

**Valjala Church – Tallinn
Indagini sui dipinti murali**

**Analisi di laboratorio su tre campioni finalizzate
alla preliminare caratterizzazione degli intonaci, degli strati preparatori e della
pellicola pittorica**

Committente: Fie Merike Kallas, *Silla, 5– 11616 Tallinn-ESTONIA*

Analisi: Artelab s.r.l., *Via F. Nansen, 102 – 00154 Roma*

Data: maggio 2008

Indice

1. Materiali e metodi	P 3
------------------------------------	------------

2. Schede analitiche dei campioni

Campione n. 01	P 5
----------------------	-----

Location: choir – north wall (apostle painting).

Sampling area: dark gray colour layer near left upper arm of the angel between 1st and 2nd niche from the right.

Campione n. 02	P 10
----------------------	------

Location: choir – north wall (apostle painting);

Sampling area: blu line above the decorative frieze; i.e. above 3rd niche from right near baroque layer fragment;

Campione n. 04	P 14
----------------------	------

Location: choir – north wall (apostle painting);

Sampling area: 1st niche from left – lower part of the apostle figure in an area of particularly well preserved painting surface;

Ns. rif. Z-28

Fie Merike Kallas

Silla, 5

11616 – Tallinn

Estonia

Oggetto. Valjala Church – Tallinn. Indagini sui dipinti murali. Analisi di laboratorio su tre campioni finalizzate alla preliminare caratterizzazione degli intonaci, degli strati preparatori e della pellicola pittorica.

- I campioni sono stati forniti dal committente -

1. Materiali e metodi

I tre campioni consegnati in laboratorio sono stati preventivamente esaminati allo stereo-microscopio e, in seguito, preparati per le indagini di approfondimento. In particolare: analisi microstratigrafiche, corredate di test microchimici, eseguiti direttamente su sezione (campioni contrassegnati dalle sigle 01 e 04) ed analisi ottico mineralogiche e microchimiche, finalizzate all'identificazione dei pigmenti presenti negli strati pittorici (scaglie del campione n. 02).

I principali obiettivi delle analisi sono i seguenti:

- studiare la successione degli strati compresi nei prelievi;
- caratterizzare in via preliminare gli intonaci e definire la composizione di massima dei vari strati (si veda oltre);
- studiare la tecnica esecutiva dei dipinti.

I metodi di analisi impiegati forniscono indicazioni sulla natura dei pigmenti e dei leganti. Per l'identificazione certa di alcuni pigmenti è necessario ricorrere ad indagini di approfondimento quali, ad es., le microanalisi elementali al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) corredato di microsonda (sistema EDS o WDS). Analogamente, per verificare l'impiego di leganti organici, specie se molto alterati, è necessario utilizzare tecniche strumentali come la spettrofotometria FT-IR, l'HPLC, ecc.

In relazione all'esiguità ed all'importanza dei prelievi si è scelto di non eseguire analisi di approfondimento che comportassero la perdita o l'inquinamento del campione (ad es. la spettrofotometria infrarossa in riflettanza diffusa con pasticca di KBR). Si è preferito infatti lasciare integro qualche piccolo frammento di pellicola pittorica, compreso nei campioni, in modo da avere la possibilità di sottoporlo in seguito ad analisi specifiche non distruttive (SEM – EDS, micro-Raman).

Le indagini oggetto del presente lavoro sono state eseguite secondo le raccomandazioni contenute nei documenti UNI – Normal e le indicazioni dettate da pubblicazioni scientifiche edite da istituti nazionali e internazionali che operano nel campo della conservazione dei beni culturali: ICR, ICCROM, ICOM, ecc.

I risultati delle analisi sono esposti in apposite schede, comprensive di documentazione fotografica, nelle quali si descrivono sinteticamente tutti i dati acquisiti, nei limiti imposti dal tipo di analisi eseguite.

Infine, si precisa che i colori risultanti dalle microfotografie possono differire da quelli che si percepiscono con l'osservazione visiva delle superfici dipinte; infatti, a scala microscopica si apprezzano le diverse colorazioni delle varie componenti (pigmenti, carica, legante) che nel loro insieme (ad una scala macroscopica) conferiscono il colore globale a ciascuno strato.

Roma 27/05/08

Geol. Domenico Poggi

Campione n. 01

Descrizione fornita dal committente

Location: choir – north wall (apostle painting);

Sampling area: dark gray colour layer near left upper arm of the angel between 1st and 2nd niche from the right;

Hypothesis: the colour might be one of the few residues of a secco finishing of the painting;

Date of sampling: 12 august 2005;

Operators: K. Merilain; W. Schmid;

Description of sample: on fragment, which includes also plaster surface + particles of gray paint.

Tipo di prelievo

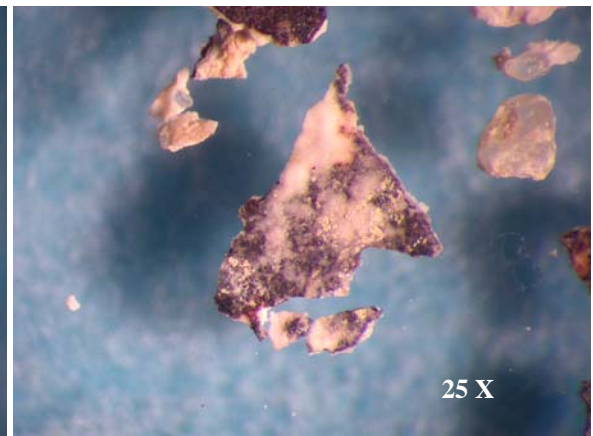
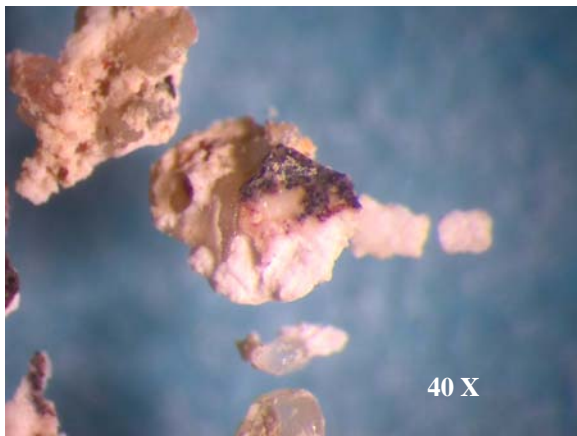
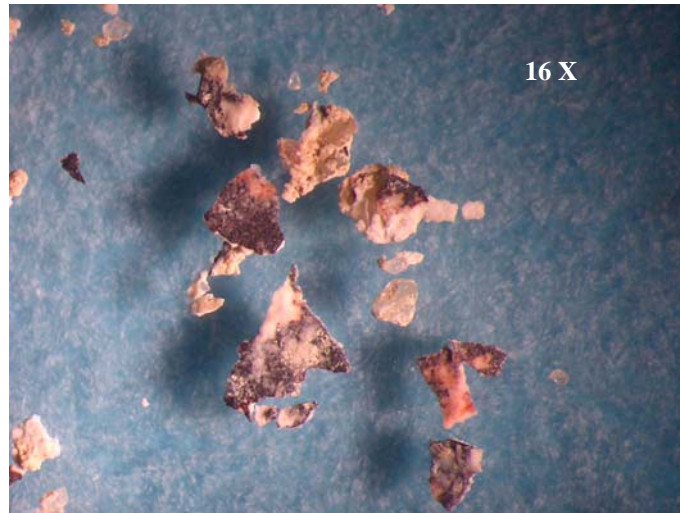
Il campione ha compreso alcune minute scagliette di dimensioni variabili da millimetriche a sub-millimetriche comprendenti: lembi di intonaco e degli eventuali strati preparatori; residui della pellicola pittorica di colore grigio violaceo; tracce di una stesura biancastra.

Indagini eseguite

Esame preliminare allo stereo-microscopio mirato ad una prima caratterizzazione del prelievo ed all'ulteriore selezione del campione per analisi di approfondimento.

Analisi microstratigrafica su sezione lucida, corredata di test microchimici, finalizzata alla ricostruzione della successione stratigrafica, alla preliminare caratterizzazione dell'intonaco e delle varie stesure, alla descrizione dei relativi rapporti stratigrafici ed allo studio della tecnica esecutiva.

Esame preliminare mediante stereo-microscopio

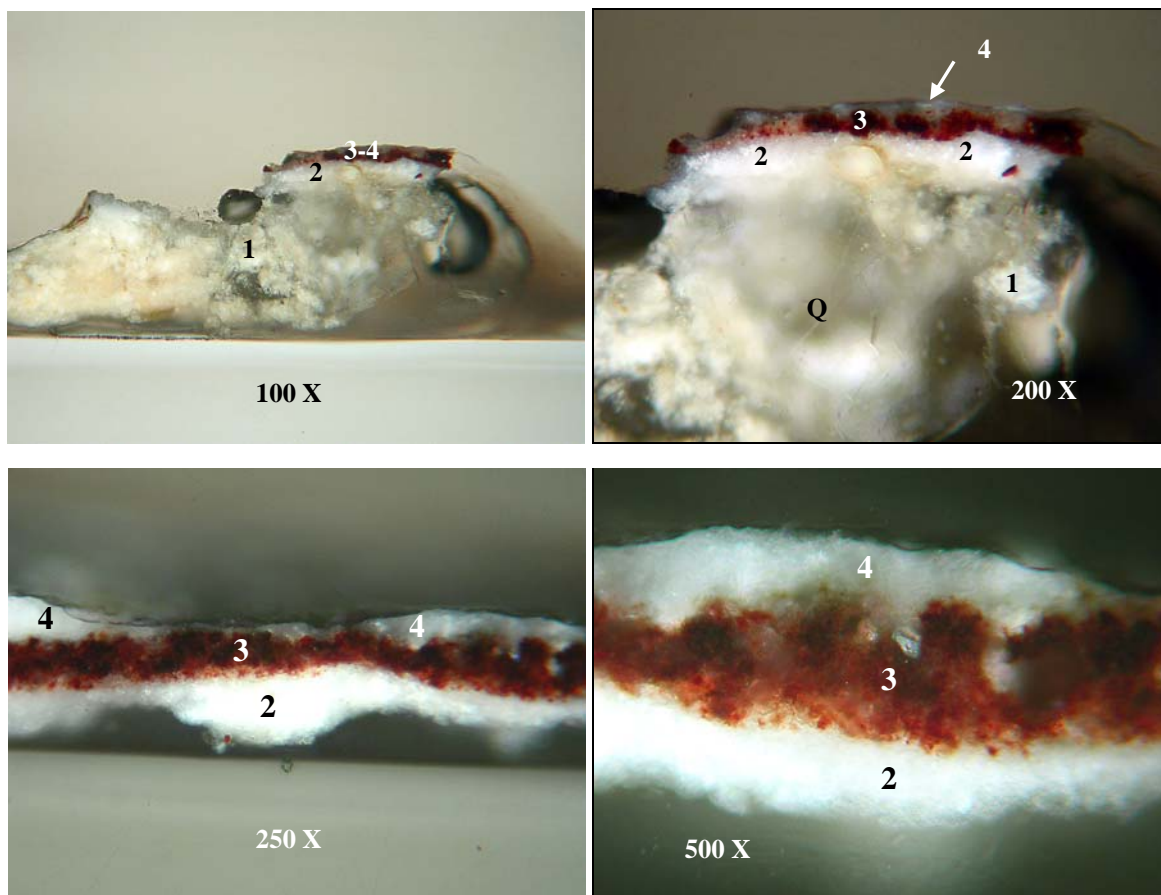


Stereo-microscopio, luce riflessa. I numeri sulle immagini si riferiscono all'ingrandimento sotto il quale sono state riprese al microscopio; differiscono tuttavia, lievemente, dall'ingrandimento reale delle 'foto'.

L'immagine in alto, ripresa ad ingrandimento relativamente piccolo, rappresenta tutte le scaglie comprese nel prelievo. Le due immagini in basso, maggiormente ingrandite, evidenziano le caratteristiche superficiali di due delle scaglie prelevate. Evidente la colorazione scura tendente al grigio violaceo della stesura pittorica ed i lembi dello strato biancastro ad essa sovrapposto.

La sezione lucida utilizzata per lo studio microstratigrafico (vedi nelle pagine successive) è stata allestita con tre delle scagliette visibili nelle immagini.

Analisi microstratigrafica su sezione lucida, corredata di test microchimici
Scheda analitica redatta in conformità delle indicazioni contenute nel Doc Normal 12/83.



Sezione lucida, luce riflessa. I numeri sulle immagini si riferiscono all'ingrandimento sotto il quale sono state riprese al microscopio; differiscono tuttavia, lievemente, dall'ingrandimento reale delle 'foto'.

Le due immagini in alto, riprese ad ingrandimento relativamente piccolo, documentano l'intera successione delle stesure comprese nel campione. Quella sulla sinistra illustra la struttura dell'intonaco (n. 1), realizzato con calce ed un aggregato sabbioso di natura silicea. Sopra l'intonaco, alquanto frammentario, uno strato di colore bianco a base di calce (n. 2), applicato come preparazione e la stesura pittorica di colore rosso – violaceo (n. 3). Chiude la sequenza un esile e discontinuo strato di colore bianco (n. 4) a base di calce (molto probabilmente residui di scialbi applicati nel corso di interventi di manutenzione).

L'immagine in alto a destra e, soprattutto, quelle in basso evidenziano alcuni particolari della sezione che descrivono meglio la stesura pittorica a base di un pigmento di piombo, attualmente inscurito per alterazione, e gli strati contigui.

La lettera Q nell'immagine in alto a destra, indica un granulo di quarzo dell'aggregato.

Nelle pagine seguenti si riporta la descrizione dettagliata di tutte le stesure.

1) Lembi di intonaco a base di calce e sabbia di natura silicea ⁽¹⁾

Spessore: massimo 0.37 mm.

Granulometria. Il granulo più 'grossolano' presente all'interno dell'impasto ha una dimensione massima di 0.35 mm.

Caratteristiche dell'impasto

Il frammento è troppo esiguo per poter procedere ad una descrizione statisticamente valida della struttura fisica della malta. Tuttavia, anche in relazione a quanto osservato nel campione 04 prelevato in una zona vicina a quello in esame, si può affermare che l'intonaco è stato confezionato con una miscela di calce e sabbia di natura silicea. Dal punto di vista tecnologico la malta può quindi essere classificata tra quelle aeree.

- Tipo di contatto fra gli strati: netto con modesta adesione.

2) Strato di colore bianco a base di calce applicato come preparazione

Spessore: variabile da 0.03 a circa 0.12 mm.

Lo strato è stato applicato al fine di regolarizzare la superficie dell'intonaco sottostante mediante lisciatura e pressatura con opportuno strumento.

- Tipo di contatto fra gli strati: netto con buona adesione.

3) Stesura pittorica, microscopicamente di colore rosso – violaceo, a base di un pigmento di piombo inscurito per alterazione

Spessore: variabile da 0.02 a 0.05 mm.

Mentre in sito la colorazione della superficie dipinta presenta colore grigio scuro, a scala microscopica la stesura pittorica mostra colorazione rosso - violacea. Questa colorazione è prodotta dalla presenza di minute particelle di dimensioni micrometriche, spesso riunite in masserelle di dimensioni appena più grossolane, che risultano diffuse e molto ben compenstrate con la massa fondamentale dello strato. Non si riesce infatti a distinguere i granuli di pigmento dal legante.

Le particelle di pigmento, caratterizzate da diverse tonalità sui valori del rosso scuro (rosso violaceo, 'rosso vino', ecc.), mostrano rilievo elevato, aspetto variabile da lievemente traslucido a semi opaco e forma globulare.

I test microchimici per l'identificazione degli ioni carbonato e piombo hanno fornito entrambi esito positivo, indicando empiricamente che lo strato contiene una alta quantità di piombo ed un tenore molto inferiore di 'carbonati'.

Le caratteristiche ottico – morfologiche osservate ed i risultati dei test microchimici indicano che lo strato pittorico è stato realizzato impiegando un pigmento a base di piombo attualmente inscurito per alterazione. Potrebbe trattarsi anche di una miscela di pigmenti, ad es. bianco di piombo e minio - litargirio eventualmente mescolati anche a poco vermiglione.

La forte alterazione dei pigmenti di piombo ha prodotto lo scurimento della stesura per probabile trasformazione di una parte del piombo contenuto in platnerite (PbO₂), ossido di colore nerastro.

(Segue)

¹ Gli strati vengono descritti a partire da quello inferiore.

Anche se in piccolissima percentuale questo ossido porta al forte inscurimento della pellicola pittorica.

La presenza dei 'carbonati' potrebbe essere interpretata sia ipotizzando l'aggiunta, all'interno dello strato pittorico, di una carica o di un pigmento a base di carbonato di calcio (bianco S. Giovanni) sia ipotizzando l'impiego di un legante di calce.

Per uno studio completo dello strato pittorico, mirato anche ad una conferma delle ipotesi formulate, oltre che alla possibile identificazione di altri pigmenti presenti nello strato pittorico, sarebbe opportuno studiare la sezione al Microscopio Elettronico a Scansione corredata di microsonda ai raggi x (EDS o WDS) per analisi elementali.

- Tipo di contatto fra gli strati: netto con buona adesione.

4) Lembi di uno strato di colore bianco a base di calce

Spessore: raggiunge al massimo 0.06 mm.

Possibile residui di scialbi applicati durante interventi di manutenzione.

Campione n. 02

Descrizione fornita dal committente

Location: choir – north wall (apostle painting);

Sampling area: blu line above the decorative frieze; i.e. above 3rd niche from right near baroque layer fragment;

Hypothesis: the pigment seems to be precious mineral (e.g. azurite), the use of which would strengthen the presumption that the painting was originally made with a rich palette and sophisticated colour combinations; this layer is almost completely lost and the linear style painting visible today may be only a very developed preparatory drawing.

Date of sampling: 12 August 2005;

Operators: K. Merilain; W. Schmid;

Description of sample: pigment powder taken from a point with particular high concentration of blue pigment in plaster depression.

Tipo di prelievo

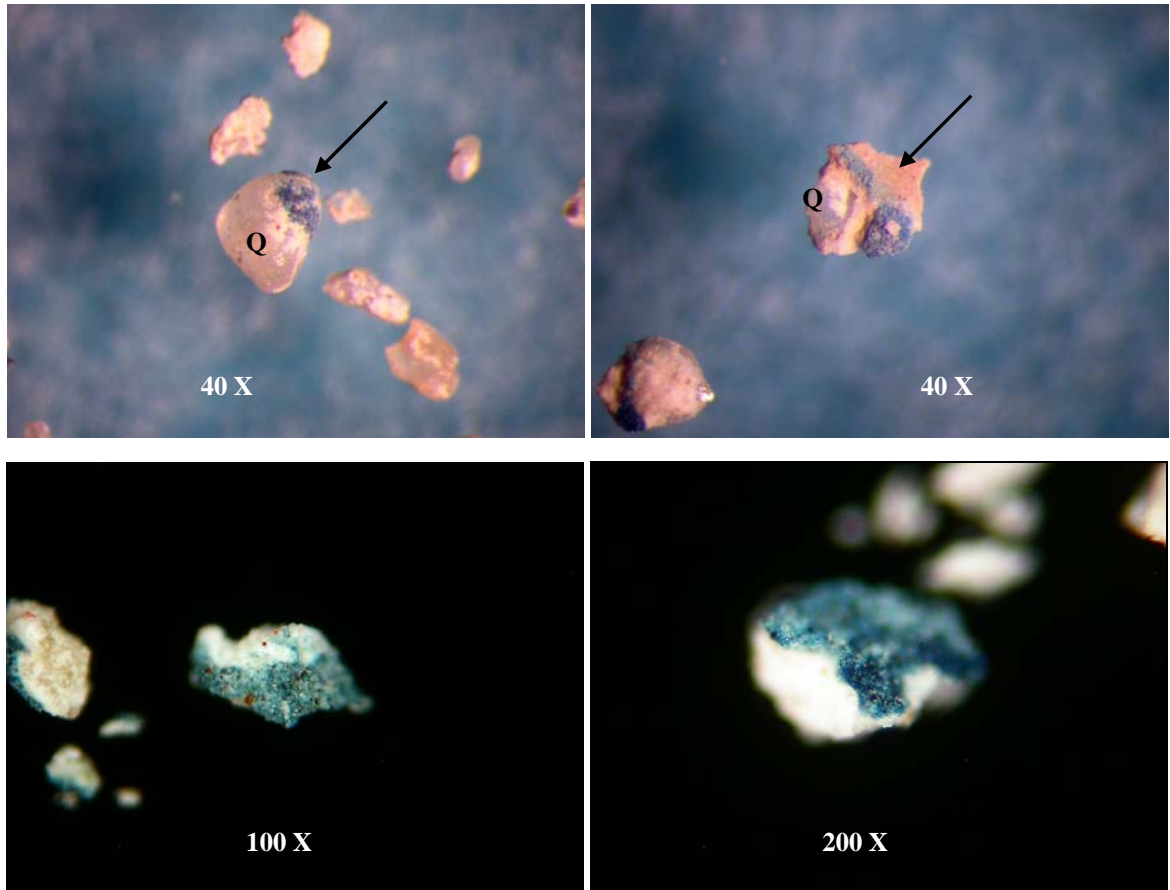
Il campione ha compreso alcune minute masserelle sub-millimetriche costituite da lembi di intonaco di calce e sabbia e da tracce di uno strato pittorico di colore blu.

Indagini eseguite

Esame preliminare allo stereo-microscopio mirato ad una prima caratterizzazione del prelievo ed all'ulteriore selezione del campione per analisi di approfondimento.

Analisi ottico – mineralogiche al microscopio ottico in luce riflessa ed al microscopio polarizzatore mirate all'identificazione del pigmento blu.

Esame preliminare mediante stereo-microscopio



Stereo-microscopio, luce riflessa. I numeri sulle immagini si riferiscono all'ingrandimento sotto il quale sono state riprese al microscopio; differiscono tuttavia, lievemente, dall'ingrandimento reale delle 'foto'.

Le immagini in alto, riprese ad ingrandimento relativamente basso, descrivono due delle masserelle di dimensioni sub-millimetriche presenti nel prelievo. In particolare, quella sulla sinistra mostra lo strato pittorico blu (freccia) posto a diretto contatto dell'intonaco di calce e sabbia (S). Le tracce della stesura pittorica sono quasi sovrapposte ad un granulo di quarzo (Q), di forma arrotondata, presente nella carica dell'intonaco.

L'immagine in alto a destra rappresenta un frammento di dimensioni lievemente più ampie di quello descritto precedentemente. Lo strato pittorico blu, presente in tracce, sembra sia stato applicato a diretto contatto della superficie dell'intonaco accuratamente lisciata e pressata. La colorazione rosea della superficie dell'intonaco (freccia) potrebbe far supporre la presenza di tracce di un disegno preparatorio o di uno strato pittorico più antico quasi del tutto 'eroso'.

Le due immagini in basso, fortemente ingrandite, illustrano altrettanti particolari della superficie della stesura pittorica. Evidente la grana finissima del pigmento caratterizzato da tonalità cromatiche variabile dall'azzurro al blu notte, in funzione dello spessore dello strato o delle particelle di colore. Dalle immagini si intuisce anche la forma sub-arrotondata spesso dai contorni non ben definiti dei granuli di pigmento.

Analisi ottico mineralogiche e microchimiche finalizzate all'identificazione dei pigmenti presenti nello strato pittorico

Lo studio di due 'vetrini' ('preparati'), opportunamente allestiti con alcune delle scagliette presenti nel campione, ha permesso di esaminare le caratteristiche ottico-mineralogiche dei principali costituenti presenti nelle scagliette stesse.

In particolare sono stati identificati i seguenti costituenti:

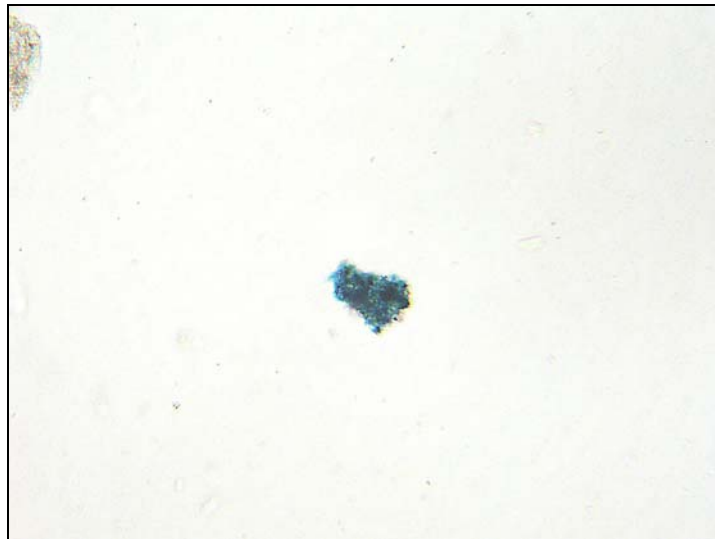
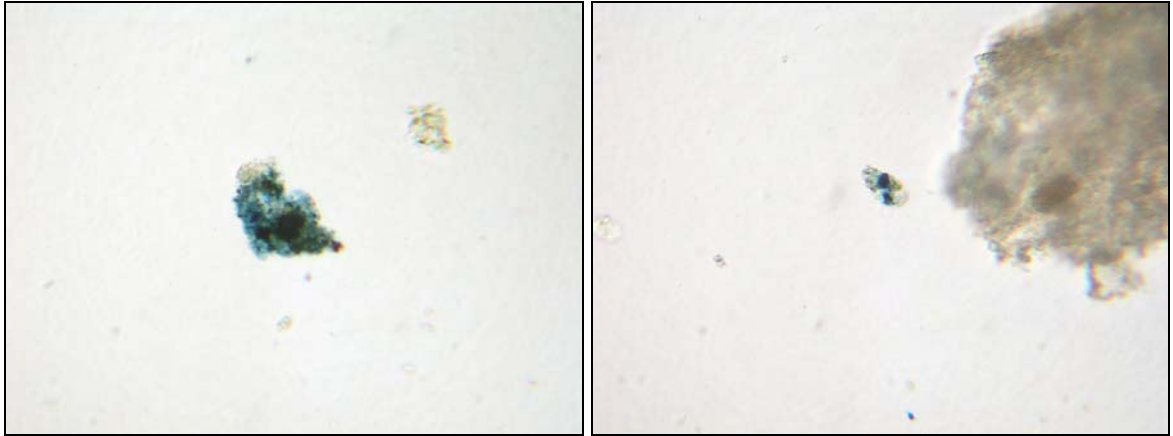
- Quarzo angoloso monocristallino a estinzione debolmente ondulata. Si tratta del maggiore costituente della sabbia impiegata come aggregato per la realizzazione dell'intonaco.
- Masserelle di calcite micritica o microspartica riferibili alla calce carbonatata dell'intonaco.
- Cristalli angolosi di feldspato potassico con lieve alterazione in sericite. Anch'essi sono attribuibili alla sabbia utilizzata nell'intonaco.
- Finissimo pigmento di colore blu presente in piccole particelle micrometriche o sub-micrometriche, aggregate quasi sempre in masserelle irregolare di alcuni micrometri di lunghezza. Presentano rilievo ed indice di rifrazione basso; risultano monorifrangenti e sembrano essere diffuse all'interno di una matrice molto fine. Le caratteristiche ottiche osservate sono simili a quelle mostrate dai coloranti a base di indigoidi (indaco).

Pigmenti che in alcuni casi possono essere confusi con l'indaco sono l'oltremare artificiale ed il blu di Prussia. Questi due pigmenti mostrano tuttavia alcune particolarità non rilevate nei preparati microscopici.

Il test microchimico con HCl 1 Normale non ha prodotto la decolorazione del pigmento. Si esclude quindi, anche dal punto di vista microchimico, che possa trattarsi di oltremare artificiale.

In relazione sia all'esiguità del prelievo sia alla sua importanza si è scelto di non eseguire analisi di approfondimento che comportassero la perdita o l'inquinamento del campione (ad es. la spettrofotometria infrarossa in riflettanza diffusa con pasticca di KBR). Si è preferito infatti lasciare integro qualche piccolo frammento di pellicola pittorica in modo da avere la possibilità di sottoporlo, in futuro, ad analisi specifiche e non distruttive (SEM – EDS, micro-Raman).

Nella pagina seguente vengono esposte alcune immagini dei 'preparati' riprese al microscopio mineralogico.



'Preparati', microscopio polarizzatore, luce trasmessa, ingrandimento pari a circa 500 X (tutte le immagini).

Le immagini al microscopio mineralogico ('polarizzatore) illustrano altrettanti particolari fortemente ingranditi dei preparati che documentano l'aspetto di alcune della masserelle blu. Evidente la grana finissima delle singole particelle blu che contribuiscono alla colorazione d'insieme delle masserelle.

Campione n. 04

Descrizione fornita dal committente

Location: choir – north wall (apostle painting);

Sampling area: 1st niche from left – lower part of the apostle figure in an area of particularly well preserved painting surface;

Date of sampling: 12 august 2005;

Operators: K. Merilain; W. Schmid;

Description of sample: fragments of the medieval painting plaster consisting of coarse plaster finished with finer plaster and painted with a very diluted lime wash; sample consists of two larger fragment (one should also contain some red colour of the painting) and fragments of crumbled plaster not suitable to prepare micro-cross-sections.

Tipo di prelievo

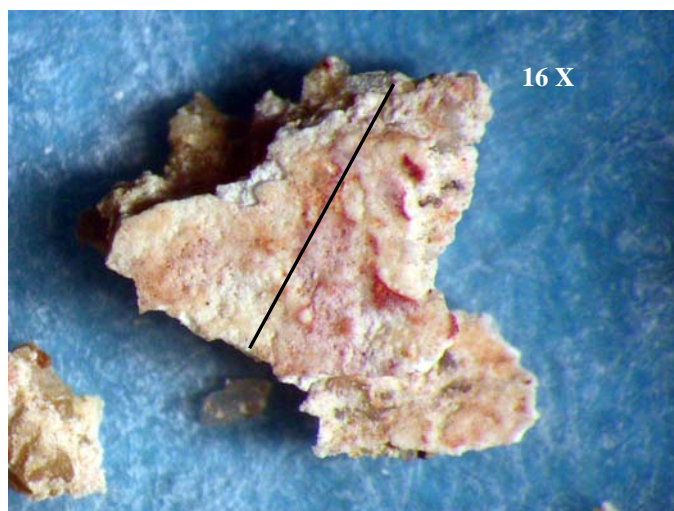
Il campione ha compreso alcune minute scaglette di dimensioni variabili da millimetriche a sub-millimetriche comprendenti: l'intonaco di supporto, uno strato preparatorio di colore bianco, residui della pellicola pittorica di colore rosso e tracce di una stesura biancastra.

Indagini eseguite

Esame preliminare allo stereo-microscopio mirato ad una prima caratterizzazione del prelievo ed all'ulteriore selezione del campione per analisi di approfondimento.

Analisi microstratigrafica su sezione lucida, corredata di test microchimici, finalizzata alla ricostruzione della successione stratigrafica, alla preliminare caratterizzazione dell'intonaco e delle varie stesure, alla descrizione dei relativi rapporti stratigrafici ed allo studio della tecnica esecutiva.

Esame preliminare mediante stereo-microscopio



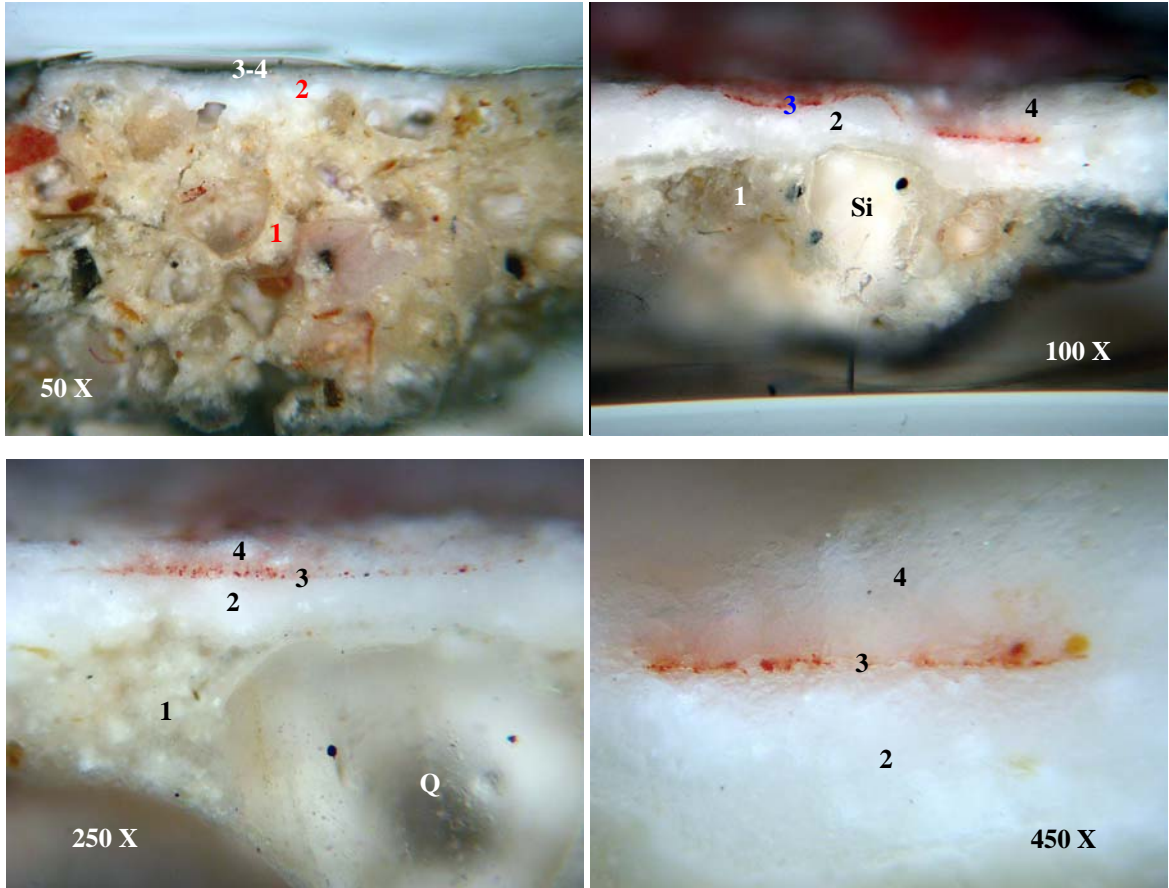
Stereo-microscopio, luce riflessa. Il numero sull'immagine si riferisce all'ingrandimento sotto il quale è stata ripresa al microscopio; differisce tuttavia, lievemente, dall'ingrandimento reale della 'foto'.

L'immagine evidenzia la scaglia più significativa presente nel campione, utilizzata per l'allestimento della sezione lucida per lo studio microstratigrafico (il segmento nero indica approssimativamente la linea di taglio della sezione).

Nella 'foto' sono ben visibili la pellicola pittorica rossa ricoperta da tracce di una stesura di colore bianco. Lo strato pittorico è preceduto da una preparazione biancastra stesa sull'intonaco. La preparazione è stata ben lisciata e pressata prima della stesura dello strato pittorico rosso.

Nelle pagine seguenti si descrivono in dettaglio i risultati ottenuti dallo studio microstratigrafico della sezione.

Analisi microstratigrafica su sezione lucida, corredata di test microchimici
Scheda analitica redatta in conformità delle indicazioni contenute nel Doc Normal 12/83.



Sezione lucida, luce riflessa. I numeri sulle immagini si riferiscono all'ingrandimento sotto il quale sono state riprese al microscopio; differiscono tuttavia, lievemente, dall'ingrandimento reale delle 'foto'.

L'immagine in alto a sinistra illustra buona parte della sezione. Al basso ingrandimento sotto il quale è stata ripresa è ben visibile la struttura dell'intonaco (n. 1) dal colore d'insieme giallino – avorio, confezionato con calce ed un aggregato sabbioso di natura silicea. Superiormente uno strato di colore bianco a base di calce (n. 2) applicato come preparazione, al fine di regolarizzare la superficie dell'intonaco sottostante. Le altre immagini, fortemente ingrandite, documentano gli strati superiori (n. ri 3 e 4) ed i loro rapporti stratigrafici. In particolare si tratta di un'esile e discontinua stesura di colore rosso a base di ematite (n. 3) e di lembi di uno strato di colore bianco a base di calce (n. 4). Quest'ultimo è riferibile a residui di scialbi applicati durante interventi di manutenzione.

Lo strato n. 3, probabilmente steso sulla preparazione ancora umida, potrebbe essere stato applicato con funzione di disegno preparatorio.

La lettera Q e la sigla Si indicano rispettivamente un granulo di quarzo ed un elemento di natura silicatica facenti parte dell'aggregato della malta.

Nelle pagine seguenti si riporta dettagliatamente la descrizione di ciascuna stesura.

1) Intonaco di colore giallino – avorio a base di calce ed un aggregato sabbioso di natura silicea

Spessore: variabile tra 1.25 e 1.37 mm.

Granulometria: variabile tra quella equivalente alla sabbia molto fine (0.1 mm) a quella che caratterizza la sabbia medio – grossolana (0.55 mm).

Grado di uniformità dimensionale (classazione): da moderato a buono.

Stima del rapporto volumetrico tra il legante e l'aggregato: 1:3.

Stima della porosità totale: 30 – 35% dovuta essenzialmente a fessure prodotte dal processo di essiccamento della calce.

Caratteristiche dell'impasto

Malta aerea confezionata con calce (grassello) e sabbia silicea composta prevalentemente di quarzo, feldspati e mica scura. I granuli dei minerali sialici sono talora interessati da ossidi di ferro più o meno idrato, finemente dispersi al loro interno.

- Tipo di contatto fra gli strati: netto, lievemente scabro con buona adesione.

2) Strato di colore bianco a base di calce applicato come preparazione

Spessore: variabile da 0.05 a 0.15 mm.

Lo strato è stato steso al fine di regolarizzare la superficie dell'intonaco sottostante mediante lisciatura e pressatura con opportuno strumento.

- Tipo di contatto fra gli strati: netto con buona adesione.

3) Esile e discontinua stesura di colore rosso a base di ematite

Spessore: generalmente inferiore a 0.01 mm.

Probabilmente applicata sulla preparazione ancora umida potrebbe avere la funzione di disegno preparatorio.

- Tipo di contatto fra gli strati: da netto a poco definito con buona adesione.

4) Lembi di uno strato di colore bianco a base di calce

Spessore: raggiunge al massimo 0.09 mm.

Possibile residuo di scialbo applicato durante un intervento di manutenzione.