Bradley, Amsterdam 2000, pp. 56-75

F. Mairinger, T.B. Newton, *Die Anwendung der UV-Reflektographie in der Papier-Restaurierung*, "Maltechnik-Restauro", 82 (1), 1976, pp. 33-39

M. Mancini, *I colori della bottega. Sui commerci di Tiziano e Orazio Vecellio con la corte di Spagna*, "Venezia Cinquecento", 11, VI-1996, pp. 163-179

Mantegna 1431-1506, catalogo della mostra (Parigi, Musée du Louvre, 26 settembre 2008-5 gennaio 2009) a cura di G. Agosti e D. Thiébaut, assistiti da A. Galansino e J. Stoppa, edizione italiana rivista e corretta con la collaborazione di A. Canova e A. Mazzotta, Milano 2008

M. Mantler, M. Schreiner, *X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology*, "X-Ray Spectrometry", 29, 2000, pp. 1-17

P.C. Marani, *Disegno e prospettiva in alcuni dipinti di Bramantino*, "Arte lombarda", 100 (1), 1992, pp. 70-88

U. Masotti, G. Vale, *La Chiesa della Purità. Note storiche*, Udine 1932

Matériaux du livre médiéval: actes du colloque du Groupement de recherche (GDR) 2836 "Matériaux du livre médiéval", a cura di M. Zerdoun Bat-Yehouda, C. Bourlet, atti del convegno (Parigi, CNRS, 7-8 novembre 2007), "Bibliologia", 30, Turnhout 2010

B.W. Meijer, *Titian Sketches on Canvas and Panel*, "Master Drawings", 19 (3), 1981, pp. 276-353
L. Moens, A. Von Bohlen, P. Vandenabeele, *X-Ray Fluorescence*, in *Modern analytical methods in Art and Archaeology*, a cura di E. Ciliberto, G. Spoto, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto 2000, pp. 55-77

M.P. Merrifield, *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting. Original Texts with English Translations. Two Volumes Bound as One*, Mineola (New York) 1999

Microanalysis of Parchment, a cura di R. Larsen, London 2002

M. Milazzo, *Quantitative XRF analysis in archaeometric applications*, in *Physics Methods in Archaeometry. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna 17-23 June 2003*, a cura di M. Martini, M. Milazzo, M. Piacentini, Amsterdam 2004, pp. 227-249

C. Miliani, D. Domenici, C. Clementi, F. Presciutti, F. Rosi, D. Buti, A. Romani, L. Laurencich Minelli, A. Sgamellotti, *Colouring materials of pre-Columbian codices: non-invasive in situ spectroscopic analysis of the Codex Cospi*, "Journal of Archaeological Science", 39 (3), 2012, pp. 672–679

M. Molteni, *Osservazioni nella pittura*, in *Cristoforo Sorte e il suo tempo. Un pittore corografo veronese al servizio della Serenissima*, atti del seminario di studio (Biblioteca Civica di Verona, 31 ottobre 2008), in c.d.s.

Museo Bagatti Valsecchi, I, Milano 2003

Museo Poldi Pezzoli. Dipinti, Milano 1982

J.G. Neevel, *Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Irongall Inks*, in "Restaurator", 16, 1995, pp. 143-160

R. Netz, W. Noel, *The Archimedes Codex. Revealing the secrets of the world's greatest palimpsest*, London 2007

J.S. Olin, *Evidence That the Vinland Map Is Medieval*, "Analytical Chemistry", 75, 2004, pp. 6745-6747

Oltre il visibile, indagini riflettografiche, a cura di G. Buccellati, A. Marchi, Milano 2001

A. Pacia, *"Lacche", pigmenti e tele in Fra' Galgario: dalla pratica dei tintori all'arte del ritratto*, in *Fra' Galgario. Le seduzioni del ritratto nel '700 europeo*, a cura di F. Rossi, catalogo della mostra (Bergamo, Accademia Carrara, 2 ottobre 2003-11 gennaio 2004), Milano 2003, pp. 347-357

A. Palomino de Castro y Velasco, *El museo pictorico y escala optica*, Madrid 1724

R.E.L. Panichi, *I principi della pittura figurativa nelle testimonianze degli artisti e degli scrittori d'arte*, Pisa 1977

L. Pappalardo, F.P. Romano, S. Garraffo, J. De Sanoit, C. Marchetta, G. Pappalardo, *The Improved LNS PIXE-Alpha Portable System: Archaeometric Applications*, "Archaeometry", 45, 2003, pp. 333-339

E. Peccenini, F. Petrucci, F. Albertin, S. Chiozzi, F. Pedrielli, F. Evangelisti, *Riflettografia infrarossa a banda spettrale estesa*, in *Abstracts del XCV congresso nazionale della Società italana du Fisica* (Bari, 28 settembre – 3 ottobre 2009), Bari 2009, p. 172

Pergament. Geschichte, Struktur, Restaurierung, Herstellung, a cura di P. Rück, Sigmaringen 1991

Petrus Maria Caneparius, *De atramentis cujuscumque generis. Opus Sane novum Hactenus a nemine promulgatum. In sex Descriptiones digestum*, Venezia 1619

M. Picollo, M. Bacci, A. Casini, F. Lotti, S. Porcinai, B. Radicati, L. Stefani, *Fiber optics reflectance spectroscopy: a non-destructive technique for the analysis of works of art*, in *Optical sensors and microsystems: new concepts, materials, technologies*, a cura di S. Martellucci, A.N. Chester, A.G. Mignani, New York 2000, pp. 259-267

Pinacoteca Ambrosiana, I, Dipinti dal Medioevo alla metà del Cinquecento, Milano 2005

Pinacoteca di Brera. Scuole lombarda e piemontese 1300-1535, a cura di F. Zeri, Milano 1988

M. Plossi Zappalà, *Gli inchiostri da manoscritto: composizione, alterazioni, conservazione,* in *Libri e documenti. Le scienze per la conservazione e il restauro*, a cura di M. Plossi, A. Zappalà, Gorizia e Mariano del Friuli 2007, pp. 375-392

G. Poldi, *Analisi riflettografica di alcuni dipinti della Collezione Mattioli*, in *La Collezione Mattioli. Capolavori dell'avanguardia italiana*, a cura di F. Fergonzi, Milano 2003, pp. 409-428

G. Poldi, *Analisi scientifiche su tappeti e altri tessili: note introduttive e prospettive di ricerca*, in *Crivelli e l'arte tessile*, a cura di M. Tabibnia, T. Marchesi, E. Piccoli, Milano 2010, pp. 155-179

G. Poldi, *Coloranti in tappeti cinesi. Il ruolo della spettrometria in riflettanza*, in *Intrecci cinesi. Antica arte tessile, XV-XIX secolo*, progetto a cura di M. Tabibnia, T. Marchesi, catalogo della mostra (Milano, Galleria Moshe Tabibnia, 12 ottobre – 10 dicembre 2011), Milano 2011, pp. 82-99

G. Poldi, *Dalle opere in mostra alla tecnica di Giorgione. Nuove analisi e confronti*, in *Giorgione*, a cura di E. M. Dal Pozzolo, L. Puppi, catalogo della mostra (Castelfranco Veneto, Museo Casa Giorgione, 12 dicembre 2009-10 aprile 2010), Milano 2009, pp. 241-258

G. Poldi, *Di lapis, di vetro, di lacche e di gialli. Sulla tecnica pittorica di Lorenzo Lotto*, in *Lorenzo Lotto*, a cura di G.C.F. Villa, catalogo della mostra (Roma, Scuderie del Quirinale, 2 marzo-12 giugno 2011), Cinisello Balsamo 2011, pp. 280-291

G. Poldi, *Gestire la forma. Metodi esecutivi del Tiziano estremo attraverso le analisi scientifiche*, in *Tiziano. Ultimo atto*, a cura di L. Puppi, catalogo della mostra (Belluno, Palazzo Crepadona, Pieve di Cadore, Palazzo della Magnifica Comunità, 15 settembre 2007 – 6 gennaio 2008), Milano 2007, pp. 201-220

G. Poldi, *La tavolozza di Tiepolo nei bozzetti del Museo Poldi Pezzoli. Note analitiche*, in *Giambattista Tiepolo. Il restauro della pala di Rovetta. Storia conservativa, diagnostica e studi sulla tecnica pittorica*, a cura di A. Pacia, Firenze 2011, pp. 57-61

G. Poldi, *La tecnica pittorica di Bramantino nelle tavole dell'Ambrosiana. Analisi scientifiche non invasive, confronti, ipotesi*, in *Le Adorazioni del Bramantino. Arte, Mistero e Fede nella Milano del Quattrocento*, a cura di G. Morale, catalogo della mostra (Milano, Pinacoteca Ambrosiana, 6 dicembre 2005-8 febbraio 2006), Milano 2005, pp. 123-139

G. Poldi, *L'arancio e altri gialli. Spigolature sui pigmenti di Cima a fronte di trentuno opere esaminate*, in *Cima da Conegliano. Analisi e restauri. Una giornata di studi*, a cura di A.M. Spiazzi, G.C.F. Villa, atti del convegno (Conegliano, ex convento di San Francesco, 6 maggio 2010), Cinisello Balsamo 2011, pp. 43-55

G. Poldi, *Materials and Technique of 'The Madonna and Child with Saint Catherine of Alexandria': Noninvasive Scientific Examinations*, in *Il pane degli angeli - Offering of the Angels. Paintings and Tapestries from the Uffizi Gallery*, a cura di A.

Natali, catalogo della mostra (Fort Lauderdale, Museum of Art, 19 novembre 2011 – 8 aprile 2012, e altre sedi), Firenze 2011, pp. 158-165

G. Poldi, *Messa a punto di un metodo non invasivo applicabile* in situ *per riconoscere i pigmenti e la loro successione nello strato pittorico*, tesi di dottorato, Università degli Studi di Firenze, a.a. 2005-2006

G. Poldi, *Note quasi sparse sul colore e la tecnica di Giambellino. Nuovi studi analitici*, in G. Poldi, G. C. F. Villa, *Indagando Bellini*, Milano 2009, pp. 161-223

G. Poldi, *Note tecniche e analitiche sull'Ultima Cena della collezione d'Alba a Madrid*, "Studi Tizianeschi", 5, 2007 (ma 2008), pp. 151-165

G. Poldi, *Ricostruire la tavolozza di Pellizza da Volpedo mediante spettrometria in riflettanza*, in *Il colore dei Divisionisti. Tecnica e teoria, analisi e prospettive di ricerca, Atti del convegno internazionale di studi*, a cura di A. Scotti Tosini, atti del convegno (Tortona e Volpedo, 30 settembre-1 ottobre 2005), Volpedo 2007, pp. 113-128

G. Poldi, *Tra zinco e terra verde: novità veronesi alla luce delle analisi scientifiche*, in *Tra visibile e invisibile. Storia, Conservazione e Diagnostica. Otto dipinti del museo Canonicale di Verona*, a cura di E. Dal Pozzolo, G. Poldi, Vicenza 2007, pp. 19-28

G. Poldi, L. Bonizzoni, *Di mescole e di strati. Precisazioni sui pigmenti della pala di San Zeno di Mantegna secondo le analisi integrate ED-XRF e vis-RS*, in *La Pala di San Zeno, la Pala Trivulzio. Conoscenza, conservazione, monitoraggio,* , a cura di F. Pesci, L. Toniolo, atti della giornata di studi (Verona, Palazzo della Gran Guardia, 5 dicembre 2006), Venezia 2008, pp. 104-119

G. Poldi, L. Bonizzoni, N. Ludwig, M. Milazzo, *Stratigrafie senza prelievi mediante XRF e spettrometria in riflettanza*, in *Atti del III Congresso Nazionale di Archeometria*, atti del convegno (Bressanone, febbraio 2004), Bologna 2005, pp. 289-302

G. Poldi, G.C.F. Villa, *Dalla conservazione alla storia dell'arte. Riflettografia e analisi non invasive per lo studio dei dipinti*, Pisa 2006

G. Poldi, G.C.F. Villa, *Il morello e il segno. Spigolature per un atlante iconografico*, in *Cosmè Tura e Francesco del Cossa. L'arte a Ferrara nell'età di Borso d'Este*, a cura di M. Natale, catalogo della mostra (Ferrara, Palazzo dei Diamanti e Palazzo Schifanoia, 23 settembre 2007-6 gennaio 2008), Ferrara 2007, pp. 159-179.

G. Poldi, G.C.F. Villa, *Schede scientifiche* e *Appendice iconografica*, in *Pinacoteca Civica di Vicenza. Dipinti dal XIV al XVI secolo*, a cura di M.E. Avagnina, M. Binotto e G.C.F. Villa, Cinisello Balsamo 2003, pp. 501-579

A. Pozzo, *Breve instruzione per dipingere a fresco*, in *Perspectiva Pictorum et Architectorum Andreae Putei e Societate Jesu. Pars prima-secunda, in qua docetur modus expeditissimus delineandi optice omnia quae pertinent ad Architecturam*, Roma 1693-1702

A. Raimondi, *Indagine non distruttiva mediante techiche spettroscopiche di inchiostri storici per lo studio di manoscritti antichi*, tesi di laurea, Università degli Studi di Milano, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, a.a. 2006-2007

E. Ravaud, *Radiographie par électrons secondaire et radiographie X à basse tension. Deux techniques méconnues pour l'étude des papiers*, "Technè", 22, 2005, pp. 9-15

I. Reiche, M. Radtke, A. Berger, W. Görner, S. Merchel, H. Riesemeier, H. Bevers, *Spatially resolved synchrotron radiation induced X-ray fluorescence analyses of rare Rembrandt silverpoint drawings*, "Applied Physics A: Materials Science & Processing", 83 (2), 2006, pp. 169-173

C. Remazeilles, V. Quillet, J. Bernard, *FTIR techniques applied to iron gall inked damaged paper*, in *15th World Conference on Non-Destructive Testing*, Rome 2000

Restituzioni 2006. Tesori d'arte restaurati, catalogo della mostra (Vicenza, Galleria di Palazzo Montanari, 23 marzo-11 giugno 2006), Treviso 2006

Restituzioni 2011. Tesori d'arte restaurati, a cura di C. Bertelli, catalogo della mostra (Firenze, Palazzo Pitti, 22 marzo – 5 giugno 2011; Vicenza, Gallerie di Palazzo Leoni Montanari, 17 giugno – 11 settembre 2011), Venezia 2011

L. Rico, *Pigmenti del XVI secolo tra Venezia e la Spagna. Tiziano, l'Escorial e il commercio con Venezia*, "Kermes", 37, 2000, pp. 58-71

G. Romano, *Rinascimento in Lombardia. Foppa, Zenale, Leonardo, Bramantino*, Milano 2011

G. Rondelet, *Trattato teorico e pratico dell'arte di edificare di Giovanni Rondelet. Prima traduzione italiana sulla sesta edizione originale, con note e giunte importantissime per cura di Basilio Soresina*, Mantova 1831

E. Rostagno, *Della riproduzione de' palinsesti e d'un nuovo sistema italiano ad essa applicato*, "Rivista delle Biblioteche e degli Archivi", 26 (1-4), 1915, pp. 58-67

A. Roy, B. Berrie, *A new lead-based yellow in the seventeenth century*, in *Painting Techniques: History, Materials and Studio Practice*, a cura di A. Roy, P. Smith, atti del 17° congresso internazionale dell'IIC (Dublino, 7-11 settembre 1998), Londra 1998, pp. 160-165

D. Ruggiero, *Gli inchiostri antichi per scrivere*, in *Chimica e biologia applicate alla conservazione degli archivi*, "Pubblicazioni degli Archivi di Stato. Saggi", 74, Roma 2002, pp. 109-139

Santa Maria dei Servi tra Medioevo e Rinascimento. Arte superstite di una chiesa scomparsa nel cuore di Milano, a cura di E.M. Ronchi, catalogo della mostra (Milano, basilica di San Carlo al Corso, Rotonda della Basilica, 9-30 giugno 1997), Milano 1997

D. Saunders, R. Billinge, J. Cupitt, N. Atkinson, H. Liang, *A new camera for high-resolution infrared imaging of works of art*, "Studies in Conservation", 51, 2006, pp. 277-290

C. Seccaroni, *Giallorino: Storia dei pigmenti gialli di natura sintetica. Dal "vetrio giallo per patre nostro e ambre" al "giallo di Napoli"*, Roma 2006

C. Seccaroni, P. Moioli, *Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Firenze 2002

J. Shell, *Bernardino Butinone. La vita*, in *I pittori bergamaschi. Il Quattrocento,* Bergamo 1994, II, pp. 161-169

Ž. Šmit, K. Janssens, K. Proost, I. Langus, *Confocal μ-XRF depth analysis of paint layers*, in "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", 219-220, 2004, pp. 35-40

C. Sorte, *Osservazioni nella pittura di M. Christoforo Sorte al Magnifico et Eccellente Dottore et Cavaliere il Signor Bartolomeo Vitali, con privilegio. In Venetia, appresso Girolamo Zenaro, MDLXXX* (in *Trattati d'arte del Cinquecento*, a cura di Paola Barocchi, I, Bari 1960, pp. 271-301, 526-39)

Special Millenium Issue on Cultural Heritage, "X-Ray Spectrometry", 29, 2000

Specilegium palimpsestorum, arte photographica paratum per S. Benedicti monachos archiabbatiae Beuronensis, I: Codex Sangallensis 193, continens fragmenta plurium prophetarum secundum translationem s. Hieronymi, Beuron–Leipzig 1913

P. Spezzani, *Riflettoscopia e indagini non distruttive. Pittura e grafica*, Milano 1992

M. Spring, *Perugino's painting materials: analysis and context within sixteenth-century easel painting*, in *The painting technique of Pietro Vannucci called 'Il Perugino'*, a cura di B.G. Brunetti, C. Seccaroni, A. Sgamellotti, atti del convegno (Perugia, Galleria Nazionale dell'Umbria, 14-15 aprile 2003), Firenze 2004, pp. 21-28

A. Stijnman, *Historical Iron-gall Ink Recipes. Art Technological Source Research for InkCor*, "Papier Restaurierung", 5 (3), 2004, pp. 14-17

A. Stucchi, *Nuovo trattato teorico-pratico di corrispondenza mercantile ad uso della gioventù che applicasi agli studi commerciali ed industriali*, Milano 1850

G. Tagliaferro, B. Aikema (con M. Mancini e A.J. Martin), *Le botteghe di Tiziano*, Firenze 2009

M.T. Tanasi, *La pergamena*, in *Chimica e biologia applicate alla conservazione degli archivi*, "Pubblicazioni degli Archivi di Stato. Saggi", 74, Roma 2002, pp. 57-88

M.T. Tanasi, *Il deterioramento di natura chimica della pergamena*, in *Chimica e biologia applicate alla conservazione degli archivi*, "Pubblicazioni degli Archivi di Stato. Saggi", 74, Roma 2002, pp. 321-330

V. Tátrai, *Una novità tizianesca in Ungheria*, "Arte Cristiana", XCIV (832), 2006, pp. 33-40

The Iron Gall Ink Meeting Postprints, a cura di A. Jean, E. Brown, atti del convegno (Newcastle, University of Northumbria, 4-5 settembre 2000), Newcastle upon Tyne 2001

S. Timpanaro, *Angelo Mai*, "Atene e Roma", n.s. 4, 1956 (riedito in: S. Timpanaro, *Aspetti e figure della cultura ottocentesca*, Pisa 1980, pp. 225-271)

Y. Tomita, *Analysing Bach's ink: Through a glass darkly*, "The Musical Times", 1998, pp. 37-42

M.B. Toth, *Integrating Technologies and Work Processes for Effective Digital Imaging*, in *Εἰκονοποιία. Symposium on Digital Imaging of Ancient Textual Heritage: Technological Challenges and Solutions*, a cura di M. Holappa, atti del convegno (Helsinki, 28–29 ottobre 2010), Helsinki 2010, pp. 198-210

K.M. Towe, *The Vinland Map: Still a Forgery*, "Accounts of Chemical Research", 23, 1990, pp. 84-87

G. Wagner, *Fotografia con l'infrarosso*, Roma 1977

E. Walmsley, C. Metzger, J.K. Delaney, C. Fletcher, *Improved visualization of underdrawings with solid state detectors operating in the infrared*, in "Studies in Conservation", 39, 1994, pp. 217-231;

J.R.J. van Asperen de Boer, *Infrared Reflectography. A contribution to the examination of earlier European paintings*, tesi di dottorato, Università di Amsterdam, 1970

J.R.J. van Asperen de Boer, *Reflectography of paintings using an infra-red vidicon television system*, "Studies in Conservation", 14, 1969, pp. 96-118

R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry. Methods and Techniques*, New York-Basel-Hong Kong 1993

G. Vasari, *Le Vite de' più eccellenti pittori, scultori e architettori nelle redazioni del 1550 e del 1568*, a cura di P. Barocchi, R. Bettarini, *Testo*, IV, Firenze 1976

G. Verri, S. Tanimoto, C. Higgitt, *Inks and washes*, in *Italian Renaissance Drawings. Technical Examination*, cit., pp. 57-75

Vincenzo Foppa. Tecniche d'esecuzione, indagini e restauri, a cura di M. Capella, I. Gianfranceschi, E. Lucchesi Ragni, atti del Seminario internazionale di Studi (Brescia, 26-27 ottobre 2001), Milano 2002

S. Volpin, *I materiali e la tecnica pittorica di Tiepolo giovane alla luce delle indagini chimico-stratigrafiche*, in *Tiepolo, la Crocifissione di Burano. Un capolavoro restaurato*, a cura di G. Manieri Elia, A. Mariuz, G. Nepi Scirè, Venezia 2003, pp. 82-85

S. Volpin, *Indagini tecnico scientifiche sugli affreschi del soffitto della Chiesa degli Scalzi*, in *Il soffitto degli Scalzi di Giambattista Tiepolo*, "Quaderni della Soprintendenza per i beni artistici e storici di Venezia", 21, 1997, pp. 140-145

G. von Hevesy, *Chemical Analysis by X Rays and Applications*, New York 1932

P. Zampetti, *Introduzione*, in *Lorenzo Lotto. Il "Libro di spese diverse",* Firenze 1969, p. LV

Zenale e Leonardo. Tradizione e rinnovamento della pittura lombarda, catalogo della mostra (Milano, Museo Poldi Pezzoli, 4 dicembre 1982-28 febbraio 1983), Milano 1982

M. Zerdun Bat-Yehouda, *La fabrication des encres noires d'apres les textes*, "Codicologica", 1983, 19, V, pp. 52-58

M. Zerdoun Bat-Yehouda, *Les encres noires au moyen age (jusqu'en 1600)*, Paris 2003 (1^ ed. 1983)

SITOGRAFIA

http://fors.ifac.cnr.it/

http://ink-corrosion.org/

http://livingstone.library.ucla.edu/bambarre/imagingletter.htm

http://musis.forth-photonics.com

http://www.archimedespalimpsest.org

http://www.bml.firenze.sbn.it/rinascimentovirtuale/

http://www.conservation-wiki.com/index.php?title=BP_Chapter_18_-_Parchment

http://www.fotoscientificarecord.com

http://www.opusinstruments.com

http://palin.iccu.sbn.it;

http://www.rinascimentovirtuale.eu

finito il 31 gennaio 2012, San Giovanni Bosco