



ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

CENTRO LINCEO DI RICERCA SUI BENI CULTURALI
VILLA FARNESINA

CERIF
QUADERNI DI RICERCA 2017-2024

In collaborazione con Bardi Edizioni

In copertina: Rielaborazione di un dettaglio del *Trionfo di Galatea* (Raffaello, 1512) come composizione di analisi per immagine. In senso orario: immagine in luce visibile; immagine VIL (Visible-induced Luminescence) che evidenzia la distribuzione di Blu Egizio; immagine di fluorescenza a raggi X (MA-XRF) con evidenziati gli elementi più abbondanti sulla superficie (Blu: rame; Verde: ferro; Rosso: mercurio; Grigio: calcio); immagine di fluorescenza a raggi X (MA-XRF) con evidenziata la distribuzione del ferro.

INDICE

	Pag.	
Introduzione	00	
Ringraziamenti.....	»	00
Convegni e Workshop.....	»	00
Mostre.....	»	00
Pubblicazioni scientifiche	»	00
<i>Indagini non-invasive per una nuova storia dell'arte</i> , C. Anselmi, D. Domenici, A. Sgamellotti, in <i>Per Marco Ciatti: scritti di colleghi e amici</i> , Firenze 2025, in corso di stampa.	»	00
<i>Analisi spettroscopiche non-invasive sull'icona lignea della Vergine di Santa Maria ad Martyres</i> C. Anselmi, M. Azzarelli, L. Modanesi, M. Musacchio, F. Rabuffi, M. Silvestri, M. Vagnini, A. Sgamelotti, in <i>Il Pantheon – itinerari tra tempo, cultura, imagine</i> , Roma 2025, in corso di stampa.	»	00
<i>Analisi per immagine sugli affreschi di Sebastiano in Villa Farnesina</i> , C. Anselmi, M. Vagnini, M. Azzarelli, A. Sgamellotti, in <i>Sebastiano del Piombo. Suoni e colori tra Venezia e Roma (1501-1511)</i> di E.M. Dal Pozzolo, Verona 2024.	»	00
<i>Real-time identification and visualization of Egyptian blue using modified night vision goggles</i> , M. Nicola, R. Gobetto, A. Bazzacco, C. Anselmi, E. Ferraris, A. Russo, A. Masic, A. Sgamellotti, <i>Rend. Fis. Acc. Lincei</i> 35, 495–512, 2024. https://doi.org/10.1007/s12210-024-01245-w	»	00
<i>Magnetic and chemical biomonitoring of particulate matter at cultural heritage sites: The Peggy Guggenheim Collection case study</i> (Venice, Italy), L. Grifoni, A. Winkler, L.A. Di Lella, L. Pensabene Buemi, A. Sgamellotti, L. Spagnuolo, S. Loppi, <i>Environmental Advances</i> , 15, 100455, 2024. https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100455	»	00

<i>Nature-based solutions for monitoring the impact of vehicular particulate matter and for the preventive conservation of the Palatine Hill archaeological site in Rome, Italy</i> , L. Grifoni, A. Winkler, F. Boldrighini, L.A. Di Lella, A. Russo, A. Sgamellotti, L. Spagnuolo, G. Strano, S. Loppi, <i>Science of The Total Environment</i> , 946, 2024, 174358, 2024. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174358	Pag.	00
<i>Studio della componente biogena sulle pareti di Villa Farnesina</i> , C. Anselmi, C. Mattioni, A. Sgamellotti, P. Pollegioni in <i>Bioscienze nei beni culturali</i> , Roma 2023.....	»	00
<i>Analisi magnetiche e chimiche di foglie e licheni per delineare e ridurre l'impatto del particolato atmosferico inquinante nei beni culturali</i> , A. Winkler, S. Loppi, L. Grifoni, F. Boldrighini, M.A.E. Chaparro, L.A. Di Lella, V. Lapenta, F. Marte, L. Pensabene Buemi, A. Russo, L. Spagnuolo, G. Strano, M. Tascon, A. Sgamellotti in <i>Bioscienze nei beni culturali</i> , Roma 2023	»	00
<i>Indagini diagnostiche non-invasive in Villa Farnesina: la Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane</i> , C. Anselmi, M. Vagnini, M. Azzarelli, A. Sgamellotti in <i>Villa Farnesina: un esempio di resilienza e valorizzazione da Roma Capitale ad oggi</i> , atti del convegno. Roma 2022.....	»	00
<i>Vibrazioni indotte dal traffico sui beni culturali in area urbana: il caso di Villa Farnesina a Roma</i> , A. Costanzo, S. Falcone, C. La Piana, V. Lapenta, M. Musacchio, A. Sgamellotti, M. F. Buongiorno in <i>Villa Farnesina: un esempio di resilienza e valorizzazione da Roma Capitale ad oggi</i> , atti del convegno. Roma 2022	»	00
<i>Inquinamento atmosferico e magnetismo delle polveri sottili nella Villa e nei giardini</i> , A. Winkler, F. Boldrighini, T. Contardo, V. Lapenta, S. Loppi, A. Russo, G. Strano, A. Sgamellotti in <i>Villa Farnesina: un esempio di resilienza e valorizzazione da Roma Capitale ad oggi</i> , atti del convegno. Roma 2022...	»	00
<i>Logge digitali: applicazioni di realtà virtuale basate su immagini e modelli 3d</i> , D. Rossi, A. Polini in <i>Villa Farnesina: un esempio di resilienza e valorizzazione da Roma Capitale ad oggi</i> , atti del convegno. Roma 2022.....	»	00

<i>Acquisizioni di immagini prossimali ad alta risoluzione a supporto della diagnostica</i> , M. Musacchio, A. Costanzo, M. F. Buongiorno, F. Rabuffi, M. Silvestri, in <i>Villa Farnesina: un esempio di resilienza e valorizzazione da Roma Capitale ad oggi</i> , atti del convegno. Roma 2022.....	Pag.	00
<i>Acquisizione 3D della Villa Farnesina</i> , M. R. Cundari in <i>Villa Farnesina: un esempio di resilienza e valorizzazione da Roma Capitale ad oggi</i> , atti del convegno. Roma 2022	»	00
<i>Progetto di adeguamento energetico-ambientale e relativi processi di certificazione LEED-GBC</i> , F. Cotana, A. Mari in <i>Villa Farnesina: un esempio di resilienza e valorizzazione da Roma Capitale ad oggi</i> , atti del convegno. Roma 2022	»	00
<i>Traffic-induced vibrations on cultural heritage in urban area: the case of Villa Farnesina in Rome</i> , A. Costanzo, S. Falcone, C. La Piana, V. Lapenta, M. Musacchio, A. Sgamellotti, M.F. Buongiorno, <i>J. Phys.: Conf. Ser.</i> 2204, 012043, 2022. DOI 10.1088/1742-6596/2204/1/012043	»	00
<i>Laser Scanning Investigation and Geophysical Monitoring to Characterise Cultural Heritage Current State and Threat by Traffic-Induce Vibrations: The Villa Farnesina in Rome</i> , A. Costanzo, S. Falcone, C. La Piana, V. Lapenta, M. Musacchio, A. Sgamellotti, M.F. Buongiorno, <i>Remote Sens.</i> 2022, 14, 5818. https://doi.org/10.3390/rs14225818	»	00
<i>Assessing the impact of vehicular particulate matter on cultural heritage by magnetic biomonitoring at Villa Farnesina in Rome, Italy</i> , Winkler A, Contardo T, Lapenta V, Sgamellotti A, Loppi S, <i>Sci Total Environ.</i> 2022, 1;823:153729. Doi:10.1016/j.scitotenv.2022.153729	»	00
<i>Il blu egizio nel Trionfo di Galatea di Raffaello</i> , C. Anselmi, M. Vagnini, M. Azzarelli, T. Frizzi, R. Alberti, C. Seccaroni, A. Sgamellotti in <i>Il blu egizio dall'antichità al Rinascimento. In ricordo di Mario Torelli</i> , atti del convegno.....	»	00
<i>Things Always Come in Three: Non-Invasive Investigations of Alexander and Roxane's Wedding Room in Villa Farnesina</i> , M.Vagnini, C. Anselmi, M. Azzarelli, A. Sgamellotti, <i>Heritage</i> , 4(4):2792-2809, 2021. https://doi.org/10.3390/heritage4040157	»	00

<p><i>Imaging the Antique: unexpected Egyptian blue in Raphael's Galatea by noninvasive mapping</i>, C. Anselmi, M. Vagnini, C. Seccaroni, M. Azzarelli, T. Frizzi, R. Alberti, M. Falcioni, A. Sgamellotti <i>Rend. Fis. Acc. Lincei</i>, 31, 913–917, 2020. https://doi.org/10.1007/s12210-020-00960-4</p>	Pag.	00
<p><i>Detection and study of a palimpsest: macro-X-ray fluorescence scanning in the Loggia of Galatea</i>, R. Alberti, C. Anselmi, T. Frizzi, A. Sgamellotti, C. Seccaroni, <i>Rend. Fis. Acc. Lincei</i> 31, 387–392, 2020. https://doi.org/10.1007/s12210-020-00887-w.....</p>	»	00
<p><i>Raphael's workshop at Villa Farnesina in Rome: the frescoed vault of Cupid and Psyche investigated by macro-X-ray fluorescence scanning</i>, C. Seccaroni, N. Aresi, T. Frizzi, C. Anselmi, A. Sgamellotti, <i>Rend. Fis. Acc. Lincei</i>, 29, 499–510, 2018. https://doi.org/10.1007/s12210-018-0727-2</p>	»	00

INTRODUZIONE

Questo volume raccoglie le pubblicazioni che mostrano i risultati dell'attività di ricerca del CERIF (Centro linceo di ricerca sui beni culturali Villa Farnesina), fino a dicembre 2024, inclusi i convegni e le mostre organizzati nell'ambito delle sue ricerche.

Il CERIF, istituito dall'Accademia Nazionale dei Lincei, nasce all'inizio 2022 per lo studio e la ricerca su materiali dei beni culturali attraverso la diagnostica non invasiva e la sua missione è la comprensione, la tutela e la valorizzazione delle testimonianze artistiche di Villa Farnesina e di altri siti analoghi.

Il CERIF organizza convegni, mostre, seminari, workshop, sia nazionali che internazionali, anche in collaborazione con enti pubblici italiani e stranieri; esso ha istituito una rete di collaborazioni con soggetti pubblici e privati altamente qualificati, improntata alla sostenibilità e all'innovazione. A questa rete hanno aderito prestigiose istituzioni come: CNR, ENEA, INGV, INF-CHNet, UNICAM, MET NY, MIT Boston, RSE spa, BRUKER Italia srl, Adamantio srl, Museo Nazionale Romano, Parco Archeologico del Colosseo, Palazzo Farnese, Museo Archeologico Nazionale di Napoli.

Alcune pubblicazioni qui presentate, come alcune mostre e convegni, sono precedenti alla nascita ufficiale del CERIF ma sono state incluse poiché ne rappresentano il vero inizio, quando, cioè, si è ravvisata la necessità di condurre in maniera sistematica, analisi diagnostiche non-invasive all'interno di Villa Farnesina. La convinzione della loro importanza non solo per la conservazione e la tutela del suo apparato decorativo ma anche e soprattutto per la conoscenza approfondita della loro genesi, ci ha condotti ad un proficuo connubio con gli storici dell'arte che ha portato nuovi frutti -attraverso la scienza- per la storia dell'arte come la scoperta dell'uso precoce del Giallo di Napoli in varie stanze della Villa e quella, del tutto inaspettata, del Blu Egizio sul *Trionfo di Galatea* di Raffaello. Dall'acquisizione di queste nuove conoscenze, proseguiamo le ricerche per comprendere fino in fondo il percorso decorativo della Villa Farnesina così come di altri siti analoghi che il CERIF ha avuto modo di studiare in questi ancora pochi, ma proficui, anni di vita.

Antonio Sgamellotti linceo,
Direttore CERIF

RINGRAZIAMENTI

Il CERIF desidera esprimere un sentito ringraziamento al Presidente dell'Accademia Nazionale dei Lincei Roberto Antonelli, ai vicepresidenti Giorgio Parisi e Carlo Doglioni, al Consiglio di Presidenza, alla Commissione Villa Farnesina e al Conservatore della Villa Virginia Lapenta.

Il CERIF ringrazia inoltre, per i contributi finanziari, il progetto CHIO-MA coordinato dal dott. Aldo Winkler, Head of Paleomagnetism Laboratory dell'INGV, la rete INFN-CHNet con il direttore Francesco Taccetti e il Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Firenze con il prof. Lorenzo Giuntini.

CONVEGNI e WORKSHOP

(le registrazioni dei convegni sono disponibili sul sito dell'Accademia Nazionale dei Lincei)

31 ottobre 2024 - *Arte e Letteratura: Enrico Baj nel contesto culturale nel secondo dopoguerra italiano*. Atti del convegno in lingua italiana.

19-20 settembre 2024 - *Science in Museums*, in collaborazione con Metropolitan of New York, Art Institute of Chicago, Rijksmuseum of Amsterdam. Atti del convegno in lingua inglese.

14 novembre 2023 – Istituto Italiano di Cultura di New York (IIC-NY), *Il Rinascimento dell'Antico in Villa Farnesina. Dal blu egizio al giallo di Napoli, al rosso pompeiano*.

26-27 ottobre 2023 - *Perugino and young Raphael: diagnostic investigations and art-historical studies*. Atti del convegno in lingua inglese.

5 aprile 2023 - *Le bioscienze nei beni culturali*, in collaborazione con ENEA. Atti del convegno in lingua italiana.

5 ottobre 2022 - BLUENET2022, in collaborazione con il Parco Archeologico del Colosseo.

9 novembre 2021 - *Villa Farnesina: un esempio di resilienza da Roma Capitale ad oggi*. Atti del convegno in lingua italiana.

25 febbraio 2021- *Il Blu Egizio dall'Antichità al Rinascimento. In ricordo di Mario Torelli*. Atti del convegno in lingua italiana.

29-30 novembre 2019 - *Leonardo and his circle: painting techniques in the light of restorations and scientific studies*. Atti del convegno in lingua inglese.

MOSTRE

11 gennaio-11 aprile 2024 – Villa Farnesina, *Bucare il mare*, di Fabrizio Plessi. Catalogo in lingua italiana.

15 novembre 2023 – Istituto Italiano di Cultura di New York (IIC-NY), *Il Rinascimento dell'Antico in Villa Farnesina. Dal blu egizio al giallo di Napoli, al rosso pompeiano*.

23 novembre 2021-23 luglio 2022- Napoli, Città della Scienza, *Villa Farnesina: dal blu egizio ai Colori della Prosperità*.

6 ottobre 2020-6 gennaio 2021- Villa Farnesina, *Galatea e Psiche*. Catalogo in lingua italiana ed inglese.

20 aprile- 20 luglio 2017- Villa Farnesina, *I Colori della Prosperità. Frutti del Vecchio e Nuovo Mondo*. Catalogo in lingua italiana ed inglese.

La mostra è poi proseguita fino al 2021 in diverse sedi:

Matera (ICR); Pisa (Museo della Grafica); Urbino (Casa di Raffaello); Latina (Giardino di Ninfa); Udine (Castello); Città del Messico (IIC); Xi'an (Centro Italo-cinese).

Pubblicazioni scientifiche

Indagini non-invasive per una nuova storia dell'arte

C.Anselmi¹, D. Domenici², A. Sgamellotti^{3,4,5}

¹Istituto di Ricerca sugli Ecosistemi Terrestri, CNR-IRET, via G.Marconi 2, 05010 Porano (TR)

²Dipartimento di Storia Culture Civiltà, Università degli Studi di Bologna, Piazza S.Giovanni in Monte 2, 40124 Bologna

³Accademia Nazionale dei Lincei, via della Lungara 10, 00165 Roma

⁴Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia, via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia

⁵Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche, CNR-SCITEC, via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia

*Questo contributo è dedicato con affetto alla memoria di Marco Ciatti,
a lungo Soprintendente dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze,
la cui vita fu spesa per la tutela delle opere e delle persone.*

Introduzione

Le analisi non-invasive sui materiali artistici sono state considerate -fin dalla loro comparsa- uno strumento utile ai restauratori poiché consentono di effettuare un numero illimitato di punti di misura senza toccare la superficie delle opere d'arte. Ciò permette di ottenere informazioni dettagliate sulla loro composizione per poi elaborare le procedure più adeguate per la pulitura e la conservazione. Negli anni, la disponibilità di strumenti portatili sempre più efficienti ha consentito una migliore e più dettagliata caratterizzazione dei materiali artistici, evidenziandone alcune peculiari proprietà spettroscopiche. Grazie all'operato di numerosi ricercatori e storici dell'arte, disponiamo oggi di importanti riferimenti storici sui materiali, la loro produzione e la loro diffusione. La loro precisa ed univoca caratterizzazione mediante metodi non-invasivi -quando possibile- consente di identificarli con certezza, fornendo così una contestualizzazione storico-geografica fondamentale agli storici dell'arte per confermare o rivedere ipotesi sulla genesi delle opere d'arte che li contengono. In questo contributo vengono illustrati alcuni casi in cui le analisi non-invasive hanno fornito un ulteriore e fondamentale strumento ermeneutico a disposizione degli storici dell'arte.

Casi Studio e discussione

Giallo di Napoli

Il Giallo di Napoli noto anche come Giallo Egiziano è un composto a base di piombo e antimonio la cui origine risale agli egiziani e che, con il Blu Egizio, si contende il titolo di primo pigmento artificiale della storia dell'arte. Il settore di applicazione del Giallo di Napoli dalla sua invenzione e per molti secoli a venire, è stato quello della tecnologia vetraria e ceramica ed il suo primo impiego come pigmento in pittura risale al dipinto *La cattura di Cristo* del 1630-32 di Matthias Stomer, conservato alla National Gallery of Canada [WAINWRIGHT 1986]. Con un anticipo di più di un secolo, il Giallo di Napoli compare negli affreschi di Villa Farnesina in almeno due delle sue stanze: la Loggia di Amore e Psiche e la Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane. La decorazione di queste sale è pressoché coeva e questa simultaneità di esecuzione emerge anche dalla



Fig. 1 – Giovanni Antonio Bazzi ,detto il Sodoma: *Nozze di Alessandro e Roxane* (1518-19); parete nord, Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane, Villa Farnesina, Roma. Immagine Archivio Villa Farnesina.



Fig. 2 – Giovanni Antonio Bazzi, detto il Sodoma: *Magnanimità di Alessandro* (1518-19); parete est, Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane, Villa Farnesina, Roma. Immagine Archivio Villa Farnesina.

comunanza dei materiali impiegati per affrescarle e in particolare proprio dal Giallo di Napoli, individuato nei festoni vegetali della Loggia di Amore e Psiche e sulle vesti dei personaggi principali nella Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane. La Sala delle Nozze (Figg. 1-3). ha tre pareti principali di cui due affrescate da Giovanni Antonio Bazzi, detto il Sodoma, e una terza di cui si ignora sia l'autore, sia l'epoca di esecuzione. Le due pareti ad opera di Sodoma risalgono al 1518-19, anni in cui veniva affrescata anche la Loggia di Amore e Psiche, nell'imminenza delle nozze di Agostino Chigi con Francesca Ordeaschi, mentre la terza parete a cui era ancorato il talamo nuziale della coppia, fu decorata solo successivamente, dopo la morte dei coniugi avvenuta a distanza di pochi mesi tra il 1520 e il 1521. La storiografia ufficiale colloca la decorazione della terza parete intorno al 1560, dunque molto dopo il "Sacco di Roma", avvenuto nel 1527 e che lasciò pesanti devastazioni all'interno di Villa Farnesina, visibili ancora oggi [FROMMEL 2014]. Recenti analisi non-invasive condotte nella Sala delle



Fig. 3 – Autore ignoto, epoca ignota: *La Doma di Bucefalo*; parete ovest, Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane, Villa Farnesina, Roma. Immagine Archivio Villa Farnesina.

Nozze hanno permesso di studiare e confrontare i materiali delle tre pareti. Dalle analisi è emerso che la tavolozza usata da Sodoma per le due pareti principali è la medesima della terza. In particolare due elementi sono risultati di grande interesse storico-artistico: l'utilizzo dello stesso tipo di pigmento azzurro a base di cobalto – e cioè smaltino contenente impurezze di Bismuto- e la presenza del Giallo di Napoli su tutte e tre le pareti [VAGNINI 2021]. L'azzurro di smalto contenente Bismuto circoscrive la realizzazione delle tre pareti all'interno del XVI sec. poiché la sua presenza indica la provenienza del pigmento da una precisa area della Germania che, per poco meno di un secolo, ha fornito lo smaltino alle tavolozze europee [SECCARONI-HALDI 2016].

La presenza del Giallo di Napoli anche nella terza parete, in un periodo in cui questo pigmento non era ancora usato in pittura, dà adito ad almeno due ipotesi:

1) che per decorare la Loggia di Amore e Psiche e la Sala delle Nozze fu utilizzata la medesima fornitura di pigmenti (ciò non è strano poiché gli anni di esecuzione sono gli stessi);

2) che la terza parete della Sala delle Nozze sia stata realizzata pochi anni dopo e in particolare prima del cosiddetto “Sacco di Roma” del 1527. È improbabile infatti che gli stessi pigmenti usati dal Sodoma e in particolare il Giallo di Napoli –all’epoca del tutto inusuale in pittura- potessero conservarsi dopo le devastazioni subite dalla Villa durante il Sacco di Roma. È invece probabile che essa sia stata affrescata dopo il 1520 ma prima del 1527, quando era ancora disponibile all’interno della villa la fornitura dei pigmenti già utilizzati per la Loggia di Amore e Psiche e per le due pareti principali della Sala delle Nozze. Questa evidenza retrodata la realizzazione della terza parete di circa 40 anni rispetto alla storiografia ufficiale.

Blu Egizio-Il Trionfo di Galatea

Nel 2020, in occasione del V centenario della morte di Raffaello, è stata condotta una nuova campagna di analisi non-invasive sul *Trionfo di Galatea* -affresco datato al 1512ca. e simbolo della Loggia omonima in Villa Farnesina- che ha portato alla luce l’uso esteso del Blu Egizio su tutta la superficie dell’affresco [ANSELMINI 2020]. Tale ritrovamento è stato del tutto inaspettato anzitutto perché quest’opera è stata lungamente studiata, anche con prelievi e in tempi molto recenti [SANTOPADRE 2012] senza che mai emergesse il sospetto della presenza tale pigmento¹. Di esso -pur presente da lungo tempo sulla scena artistica- si perdono le tracce nell’alto medioevo, almeno quelle più evidenti, cioè quelle del suo uso in superficie, laddove può essere più facilmente individuato mediante tecniche non-invasive. Il Blu Egizio è considerato il primo pigmento artificiale della storia dell’arte; esso è stato usato per secoli, anzitutto dagli egiziani che per primi lo produssero e poi in tutto il bacino del Mediterraneo e nei territori dell’Impero Romano fino al suo declino [NICOLA 2023]. Dopo la fine dell’Impero Romano, le poche occorrenze di Blu Egizio sporadicamente segnalate hanno contribuito a rafforzare la convinzione che nel tempo si fossero perse le conoscenze tecniche per la produzione di tale pigmento.

Il suo ritrovamento sul *Trionfo di Galatea* di Raffaello rappresenta finora il primo caso di utilizzo nel Rinascimento anche se non l’unico. Sono infatti attualmente noti altri tre casi di uso del Blu Egizio in dipinti su tavola datati tra

¹ Fa eccezione un’osservazione in [SANTOPADRE 2012] in cui si sottolinea come la quantità di rame (Cu) individuata nel cielo mediante fluorescenza a raggi X (XRF) non sia sufficiente a giustificare la presenza dell’azzurrite.



Fig. 4 – A sinistra: il *Trionfo di Galatea*, immagine in luce visibile; a destra: il *Trionfo di Galatea* immagine VIL che ne evidenzia la distribuzione di blu egizio. Immagini tratte da [NICOLA 2024].

il 1520 e il 1535 di due pittori ferraresi: Ortolano [BREDAL-JØRGENSEN 2011] e Garofalo [DE VIVO 2019].

Grazie alle immagini VIL (Visible-induced luminescence) -tecnica non-invasiva di elezione per accertare la presenza di Blu Egizio- emergono alcune importanti differenze tra Raffaello e i ferraresi nel suo utilizzo. La VIL dei ferraresi mostra una distribuzione poco uniforme, quasi accidentale, e spesso circoscritta ad aree non di primo piano come, ad esempio, le zone in ombra o addirittura a zone poi dipinte con una differente cromia nella fase finale di esecuzione. Diversamente, la VIL eseguita sulla *Galatea* di Raffaello (Fig. 4) mostra un uso del blu egizio coerentemente diffuso su tutto lo sfondo seppure declinato diversamente tra cielo e mare perché usato sia puro sia in miscela con altri pigmenti; questa modalità permette a Raffaello di ottenere, alla maniera degli antichi affreschi romani le tonalità verde e viola [MAZZOCCHIN 2003; ALIATIS 2010]. I personaggi del *Trionfo di Galatea* risaltano in VIL per l'assenza di Blu Egizio ad eccezione dei loro occhi i quali –ancora una volta secondo una modalità molto antica [VERRI 2009]- lo contengono nella sclera (Fig. 5). Le analisi sui prelievi dei dipinti ferraresi hanno mostrato che il Blu Egizio è in miscela con lapislazzuli nello strato superficiale. Le analisi non-invasive condotte su tutta la superficie del *Trionfo di Galatea* non hanno rilevato tracce di lapislazzuli il quale, se fosse stato anch'esso miscelato col Blu Egizio, sarebbe stato rilevato sia dalle misure di

riflettanza nel visibile e vicino infrarosso, sia dalla spettroscopia nel medio infrarosso, la quale risulta particolarmente adatta ad individuare il lapislazzuli ed a distinguerne l'origine naturale da quella sintetica [MILIANI 2008]. La mescolanza del Blu Egizio al lapislazzuli nei dipinti ferraresi ed il suo uso occasionale e privo di coerenza all'interno delle medesime opere lascia ipotizzare che esso potesse agire da adulterante nei

confronti del prezioso lapislazzuli. Ben diverso risulta l'uso che emerge nella Galatea di Raffaello: qui il Blu Egizio usato puro e su tutta la superficie del dipinto, con particolare attenzione agli occhi dei personaggi ed alle miscele tipiche della pittura antica, fa pensare piuttosto ad una scelta ragionata dell'artista, il quale, coltivando notoriamente una grande passione per l'Antico [BARBIERI 2023] volle ricreare per un soggetto mitologico come Galatea e quindi "antico", la tavolozza comune alle antiche pitture romane. Un ulteriore fattore a supporto della consapevolezza di Raffaello di stare usando -con il Blu Egizio- un pigmento "prezioso", risiede nella prossimità del *Trionfo di Galatea* al *Polifemo* di Sebastiano del Piombo al quale la Galatea fa da contraltare. Su *Polifemo*, così come per le lunette sovrastanti, Sebastiano del Piombo usò quantità considerevoli di lapislazzuli [ANSELMINI 2024], pigmento estremamente costoso e connotativo della sua provenienza veneziana. Non è fuorviante pensare che Raffaello volesse, a sua volta, stupire il mecenate e amico, Agostino Chigi, con un pigmento altrettanto evocativo come lo è, nel contesto iconografico della Galatea e di tutta la Villa Farnesina, l'antico Blu Egizio o, come probabilmente era noto a Raffaello dai testi vitruviani, il *caeruleum* [VITRUVIO POLLIONE 1990].



Fig. 5 – A sinistra: il *Trionfo di Galatea*, dettaglio in luce visibile; a destra: stesso dettaglio in VIL che ne evidenzia la distribuzione di blu egizio. Immagini tratte da [ANSELMINI 2020].

Blu Egizio-Loggia di Amore e Psiche

Ad aggiungere ulteriori elementi sull'uso più o meno consapevole di Blu Egizio nel Rinascimento ha certamente contribuito la recentissima scoperta della sua presenza anche nella Loggia di Amore e Psiche, adiacente alla Loggia di Galatea ed affrescata da Raffaello e bottega nel 1518-19 [NICOLA 2024]. Questa scoperta ha un'importanza senza precedenti per almeno due motivi: anzitutto

per le modalità con cui è stata effettuata e poi per il risultato ottenuto che getta una luce nuova e completamente differente su tutto ciò che era finora conosciuto riguardo la storia conservativa della Loggia. La scoperta è stata resa possibile utilizzando un visore notturno opportunamente modificato che consente di rivelare la luminescenza del blu egizio in tempo reale ed a grande distanza. Questo strumento -maneggevole come un binocolo- consente uno screening estremamente rapido rispetto al set-up della VIL tradizionale ed in pochi minuti è stato possibile visualizzare e comprendere che circa metà della volta della Loggia di Amore e Psiche è caratterizzata dalla presenza di Blu Egizio (Fig. 6).

Questa scoperta stravolge la storia conservativa della Loggia che afferma -in base ad analisi su prelievi- che i cieli originali fossero dipinti con azzurrite data a secco, su preparazione di azzurro di smalto (smaltino). Lo strato di azzurrite, già oggetto di interventi a partire da fine '600 con Maratti, fu brutalmente rimosso tra il 1915 e 1930 e ridipinto con smaltino credendolo la scelta originale di Raffaello², poiché uno strato di colore azzurro chiaro affiorava dalla rimozione dell'azzurrite. È evidente che -almeno per metà del soffitto- l'azzurro chiaro che affiorava era in realtà Blu Egizio, il quale fu del tutto ignorato e confuso con lo smaltino.

E proprio questo "frintendimento" con lo smaltino fornisce la probabile chiave interpretativa per comprendere meglio la storia del Blu Egizio così come emerge dalle recenti scoperte qui esposte e che ci mostrano la sua ricomparsa nel Rinascimento in almeno 3 modalità molto differenti tra loro e cioè:

come pigmento principale dell'affresco, e quindi scelto per un suo valore intrinseco, come nel caso di Galatea dove, dalla sua distribuzione così come dal contesto decorativo in cui è inserito -in particolare la contiguità col *Polifemo* caratterizzato dal lapislazzuli- se ne deduce anche l'utilizzo intenzionale e consapevole;

come "adulterante" di pigmenti preziosi -quale il lapislazzuli- come nel caso dei pittori ferraresi, dove la sua distribuzione, per lo più accidentale, è legata primariamente all'uso del lapislazzuli ed il suo uso è dunque del tutto inconsapevole;

scambiato per smaltino ed usato come strato preparatorio per la stesura di altri pigmenti, come nel caso della Loggia di Amore e Psiche dove -per almeno metà della superficie della volta- è stato usato come strato di base per l'azzurrite.

Quest'ultimo caso in particolare fa riflettere sulla similarità di uso tra smaltino e Blu Egizio che emerge nella Loggia di Amore e Psiche e che potrebbe avere un carattere più generale dovuto alle somiglianze che esistono tra i due pigmenti accomunati da una componente silicatica - e in alcuni casi -in dipendenza del

2 Per una discussione più ampia e organica sulla questione degli azzurri del cielo della Loggia di Amore e Psiche si rimanda a [VAROLI PIAZZA 2001]

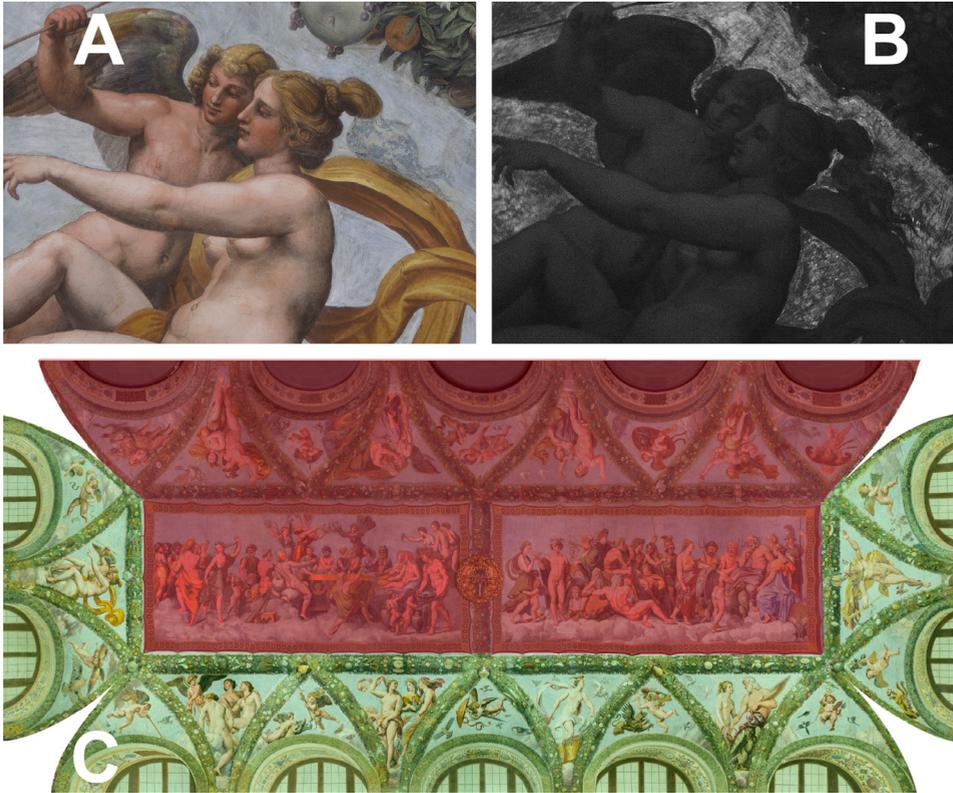


Fig. 6 – A) immagine in luce visibile del pennacchio raffigurante Amore e Venere, nella Loggia di Amore e Psiche. B) Stessa immagine in modalità VIL dove si evidenzia la distribuzione di blu egizio nelle aree luminescenti. C) Immagine della volta della Loggia di Amore e Psiche dove sono evidenziate in verde le aree in cui è presente il blu egizio e in rosso quello dove non è presente. (Immagini tratte da [NICOLA 2024]).

grado di macinazione- da una simile tonalità azzurro chiaro. Tale similarità potrebbe aver alimentato una continuità -più o meno consapevole- della produzione di Blu Egizio attraverso i secoli, ancora non completamente documentata, poiché esso potrebbe essere stato impiegato nel ruolo spesso riservato allo smaltino, cioè quello di strato preparatorio prima della stesura di altri pigmenti. È evidente, dunque, quanto la tecnica VIL sia fondamentale -ora più che mai- per chiarire questo aspetto ancora oscuro dell'uso del Blu Egizio e rivelarne la presenza non solo in superficie come parte della tavolozza principale ma come strato sottostante per la stesura di altre tonalità. Non sappiamo, attualmente, se il Blu Egizio utilizzato per la Loggia di Amore e Psiche appartenga alla medesima fornitura utilizzata per Galatea -eseguita solo pochi anni prima- tuttavia è certo che il differente utilizzo dello stesso pigmento nelle due opere evidenzia una

differente importanza attribuitagli da chi lo ha usato. Nella Loggia di Amore e Psiche, infatti, sembra che esso non rappresenti più un pigmento particolarmente prezioso come fu per Galatea ma piuttosto un pigmento “di sacrificio” da utilizzare sotto l’azzurrite per esaltarne la tonalità. Non sappiamo –né sapremo– se ciò sia accaduto per volontà dello stesso Raffaello o a sua insaputa, tuttavia rimane il dato della diversa importanza attribuitagli nell’esecuzione di due delle opere simbolo di Villa Farnesina.

Codici Mesoamericani

Quanto le analisi non-invasive possano contribuire allo sviluppo di una nuova storia dell’arte è evidente quando ci si misura con contesti non occidentali, caratterizzati non solo da materiali e tecnologie radicalmente “altre” ma anche da diverse concezioni del rapporto tra materialità e creazione artistica.

Ne è un esempio lo studio dei “codici” mesoamericani, manoscritti pittorici di contenuto storico o divinatorio che per millenni hanno costituito la principale forma di trasmissione della memoria culturale nel mondo indigeno. Purtroppo, meno di quindici codici precoloniali sono sopravvissuti all’inclemenza del clima tropicale e all’opera di distruzione condotta da soldati e missionari all’indomani della conquista spagnola del 1519-21. Data la loro importanza, i codici sono stati studiati da generazioni di studiosi, ma sino a pochi anni fa quasi nulla si sapeva della loro materialità. Dopo alcune sporadiche analisi invasive realizzate alla fine degli anni ’50, solo agli inizi del terzo millennio lo sviluppo di tecniche analitiche non-invasive ha permesso di avviare una nuova stagione di studi su manoscritti la cui rarità impone un rigoroso rispetto della loro integrità fisica indagando un totale di tredici manoscritti, ben otto dei quali databili all’epoca preispanica (Fig. 7).³

Grazie all’impiego di tali tecniche, si è verificato che il supporto dei codici – una lunga striscia di carta o di pelle di cervo – veniva coperto con uno strato di solfato o carbonato di calcio prima di essere piegato in forma di leporello. Sul fondo bianco, i contorni delle immagini venivano poi tracciati con nero di carbone vegetale, procedendo infine a riempire le aree di colore. Le analisi hanno rivelato una netta predominanza di cromofori organici, prevalentemente impie-

3 La bibliografia prodotta dal progetto è troppo ampia per essere riportata qui in dettaglio. Sintesi dei risultati ottenuti, corredate da puntuali riferimenti bibliografici, sono reperibili in: [DOMENICI 2018; Domenici 2020; Domenici 2021].



Fig. 7 – Il Codice Cospi all’interno della Biblioteca Universitaria di Bologna. Foto di Luca Sgamellotti.

gati nella preparazione di due tipologie di pigmenti: lacche (con sali metallici) e ibridi (con argille). La lacca più comune nelle regioni nahua (“azteca”) e mixteca è una lacca rossa di cocciniglia e allume, mentre nel mondo maya si privilegiava l’uso di ematite. Sul versante dei pigmenti ibridi, è esemplare il caso del Blu Maya nella cui forma “classica” il colorante estratto dall’indaco è intercalato a livello molecolare con l’argilla palygorskite. Grazie alle analisi non-invasive (Fig. 8), sappiamo oggi dell’esistenza di una ben più ampia varietà di ibridi blu, caratterizzati dall’uso di diverse argille (ad es. sepiolite) così come di altri coloranti organici (*Commelina coelestis*). Di grande complessità è poi la gamma dei gialli, che include non solo da lacche e ibridi creati impiegando cromofori vegetali, ma anche da trisolfuro di arsenico, o orpimento, l’unico pigmento minerale sinora identificato nei codici preispanici del Messico centrale. I verdi, infine, sono generalmente ottenuti mediante miscele di blue e di gialli; rarissimi invece, e limitati all’età coloniale, sono i casi di impiego di un singolo colorante verde.

L’analisi comparativa dei molti dati raccolti ha poi rivelato l’esistenza di tradizioni tecnologiche tipiche di specifici periodi e ambiti culturali. Una distinzione abbastanza netta, ad esempio, si è rilevata tra i codici maya, normalmente caratterizzati da fondi di carbonato di calcio e dall’uso di ematite, e quelli nahua e

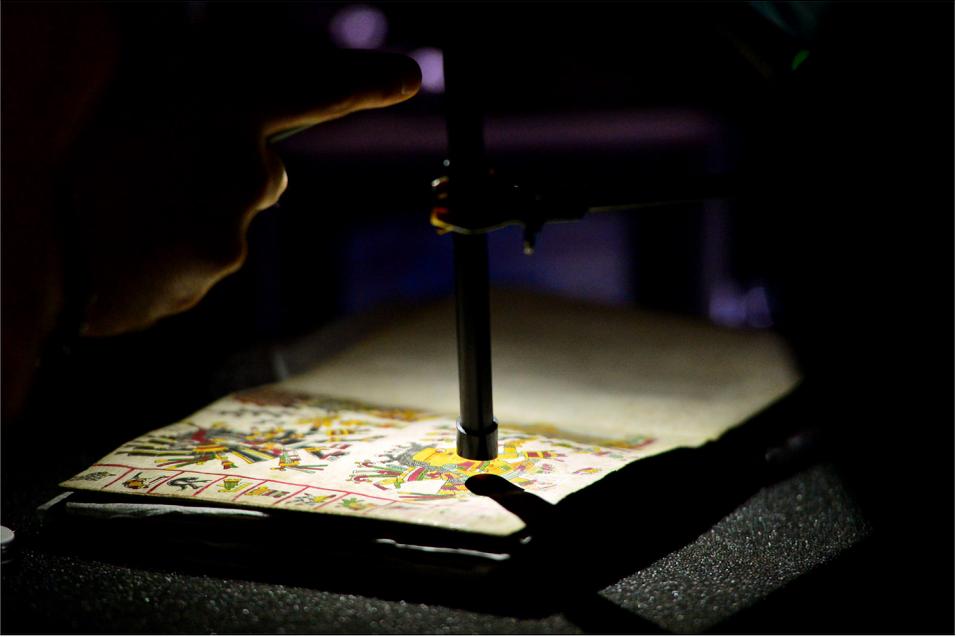


Fig. 8 – Il Codice Cospi durante le analisi non-invasive di riflettanza e fluorescenza UV-VIS. Foto di Luca Sgamellotti.

mixtechi, che mostrano invece un uso preferenziale di fondi di solfato di calcio e di lacche di cocciniglia. La distribuzione di altre tipologie di lacche e di ibridi ha permesso poi l'identificazione di sottoinsiemi più specifici, riflesso di tradizioni tecnologiche locali la cui esistenza era in precedenza del tutto ignota.

Fu proprio questa caratteristica – che in certa misura accomuna la pittura dei codici all'arte tintoria più che ad altre arti pittoriche – a richiedere lo sviluppo di complesse tecnologie per la produzione di lacche e ibridi. Le ragioni di tale selezione culturale dei materiali vanno probabilmente ricercate in due diversi fattori. In primo luogo, i coloranti organici producono colori particolarmente più luminosi e brillanti, proprietà che l'estetica mesoamericana valorizzava come espressioni di forza vitale (*tonalli*). Grazie alla loro vivida policromia, i codici manifestavano la loro qualità di oggetti potenti, vivi, capaci di agire sulla realtà mediante il loro uso in contesti rituali. In secondo luogo, il fatto che la gran parte dei coloranti organici fossero di origine vegetale deve essere messo in relazione con il fatto che in Mesoamerica canti, invocazioni rituali o discorsi retoricamente eleganti erano concepiti come “parole fiorite”, cioè concettualmente associate allo sbocciare dei fiori e alla contestuale emissione di colore e fragranza. Impiegare coloranti derivanti da fiori permetteva quindi di creare manoscritti la cui ma-

terialità li rendeva carichi della forza, generativa e creatrice, del discorso rituale che ne accompagnava l'uso cerimoniale. Non sorprende quindi che nella prima età coloniale – quando si producevano codici di carattere non rituale, spesso su richiesta di committenti europei – i principali mutamenti tecnologici non siano stati legati all'uso di pigmenti di origine europea ma, piuttosto, di quei pigmenti minerali locali sino ad allora accuratamente evitati. Il cambiamento del contesto performativo richiese insomma un mutamento dei materiali pittorici, a riprova di quanto la materialità del colore fosse rilevante agli occhi dei pittori indigeni. Se oggi siamo in grado di cogliere questi raffinati aspetti dell'estetica mesoamericana è grazie al fruttuoso dialogo tra tecnologie europee e tecnologie indigene che i più recenti sviluppi delle scienze dei materiali hanno reso possibile.

BIBLIOGRAFIA

- [ALIATIS 2010] I. ALIATIS, D. BERSANI, E. CAMPANI, A. CASOLI, P.P. LOTTICI, S. MANTOVAN, I.G. MARINO, *Pigments used in Roman wall paintings in the Vesuvian area*, in «Journal of Raman Spectroscopy» (2010), 41(11), pp. 1537-1542.
- [ANSELMI 2020] C. ANSELMI, M. VAGNINI, C. SECCARONI, M. AZZARELLI, T. FRIZZI, R. ALBERTI, M. FALCIONI, A. SGAMELLOTTI, *Imaging the Antique: unexpected Egyptian blue in Raphael's Galatea by non-invasive mapping*, in «Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali», (2020), 31, pp. 913–917.
- [ANSELMI 2024] C. ANSELMI, M. VAGNINI, M. AZZARELLI, A. SGAMELLOTTI, *Analisi per immagine sugli affreschi di Sebastiano in Villa Farnesina* in E.M. DAL POZZOLO, *Sebastiano del Piombo, Suoni e Colori tra Venezia e Roma (1501-1511)*, Ponzano Veneto, 2024. In corso di stampa
- [BARBIERI 2023] C. BARBIERI, A. ZUCCARI, *Raffaello e l'Antico nella Villa di Agostino Chigi*, «Catalogo della mostra», Roma, 2023.
- [BREDAL-JØRGENSEN 2011] J. BREDAL-JØRGENSEN, J. SANYOVA, V. RASK, M.L. SARGENT, R.H. THERKILDSEN, *Striking presence of Egyptian blue identified in a painting by Giovanni Battista Benvenuto from 1524*, in «Analytical and Bioanalytical Chemistry» (2011) 4, pp. 1433–1439.
- [DE VIVO 2019] G.S. DE VIVO, A. VAN LOON, P. NOBLE, A. HIRAYAMA, Y. ABE, I. NAKAI, D. BULL, *An Unusual Pigment in 16th-century Ferrara: 'Egyptian Blue' in Garofalo's Adoration of the Magi and Ortolano's St Margaret*, in *Trading paintings and painters' materials 1550–1800*, London, 2019, pp. 136–148.
- [DOMENICI 2018] D. DOMENICI, C. MILIANI, D. BUTI, B. BRUNETTI, A. SGAMELLOTTI, *Coloring materials, technological practices, and painting traditions. Cultural and historical implications of non-destructive chemical analyses of pre-Hispanic Mesoamerican codices*, in *Painting the Skin. Studies on the Pigments Applied on Bodies and Codices in Pre-Columbian Mesoamerica*, Tucson, 2018 pp. 129-143.
- [DOMENICI 2020] D. DOMENICI, D. BUTI, C. MILIANI, A. SGAMELLOTTI, *Changing Colours in a Changing World. The Technology of Codex Painting in Post-Classic and Early Colonial Mesoamerica*, in *Materia Americana. The Body of Spanish American Images: 16th to mid-19th centuries*, Buenos Aires, 2020, pp. 45-57.
- [DOMENICI 2021] D. DOMENICI, *The Flowery Matter of Chant. The Use of Organic Colors in pre-Hispanic Mesoamerican Codex Painting*, in *Flower Worlds. Religion, aesthetics, and ideology in Mesoamerica and the American Southwest*, Tucson, 2021, pp. 266-282.
- [FROMMEL 2014] C.L. FROMMEL, *La Villa Farnesina a Roma*, Modena, 2014.
- [MAZZOCCHIN 2003] G.A. MAZZOCCHIN, F. AGNOLI, S. MAZZOCCHIN, I. COLPO, *Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza*, in «Talanta» (2003), 61(4), pp. 565-572.
- [MILIANI 2008] C. MILIANI, A. DAVERI, B. G. BRUNETTI, A. SGAMELLOTTI, *CO₂ entrapment in natural ultramarine blue*, in «Chemical Physics Letters» (2008) 4-6, pp. 148-151.
- [NICOLA 2023] M. NICOLA, R. GOBETTO, A. MASIC, *Egyptian blue, Chinese blue, and related twodimensional silicates: from antiquity to future technologies. Part A: general properties and historical uses*, in «Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali» (2023) 34, pp. 369–413.

- [NICOLA 2024] M. NICOLA, R. GOBETTO, A. BAZZACCO, C. ANSELMI, E. FERRARIS, A. RUSSO, A. MASIC, A. SGAMELLOTTI, *Real-time identification and visualization of Egyptian blue using modified night vision goggles*, in «Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali», (2024) 35, pp. 495–512.
- [SANTOPADRE 2012] P. SANTOPADRE, P. BIANCHETTI, G. SIDOTI, P. MOIOLI, C. SECCARONI, *Il Polifemo di Sebastiano del Piombo e la Galatea di Raffaello. Nuove acquisizioni tecniche*, «Bollettino ICR - Nuova serie», (2012), 24-25, pp. 15-25.
- [SECCARONI-HALDI 2016] C. SECCARONI, J.-P. HALDI, *Cobalto, zaffera, smalto dall'antichità al XVIII secolo*. Roma 2016, pp. 94-96.
- [VAGNINI 2021] M. VAGNINI, C. ANSELMI, M. AZZARELLI, A. SGAMELLOTTI, *Things Always Come in Threes: Non-Invasive Investigations of Alexander and Roxane's Wedding Room in Villa Farnesina*, in «Heritage» (2021) 4, pp. 2792-2809.
- [VAROLI PIAZZA 2001] R. VAROLI PIAZZA, *Raffaello. La Loggia di Amore e Psiche alla Farnesina*, Milano, 2001.
- [VERRI 2009] G. VERRI, *The spatially resolved characterisation of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging*, in «Analytical and Bioanalytical Chemistry» (2009) 394, pp. 1011-21.
- [VITRUVIO POLLIONE 1990] VITRUVIO POLLIONE, *De Architectura* libri X, Pordenone 1990.
- [WAINWRIGHT 1986] I.M. WAINWRIGHT, J.M. TAYLOR, R.D. HARLEY 1986, *Lead Antimonate Yellow* in «Artists's Pigments», vol. 1, Washington, 1986, pp. 219-254.

Analisi spettroscopiche non-invasive sull'icona lignea della Vergine di Santa Maria ad Martyres

C. Anselmi³, M. Azzarelli⁴, L. Modanesi⁵, M. Musacchio⁵, F. Rabuffi⁵, M. Silvestri⁵, M. Vagnini⁴, Antonio Sgamellotti^{1,2}

¹ Accademia Nazionale dei Lincei, Via della Lungara 10, 00165 Roma

² Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia

³ Istituto di Ricerca sugli Ecosistemi Terrestri, CNR-IRET, via G. Marconi 2, 05010, Porano (TR)

⁴ Laboratorio di Diagnostica per i beni culturali-LabDia, Piazza Campello 2, 06049 Spoleto (PG)

⁵ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, via di Vigna Murata 605, 00143 Roma

Introduzione

Negli anni che seguirono la fine del secondo conflitto mondiale si realizzarono, a Roma, importanti restauri che permisero di riportare alla luce alcune delle icone più antiche del mondo cristiano, vale a dire quelle precedenti al periodo della contestazione iconoclastica del culto per le immagini sacre (730-787, 815-843) [1]. Nel fermento culturale post-bellico si inserisce, nel 1960, la scoperta dell'immagine di Santa Maria ad Martyres, ovvero la Madonna del Pantheon: un'icona realizzata a tempera, su una spessa tavola d'olmo, che raffigura il gruppo della Madonna con il Bambino nella posa frontale dell'Hodighitria "Colei che mostra la via", le cui prime rappresentazioni sono attribuite tradizionalmente a San Luca [2,3]. All'epoca del rinvenimento l'aspetto originale dell'icona appariva del tutto occultato da pesanti ridipinture; in superficie si rilevarono, infatti, molte stesure sovrapposte in una complessa stratigrafia: due stesure ad encausto, le più antiche verosimilmente; un rifacimento del nimbo, che indicava una data tra il XII e il XIII secolo; ed infine un intervento, forse del XVIII secolo, che ridipingeva le mani e i volti. La rimozione degli strati soprammessi permise di recuperare l'immagine dell'antica Madonna consentendo, altresì, di apprezzare la finitura ad oro della mano destra; inoltre, il recupero delle perdute cromie e degli aspetti iconografici e stilistici, diede l'opportunità di ricondurre il dipinto all'anno 609 data di

consacrazione del Pantheon [2]. Stando alle fonti, la tavola potrebbe essere stata dipinta in occasione della conversione cristiana del noto tempio romano e conservata al suo interno sino ad oggi, legandosi così al suo nome e alla sua storia conservativa [1, 2]. A questo proposito non è da escludere che le inondazioni del Pantheon che si ripeterono nei secoli, possano aver avuto un ruolo decisivo sul marcato deterioramento del legno e degli strati pittorici [2].

Attualmente un nuovo intervento conservativo ha definito i presupposti per riprendere e approfondire gli studi su questa importante icona, è stata così condotta una campagna di indagini scientifiche che, per il valore e l'unicità del bene in questione, segue un protocollo non invasivo attraverso l'utilizzo in successione di tecniche quali la spettroscopia di fluorescenza (XRF), la spettroscopia di riflettanza (FORS VIS-NIR-SWIR), la spettroscopia nel medio infrarosso (ER-FTIR) e la spettroscopia Raman.

Allo scopo di caratterizzare la tecnica di esecuzione e i pigmenti utilizzati, sono state individuate le aree più rappresentative del dipinto e indagate con le tecniche analitiche sopracitate.

Risultati e Discussione

Di seguito vengono esposti i risultati delle analisi spettroscopiche non-invasive condotte durante il recente restauro a cui l'icona lignea è stata sottoposta.

La mancanza di informazioni sulle analisi effettuate negli anni '60 del novecento dall'Istituto Centrale per il Restauro, dei cui risultati dà conto Bertelli [2], non consente una valutazione oggettiva rispetto ai risultati ottenuti in questa campagna di analisi non-invasive. Perciò tali precedenti acquisizioni verranno menzionate senza poterle discutere sulla base di dati analitici.

Pigmenti

L'aspetto dell'icona prima delle misure non-invasive è caratterizzato da una tonalità complessiva rosso/marrone simile ad una preparazione da cui emergono pochi residui di stesura pittorica (figura 1): i volti, le mani, pochi lacerti del velo intorno al volto della madonna e parti del nimbo e, accanto a questo, sul lato sinistro, uno sfondo più chiaro contornato da una striscia verde di cui rimangono poche tracce discontinue e che verosimilmente doveva delimitare tutto il nimbo, come riporta Bertelli [2].



Fig. 1 – Immagine dell'icona con evidenziati i punti di misura XRF (X). La distribuzione e la numerazione dei punti XRF è la medesima dei punti di misura di riflettanza.

È evidente che in questa situazione è difficile -soprattutto attraverso misure non-invasive- riuscire a distinguere quali materiali -tra quelli attualmente presenti sulla tavola- siano da ricondurre alla pittura originale e quali ai successivi restauri fatta eccezione, naturalmente, per quei materiali (pigmenti/vernici/consolidanti) di produzione così recente da non poter in nessun modo appartenere alla tavolozza originale.

Dall'analisi di fluorescenza a raggi X (XRF) emerge anzitutto la distribuzione ubiquitaria di zolfo (S), calcio (Ca) e piombo (Pb), insieme a ferro (Fe), individuati in quasi tutti i punti di misura (fig. 1) come descritto in tabella 1.

La compresenza di calcio e zolfo lascia ipotizzare una preparazione a base di gesso, la cui presenza è stata confermata dagli spettri di riflettanza in ogni punto di misura, seppure con leggibilità differente, così come dagli spettri nel

Punto di misura	XRF	Riflettanza VIS-NIR-SWIR
280_verde	Pb,S,Ca,Fe,Cl,K,Cu,As)	segnali simili a malachite nel NIR-SWIR
281_bianco	S,Pb,Ca,Fe,Cl(As)	ocra gialla
282_incarnato	S,Ca,Pb,K,Fe,Cl,Cr(Hg,Mn,As)	segnali di ocra gialla e verde di cromo in derivata
283_incarnato	S,Pb,Ca,Fe,K,Cl(Hg,Cu,As)	segnali di ocra gialla e deboli di verde cromo, in derivata
284_incarnato	Ca,S,Pb,Fe,Cr(Hg,As)	segnali di ocra gialla e verde cromo in derivata
285_incarnato	Ca,S,Pb,Fe,Cr,K(Hg,As)	segnali di ocra gialla e verde di cromo in derivata
286_blu	S,Pb,Ca,Fe,Cl,K,Si(Cu,As)	segnali compatibili con oltremare
287_blu	S,Pb,Ca,Fe,Cl,X(Si,Cu,As)	segnali compatibili con oltremare e segnali di ocra gialla probabilmente dalle aree circostanti
288_blu	S,Pb,Ca,Fe,Si,Cl(Cu,As)	per lo più segnali di ocra gialla
289_giallo	S,Pb,Au,Ca,Fe,(K,Cl,Si)	segnali deboli di prob ocra gialla
290_bianco	S,Pb,Ca,Fe,K (Cl,Hg,Cu,As)	segnali di pigmento rosso a base di ferro
291_rosa	S,Pb,Ca,Fe, (As)	segnali di pigmento rosso a base di ferro
292_rosa	S,Pb,K,Ca,Fe(As)	segnali di ocra gialla e rosso a base di ferro
293_marrone	S,Pb,Ca,Fe(As)	segnali di rossi e gialli a base di ferro
294_marrone	S,Pb,Ca,Fe,K,Cl,(As,Mn,Si)	deboli segnali di rosso base di ferro
295_rosso/marrone	Fe,S,Pb,Ca,K,Cl(Si,As)	deboli segnali di rosso a base di ferro
296_velo	S,Ca,Pb,Fe,As,Cu(K,Cl)	deboli segnali di rosso a base di ferro
297_velo	S,Ca,Fe,Pb,K,Cl,Cu,As(Mn,Si,P)	deboli segnali di rosso a base di ferro
298_nimbo	Fe, Ca,Pb,Si(K,Cl,As)	segnali di giallo a base di ferro
299_nimbo	Ca,S,Pb,Fe,As,K(Cu,Si,Cl,Mn)	ocra gialla
300_oro	Au,Pb,Fe,As,Ca	
301_tassello scuro	Pb,Au,Fe,As,Ca	

Tab. 1 – Punti di misura e risultati delle misure XRF e di riflettanza nel VIS-NIR-SWIR. Gli elementi tra parentesi sono presenti in tracce; i loro conteggi sono circa un decimo di quelli dell'elemento più abbondante.



Fig. 2 – Immagine dell'icona con evidenziati i punti di misura della spettroscopia Raman (Rm).



Fig. 3 – Immagine dell'icona con evidenziati i punti di misura della spettroscopia nel medio infrarosso (M).

Punto di misura	Risultati Raman
Rm_01_incarnato	gesso, carbonato di calcio, tracce di biacca e vermiglione
Rm_02_incarnato	biacca
Rm_03_bocca	gesso, carbonato di calcio
Rm_04_incarnato	biacca, solfato di bario, vermiglione
Rm_05_capelli	---
Rm_06_sfondo	legno
Rm_07_oro	---
Rm_08_rosa	---

Tab. 2 – Punti di misura e risultati delle misure di spettroscopia Raman (Rm).

medio infrarosso e Raman (Tabb.2-3). Tale preparazione si può ricondurre all'assetto originario dell'icona.

La presenza di piombo (Pb) è altrettanto ubiquitaria e, nelle aree più chiare, è dovuta all'uso di biacca, individuata mediante infrarosso e Raman (Tabb.2-3). Tuttavia la presenza di piombo anche nelle aree scure caratterizzate da cadute di colore -come ad esempio il manto della madonna- e l'assenza in queste aree di segna-

li riconducibili a pigmenti a base di piombo con colore diverso dal bianco (rosso/giallo), lascia ipotizzare che anche questo elemento possa essere presente nella preparazione.

L'attuale aspetto cromatico complessivo è dovuto a pigmenti a base di ferro (terre/ocre), il quale -come detto- risulta anch'esso ubiquitario. Il ferro (Fe), che è stato individuato in modica quantità anche nelle aree di tonalità chiara come i volti della Madonna e del bambino, non fornisce informazioni univoche né sulla sua provenienza (preparazione o pigmento) né sulla cronologia di applicazione (originale o di restauro) poiché i pigmenti a base di ferro sono usati sin dall'antichità e possono essere compatibili sia con la tavolozza originaria che con restauri antichi o successivi.

Un altro elemento che risulta ubiquitario -seppure in quantità esigua- è l'arsenico (As). La sua presenza è apprezzabile in tracce quasi ovunque mentre diventa più rilevante (ma tuttavia sempre scarsa rispetto agli altri elementi ubiquitari) solo in 3 punti: uno sul lato sinistro del nimbo (X299, fig.1) e due in corrispondenza del velo della madonna (X296, X297, fig.1).

In particolare il punto sul nimbo (X299, fig.1) è caratterizzato da quantità comparabili di ferro e arsenico (fig.4) ma dalla spettroscopia di riflettanza è visibile chiaramente solo un pigmento a base di ferro, cioè ocre gialla (fig.5). Nessun pigmento a base di arsenico è stato rilevato negli stessi punti di misura da infrarosso o Raman, né dalla riflettanza; questo dato lascia ipotizzare o una quantità molto esigua di un pigmento a base di arsenico oppure tracce di un trattamento di disinfestazione del supporto ligneo – a base di arsenico, come era in uso in tempi non recenti [4]- il quale appare in uno stato fortemente compromesso da un deterioramento tipico di insetti xilofagi che giustificerebbe ripetuti interventi di manutenzione e disinfestazione.

Il manto della madonna è attualmente percepito come marrone per la mancanza dello strato di colore originario, probabilmente azzurro come testimoniano i lacerti striati di bianco attorno al volto. In queste aree l'elemento che preva-

Punto di misura	Risultati medio infrarosso
M_01_incarnato	biacca, lipide, tracce gesso, silicati
M_02_oro	gesso, resina moderna, silicati
M_03_sfondo	legno, gesso, resina moderna
M_04_rosa	lipide, gesso
M_05_blu	lipide, tracce di oltremare naturale, biacca
M_06_blu	materiale organico simile a resina moderna
M_07_incarnato	gesso, lipide
M_08_blu	biacca, lipide
M_09_bocca	lipide, carbonato di calcio
M_10_oro	lipide?
M_11_sfondo	legno e organico tipo lipide
M_12_verde	cera, oltremare naturale, biacca
M_13_sfondo chiaro	biacca e lipide

Tab. 3 – Punti di misura e risultati delle misure di spettroscopia nel medio infrarosso (M).

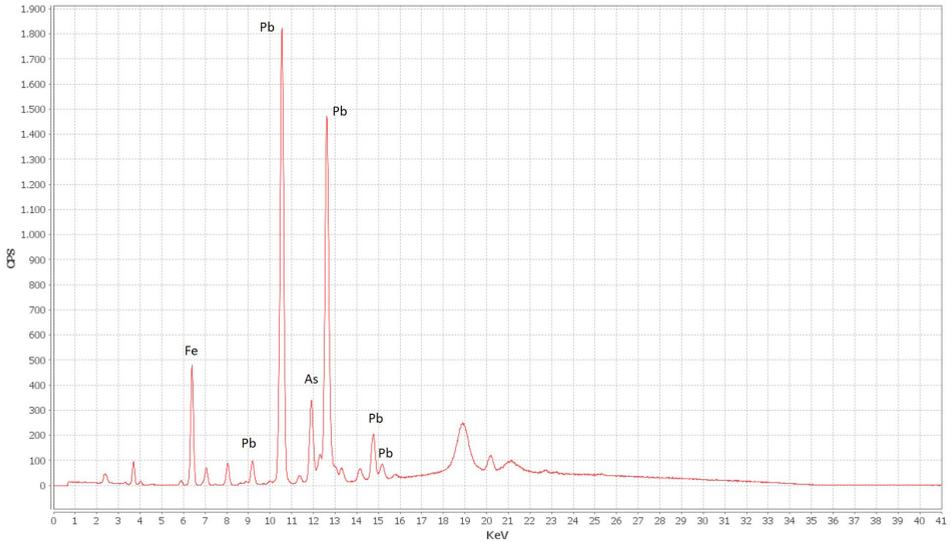


Fig. 4 – Spettro XRF ad alte energie del punto X299 con evidenziati gli elementi principali, in particolare l'arsenico (As).

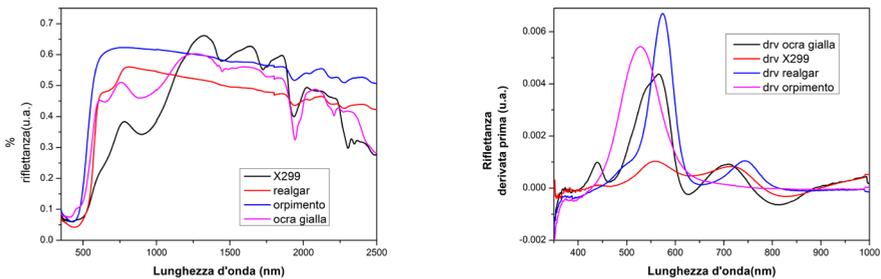


Fig. 5 – A sinistra: confronto tra lo spettro di riflettanza del punto 299 e gli standard di ocra gialla, realgar e orpimento. A destra: confronto tra le derivate prime dei suddetti spettri.

le è il piombo (Pb) con poco rame (Cu) e ferro (Fe); la spettroscopia nel medio infrarosso rileva tracce di oltremare naturale e biacca; dalla riflettanza si ottiene uno spettro poco leggibile ma simile all'oltremare naturale. Non è stato possibile attraverso la riflettanza identificare, nelle medesime zone, pigmenti a base di rame né di ferro.

Le mani e i volti sono stati oggetto di un restauro tardo. Bertelli afferma che “sotto l'ultima ridipintura dell'incarnato delle mani, il restauro ha rivelato la superficie originale, che, nella destra della Vergine, risulta messa sin dal primo

momento a oro [2]”. È stato possibile confermare la presenza dell'oro (Au) -attraverso l'analisi XRF- sulla mano destra e solo su questa (fig.6), mentre la mano sinistra risulta realizzata con pigmenti a base di ferro, per lo più ocre gialla.

L'analisi dei volti mostra la compresenza di differenti pigmenti bianchi, in particolare: biacca, carbonato di calcio e solfato di bario identificati mediante Raman e infrarosso. Il solfato di bario è da ascrivere ad un intervento di restauro mentre gli altri elementi, e cioè calcio (Ca), piombo (Pb) e zolfo (S), molto più abbondanti essendo comuni sia alla preparazione che alla composizione dei pigmenti bianchi utilizzati, possono essere riconducibili sia alla tavolozza originaria che a restauri successivi. Nei volti è stato individuato anche cromo (Cr) all'XRF. Quest'ultimo -sottoforma di ossido ed utilizzato come pigmento verde- è visibile anche in riflettanza dalle sue caratteristiche spettrali estremamente peculiari ed è dovuto ad un intervento recente di restauro.

Nei volti si rileva all'XRF mercurio (Hg) che è univocamente associato all'impiego di vermiglione (cinabro) e che è stato individuato nelle medesime aree anche mediante spettroscopia Raman. Quest'ultima tecnica svela anche l'utilizzo di CaCO_3 (bianco S. Giovanni, tab.3) in particolare nel volto del bambino dove i conteggi di calcio (Ca) aumentano vistosamente rispetto agli altri punti della tavola e quindi lasciano supporre un contributo di calcio ulteriore rispetto a quello derivante dalla preparazione. La quantità di Hg è esigua e non apprezzabile mediante riflettanza.

Lo sfondo, caratterizzato all'XRF da zolfo (S), piombo (Pb), calcio (Ca) e ferro (Fe), mostra all'infrarosso segnali di biacca e di una sostanza lipidica, mentre la spettroscopia Raman conferma la presenza di biacca.

Il nimbo allo stato attuale mostra una composizione non omogenea. Nella parte sinistra è stata individuata ocre gialla mediante riflettanza e XRF e nella parte destra la spettroscopia Raman ha individuato la presenza di giallo di marte, un idrossido di ferro in uso a partire dal XVII-XVIII sec. e dunque riconducibile ad interventi di restauro.

Sul lato sinistro dell'icona sono visibili alcuni segmenti di colore verde, parte di un tracciato verosimilmente più esteso che forse doveva separare il nimbo dallo sfondo o forse era parte dello sfondo stesso. Attualmente lo sfondo risulta chiaro, quasi scialbato. Nella parte più ampia di tale tracciato verde è stato individuato rame (Cu) all'XRF e in riflettanza sono visibili i segnali della malachite (Tab.1). La spettroscopia nel medio infrarosso rileva biacca e segnali di una cera naturale che sono visibili anche in riflettanza e possibilmente riconducibili ai restauri ad encausto menzionati nelle analisi precedenti [2].

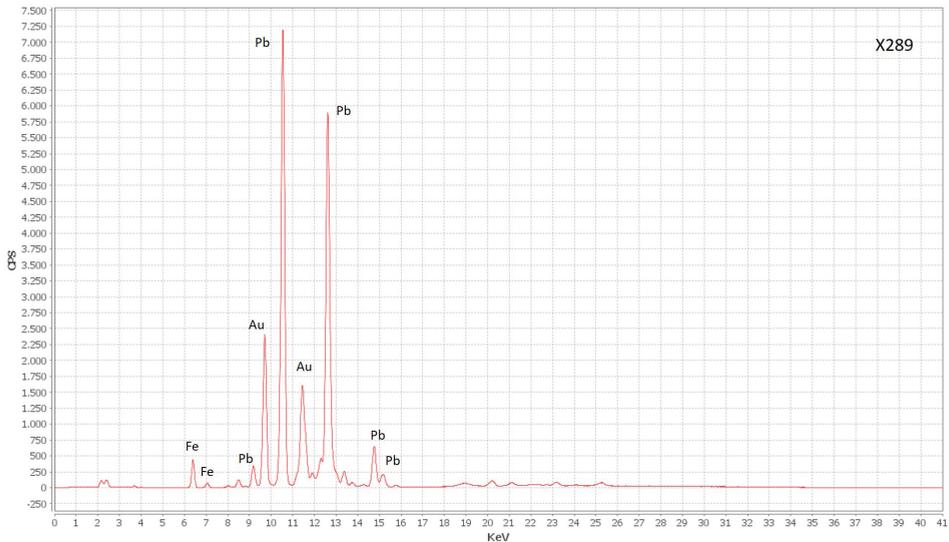


Fig. 6 – Spettro XRF ad alte energie del punto X289 con evidenziati gli elementi principali.

Leganti e materiali organici sovrammessi

Dalla spettroscopia nel medio infrarosso emerge ovunque la presenza di una sostanza lipidica e, in alcuni punti, quella di una resina moderna (Tab.3). La resina è riconducibile ai vari interventi di restauro susseguitisi nel tempo, mentre il medium lipidico potrebbe fornire informazioni sul legante.

Dalla spettroscopia di riflettanza sono visibili, nell'intervallo del vicino infrarosso e SWIR (1500-2500nm) e in ogni punto, i segnali di una sostanza organica contenente una componente lipidica. I segnali nel vicino infrarosso che caratterizzano la componente lipidica sono due doppietti negli intervalli 2306-2350nm e 1728-1758nm visibili in tutti i punti di misura ma con intensità differente: sono meno intense nelle aree caratterizzate da importanti cadute di colore -come ad esempio i punti 294 e 295 sul manto della madonna- e più intense dove è visibile ancora lo strato pittorico, come ad esempio i volti (punti 283 e 284, fig.7).

Questi segnali permangono anche dopo l'intervento di pulitura a base di metilchetone e propanolo [comunicazione personale della restauratrice] effettuato durante quest'ultimo restauro e non mostrano alterazioni della loro intensità relativa (fig.8). Tale sostanza potrebbe dunque verosimilmente essere il legante con cui è stata dipinta l'icona per due ragioni principali: l'ubiquità dei

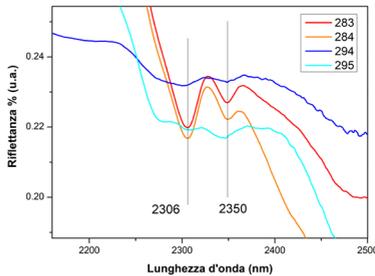


Fig. 7 – Confronto tra spettri di riflettanza -nella regione SWIR- del manto (294,295) e dei volti (283,284) dove si evidenziano gli stessi segnali del legante.

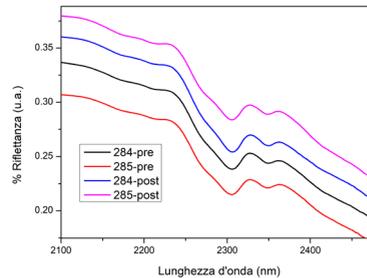


Fig. 8 – Confronto tra spettri di riflettanza sui volti (283,284) prima e dopo la pulitura con solventi organici. Si evidenzia come l'intensità relativa dei segnali riportati nell'intervallo, non venga alterata.

segnali, presenti in ogni punto di misura e l'invarianza della loro intensità relativa dopo la pulitura con solventi organici.

La componente lipidica che caratterizza i segnali visti, è compatibile sia con gli acidi grassi del tuorlo d'uovo [5] che con quelli degli olii siccativi [6]. Nelle misure FORS effettuate c'è una corrispondenza molto precisa con i segnali riportati per la tempera ad uovo su tavola [7] e, considerata l'antichità dell'icona, è più verosimile che il legante originale possa essere tuorlo d'uovo –almeno nelle parti dove la maggior parte del colore è quasi del tutto caduto ed i segnali del legante sono verosimilmente da ricondurre all'assetto originale dell'icona, mentre non è da escludersi l'uso di un olio come legante nei restauri successivi, vista la differente visibilità dei segnali lipidici nelle aree ridipinte come ad esempio i volti.

Un esempio dell'efficacia della pulitura condotta durante quest'ultimo intervento di restauro è visibile nell'area verde che divide il nimbo dallo sfondo (punto 280). Qui la spettroscopia nel medio infrarosso individua i segnali di una cera naturale, dato compatibile con i restauri ad encausto che vengono riportati tra quelli che si sono avvicendati sull'icona. Gli spettri di riflettanza in quest'area misurati prima e dopo la pulitura mostrano uno spostamento dei segnali verso quelli -già visti- di un medium lipidico (fig.9). Inoltre, se si confronta l'area verde prima e dopo la pulitura con una qualsiasi altra area di misura si nota che i segnali dell'area verde pulita corrispondono esattamente a quelli di una zona non pulita (ad es. 283), confermando che la sostanza lipidica che emerge è probabilmente il legante (fig.10).

Sulla base delle precedenti analisi [2] si afferma che l'icona è dipinta a caseina ma dagli spettri di riflettanza acquisiti non sono visibili i segnali della componente proteica che la caratterizza (Ricciardi 2012, Dooley 2013) poiché, come

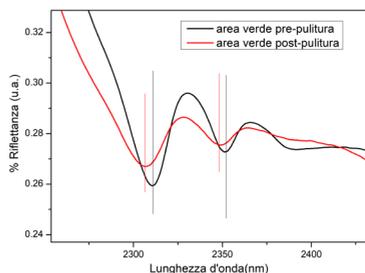


Fig. 9 – Confronto tra spettri FORS nell'area verde, prima e dopo la pulitura con solventi organici.

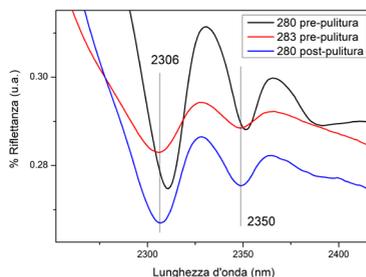


Fig. 10 – Confronto tra spettri FORS dell'area verde, prima e dopo la pulitura con solventi organici e con un punto prima della pulitura.

già visto, i segnali riconducibili al legante sono quelli di una sostanza lipidica piuttosto che proteica.

Strumentazione

XRF

La spettroscopia di fluorescenza a raggi X è una tecnica per la determinazione della composizione chimica che utilizza la fluorescenza indotta dai raggi X, analizzando un'area di dimensioni millimetriche (FOV = mm) della superficie di un materiale, in questo caso la superficie lignea e dipinta. E' una tecnica particolarmente efficace per il riconoscimento dei metalli di transizione e altri elementi pesanti. In particolare l'analizzatore utilizzato è un XRF X-200 Mining Analyzer della SciAps adatto per elementi nobili, elementi di transizione e metalli pesanti. Gli spettri sono stati acquisiti in modalità Alloy, che ha permesso la determinazione quantitativa della composizione elementare utilizzando librerie di riferimento specifiche. Per la rilevazione degli elementi sono state utilizzate due misure, utilizzando il tubo a raggi X di 40 kV per gli elementi pesanti e di 10 kV per quelli leggeri, con un tempo di esposizione di 30 secondi. Per ogni singola misura l'area analizzata è di circa 8 mm di diametro.

FORS-VIS-NIR-SWIR

Gli spettri di riflettanza sono stati acquisiti mediante uno spettrometro portatile Malvern Panalytical ASD FieldSpec 3 Pro che opera nell'intervallo 0,4-2,5 μm composto da tre spettrometri distinti che coprono la gamma spettrale di 350-2500 nm. L'ampiezza della metà massima (FWHM) della risposta spettrale dell'ASD a 700 nm è di 3 nm, a 1400 nm è di 10 nm e a 2100 nm è di 10 nm. Le misure sono state condotte utilizzando la sonda a contatto in dotazione. Per ogni punto sono stati collezionate 10 misure e successivamente ne è stata analizzata la media.

Spettrofotometria ER-FTIR

Lo spettrometro ALPHA-R prodotto da Bruker Optics è costituito da una sorgente di radiazione infrarossa Global, un interferometro di Michelson modificato per lavorare in ogni condizione ambientale e orientamento spaziale (RockSolid (TM)), un rivelatore a temperatura ambiente DLaTGS ed un modulo di campionamento in riflessione esterna che consente di lavorare con un angolo d'incidenza di circa 20° . Il suo peso è di circa 7 kg e le sue dimensioni sono di $20 \times 30 \times 12 \text{ cm}^3$. Lo strumento è inoltre dotato di una video camera USB ad alta risoluzione che consente di visualizzare e monitorare il punto esatto di analisi. Nel caso in esame sono stati registrati 200 interferogrammi nel range $7500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ con una risoluzione spettrale di 4 cm^{-1} . La correzione per l'assorbimento di background è stata effettuata registrando lo spettro di riflettanza di una superficie d'oro utilizzata come di consueto come riferimento. L'ampiezza dell'area esaminata è pari a circa 28 mm^2 .

Spettrofotometria Raman

Lo spettrofotometro Raman BRAVO prodotto da BrukerOptics utilizza una nuova tecnologia brevettata di recente chiamata SSETM (SequentiallyShiftedExcitation) per attenuare il fenomeno della fluorescenza [1,2]. L'utilizzo non convenzionale di due laser a differenti lunghezze d'onda (DuoLaserTM) consente di raccogliere spettri Raman fino a 3.200 cm^{-1} e quindi evidenziare anche la regione dei CH stretching.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Thunø, *The Pantheon in the Middle Ages*, in: Marder TA, Wilson Jones M, *The Pantheon: From Antiquity to the Present*. Cambridge 2015, pp. 231-254.
- [2] C. Bertelli, *La Madonna del Pantheon*, in “Bollettino d’arte”, XLVI, 1961, pp. 24-32.
- [3] L. Riccardi, *Le icone a Roma nel Medioevo*, in: *Roma Medioevale, Il volto perduto della città* a cura di Marina Righetti e Anna Maria D’Achille, De Luca Editori d’Arte, Roma 2022, pp. 51-54.
- [4] A. Koziróg, K. Rajkowska, A. Otlewska, M. Piotrowska, A. Kunicka-Styczyńska, B. Brycki, P. Nowicka-Krawczyk, M. Kościelniak, B. Gutarowska, *Protection of Historical Wood against Microbial Degradation—Selection and Application of Microbiocides*. Int. J. Mol. Sci. 2016, 17, pp. 1364-1379. <https://doi.org/10.3390/ijms17081364>
- [5] K.A. Dooley, S. Lomax, J.G. Zeibel, C. Miliani, R. Paola, A. Hoenigswald, L. Murray, J.K. Delaney, *Mapping of egg yolk and animal skin glue paint binders in Early Renaissance paintings using near infrared reflectance imaging spectroscopy*, Analyst, 2013,138, pp. 4838-4848.
- [6] S.R. Amato, A. Burnstock, A. Michelin, *A Preliminary Study on the Differentiation of Linseed and Poppy Oil Using Principal Component Analysis Methods Applied to Fiber Optics Reflectance Spectroscopy and Diffuse Reflectance Imaging Spectroscopy*, Sensors 2020, 20, pp. 7125-7139. <https://doi.org/10.3390/s20247125>
- [7] Ricciardi, P., Delaney, J.K., Facini, M., Zeibel, J.G., Picollo, M., Lomax, S. and Loew, M. (2012), *Near Infrared Reflectance Imaging Spectroscopy to Map Paint Binders In Situ on Illuminated Manuscripts*, Angew. Chem. Int. Ed., 51: pp. 5607-5610.
<https://doi.org/10.1002/anie.201200840>

Analisi per immagine sugli affreschi di Sebastiano del Piombo in Villa Farnesina

Chiara Anselmi^{a1}, Manuela Vagnini^b, Michela Azzarelli^b, Antonio Sgamellotti^{c,d}

L'attuale Villa Farnesina fu edificata all'inizio del '500 per volontà di Agostino Chigi, facoltoso banchiere senese che ne affidò la progettazione a Baldassarre Peruzzi. All'epoca l'edificio era noto come il Palazzo del Giardino e la decorazione degli interni fu affidata allo stesso Peruzzi, a Raffaello, a Giovanni Antonio Bazzi -detto il Sodoma- e al giovane Sebastiano Luciani che Chigi aveva portato con sé nel 1511 da Venezia. Sebastiano e Raffaello sono gli autori delle decorazioni delle due logge al piano terreno -la Loggia di Galatea e la Loggia di Amore e Psiche- entrambe inizialmente aperte sui giardini antistanti. Nel 1579 la villa divenne proprietà dei Farnese attraverso l'acquisto da parte del cardinale Alessandro Farnese il Giovane e da allora ne reca il nome. La storia della villa e delle sue decorazioni è strettamente legata alla storia dei restauri e degli interventi strutturali che si sono avvicendati per salvaguardarne gli affreschi, dall'acquisto dei Farnese fino agli anni '70 del secolo scorso². Alla fine del '600 vennero chiuse le logge al pianterreno a causa dei danni strutturali che interessavano anche gli affreschi; risale a questi anni l'intervento di Carlo Maratti per consolidare gli intonaci e recuperarne le pitture³. Ulteriori imponenti interventi vennero effettuati dal 1861 sotto la proprietà del Duca di Ripalda che promosse importanti lavori di consolidamento resisi necessari a fronte dei distacchi di intonaco causati -in quegli anni- dalle vibrazioni prodotte in seguito alla costruzione dei muraglioni del Tevere⁴. Negli anni '30 del Novecento la villa -ora di proprietà dello stato

1 ^a Istituto di Ricerca sugli Ecosistemi Terrestri, CNR-IRET.

^b Laboratorio di Diagnostica per i beni culturali, LabDia.

^c Accademia Nazionale dei Lincei.

^d Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia.

2 V. Lapenta, A. Vicenzi, *La Villa Farnesina a Roma*, Modena 2017, pp. 5-7.

3 A. Mignosi Tantillo, *Restauri alla Farnesina*, Bollettino d'Arte, V, 1972, pp. 33-43.

4 V. Lapenta, *Villa Farnesina una storia di resilienza in Roma capitale* in "Villa Farnesina: un esempio di resilienza e valorizzazione da Roma capitale a oggi - L'Ottocento a Villa Farnesina.

italiano- fu scelta come sede della Reale Accademia d'Italia e furono eseguiti i lavori di adeguamento necessari alla nuova funzione dell'edificio. Negli anni '50 del Novecento, con l'aumento del traffico veicolare pesante sul Lungotevere, si ripresentò il problema delle vibrazioni sulla tenuta degli intonaci e degli affreschi. La situazione divenne così grave che il prof. Pasquale Rotondi, direttore dell'Istituto Centrale per il Restauro (ICR) fece applicare grandi reti di nylon sotto gli affreschi per raccogliere i pezzi che cominciavano a cadere. Nel 1971, dopo undici anni dalla presentazione del progetto, venne finalmente realizzata la soluzione proposta dall'Ing. Colonnetti che prevedeva una modifica del piano stradale adiacente per ridurre l'entità delle vibrazioni generate dal traffico veicolare e garantire in tal modo la sicurezza degli affreschi⁵.

La modifica consisteva nell'inserimento di una piastra galleggiante formata da elementi di gomma capaci di ammortizzare le vibrazioni indotte dal traffico, riducendole ad un quinto della loro potenza d'urto e di fatto salvare in tal modo gli affreschi della villa dal progressivo distacco⁶.

Subito dopo questo innovativo intervento –nel 1972- venne effettuata una campagna di restauro da parte dell'ICR all'interno della Loggia di Galatea –la più interessata dai danni provocati dalle vibrazioni. Tale restauro ha coinvolto le lunette, *Polifemo* e il *Trionfo di Galatea* fornendo informazioni preziose in particolare su *Polifemo* il quale risultava fortemente compromesso da precedenti e pesanti interventi di restauro che ne occultavano il paesaggio originale, riportato alla luce proprio durante i restauri del '72. In tal modo è stato possibile ricostruire le giornate dell'affresco e chiarire i dubbi sull'autenticità della tunica di *Polifemo* che si credeva dipinta successivamente ma che i prelievi hanno mostrato essere prevista ed eseguita dallo stesso Sebastiano⁷.

Da allora, numerosi cantieri di restauro ad opera dell'ICR si sono succeduti nella Villa Farnesina e qui di seguito vengono illustrati i risultati delle analisi per immagine effettuate -insieme ad analisi spettroscopiche non-invasive puntuali- sulle lunette e sul *Polifemo* in occasione dell'ultimo di questi, condotto dall'ICR all'interno della Loggia di Galatea nel 2021/22. I risultati vengono mostrati e discussi integrandoli -laddove risulti necessario- con quelli delle analisi puntuali.

Il duca di Ripalda, il conte Primoli e Roma nuova capitale d'Italia". Atti dei Convegni Lincei, Roma 2023, 349, pp. 15-32.

5 V. Lapenta, cit. p. 25.

6 V. Lapenta, cit. pp. 26-32

7 P. Santopadre, P. Bianchetti, G. Sidoti, P. Moioli, C. Seccaroni, *Il Polifemo di Sebastiano del Piombo e la Galatea di Raffaello: nuove acquisizioni tecniche*, Bollettino ICR-Nuova Serie, 2012, N. 24-25, pp. 15-25.

Le analisi per immagine che sono state eseguite e che vengono di seguito esposte comprendono l'infrarosso falso colore e la riflettografia in infrarosso.

Analisi IRFC (Infrarosso Falso Colore)

La policromia che caratterizza le lunette di Sebastiano è stata oggetto di discussione sia in rapporto agli equilibri cromatici presenti nella loggia prima della loro esecuzione -cioè la volta affrescata da Peruzzi- sia a quelli successivi cioè il *Trionfo di Galatea* di Raffaello. Uno dei temi ricorrenti nelle relazioni tecniche⁸ così come nelle valutazioni storico-artistiche⁹ riguardo questa prima opera di Sebastiano all'interno di Villa Farnesina è l'innovativa scelta cromatica, caratterizzata da inediti accostamenti di colore per realizzare effetti cangianti del tutto sorprendenti -a quel tempo- per la scuola pittorica romana. Tale policromia che colpisce ancora oggi in relazione all'impianto cromatico della Loggia di Galatea è stata spesso associata -senza supporto analitico- all'impiego di pigmenti altrettanto sorprendenti "rari ed inusitati"¹⁰, come se un effetto cromatico tanto spiazzante dovesse essere attribuito alla eventuale rarità dei materiali e non all'abilità dell'artista. Dai dati raccolti emerge invece una tavolozza del tutto ordinaria per quanto attiene la tipologia dei pigmenti utilizzati, i quali risultano essere quasi tutti a base di ferro -i più stabili per l'affresco- accompagnati da qualche pigmento a base di rame che però non è mai deducibile dallo strato di colore superficiale ma solo dall'analisi chimica elementare e quindi presente verosimilmente negli strati sottostanti. La vera peculiarità di Sebastiano in termini di pigmenti è piuttosto l'oltremare naturale, usato nelle lunette sopra strati preparatori di colore azzurro anch'essi e con estrema opulenza in *Polifemo* dove è steso direttamente sull'intonaco¹¹. Tale pigmento è estremamente connotativo delle origini veneziane dell'artista; nel Rinascimento, infatti, Venezia era uno dei maggiori centri di importazione di merci provenienti dall'oriente¹² e, tra queste, vi erano

8 A. Angelini, *Sulla tecnica della pittura murale nella villa Farnesina*, RACAR : Revue d'art canadienne / Canadian Art Review, 1985,12(2), pp. 161-168.

9 C. Barbieri, *Venezia a Roma: "la maniera disforme" di Sebastiano nella Loggia della Galatea*, in "STUDIOLO", 12, 2016.

10 A. Angelini, cit.

11 P. Santopadre, P. Bianchetti, G. Sidoti, P. Moioli, C. Seccaroni, cit.

12 A. Mozzato, *The Pigment Trade in Venice and the Mediterranean in the Second Half of the Fifteenth Century*, in "Renaissance Studies in Honor of Joseph Connors" 2, Cambridge 2013, pp. 171-179.

i minerali provenienti dall’Afghanistan da cui si ricava il pigmento di oltremare naturale, chiamato anche lapislazzuli. Ciò non significa naturalmente che l’oltremare naturale non fosse noto a Roma o che non fosse diffuso in altri luoghi al di fuori di Venezia, ma l’uso che ne fa Sebastiano all’interno della Loggia di Galatea è certamente il più esteso nell’ambito delle decorazioni di Villa Farnesina. Altre occorrenze –molto limitate- di oltremare naturale all’interno della villa sono state riscontrate nella Loggia di Amore e Psiche dove è stato usato per connotare la veste di Giunone¹³ e nella Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane dove compare, in miscela con l’azzurro di smalto, sulla parete principale, quella nord, nel mantello di Alessandro e nelle sfumature azzurre delle vesti dei putti¹⁴. Ricordiamo che nel *Trionfo di Galatea* di Raffaello, proprio accanto a *Polifemo* dove l’oltremare naturale è protagonista dell’affresco almeno quanto il ciclope, è stato individuato –quasi a farne da contraltare- un altro azzurro estremamente peculiare: il blu egiziano¹⁵. Questa occorrenza è attualmente la prima del Rinascimento, dopo secoli di oblio, di un pigmento antichissimo –probabilmente il primo nella storia dell’arte ad essere prodotto dall’uomo¹⁶. Nonostante rimanga tuttora ignota la fonte di approvvigionamento di un pigmento a quel tempo conosciuto solo attraverso lo studio dei testi antichi¹⁷, certamente colpisce la scelta di Sebastiano, così come di Raffaello, di utilizzare materiali –e nella fattispecie per entrambi si tratta di un pigmento azzurro- fuori dall’uso comune.

Da notare, inoltre, come nonostante la prossimità dei luoghi di origine di Sebastiano ad uno dei più noti giacimenti di terra verde dell’epoca, cioè quello del Monte Baldo, tale pigmento non è stato rinvenuto in alcuna campitura verde né delle lunette, né di *Polifemo*. L’unico pigmento che denota –seppure marcatamente- la provenienza veneta dell’artista negli affreschi di Villa Farnesina, sembra dunque essere l’oltremare naturale.

13 C. Seccaroni, T. Frizzi, C. Anselmi, N. Aresi, A. Daveri, B. Doherty, M. Vagnini, A. Sgamellotti, *I Colori della Loggia: indagini diagnostiche*, in “I Colori della Prosperità: frutti del vecchio e nuovo mondo.” A cura di A. Sgamellotti e G. Caneva, Roma 2017, pp. 47-73.

14 M. Vagnini, C. Anselmi, M. Azzarelli, A. Sgamellotti, *Things Always Come in Three: Non-Invasive Investigations of Alexander and Roxane’s Wedding Room in Villa Farnesina*, Heritage, 2021, 4(4), pp. 2792-2809.

15 C. Anselmi, M. Vagnini, C. Seccaroni, M. Azzarelli, T. Frizzi, R. Alberti, M. Falcioni, A. Sgamellotti, *Imaging the antique: unexpected Egyptian blue in Raphael’s Galatea by non-invasive mapping*. Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali, 31, 2020, pp. 913-917.

16 M. Nicola, R. Gobetto, A. Masic, *Egyptian blue, Chinese blue, and related two-dimensional silicates: from antiquity to future technologies. Part A: general properties and historical uses*. Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali, 34, 2023, pp. 369-413

17 M.V. Pollione, *De Architectura*, Milano 1990, pp. 344-345.

Azzurro

Nell'azzurro del cielo di tutte le lunette è stato individuato l'uso dell'oltremare naturale. L'oltremare naturale ha una risposta molto caratteristica all'IRFC e muta la sua colorazione da azzurro a rosso/rosa (Fig.1). Questa risposta così peculiare dipende dalle proprietà spettrali del pigmento e dalla tecnica analitica



Fig. 1 – Tereo, Filomela e Progne. A sinistra: dettaglio in luce visibile; a destra: dettaglio in IRFC.

utilizzata. Tuttavia poiché l'oltremare (sia naturale che di sintesi) non è l'unico pigmento a fornire una risposta rosso/rosa all'IRFC è necessario utilizzare altre tecniche analitiche non-invasive per determinarne univocamente la natura. La riflettanza nel visibile-vicino infrarosso (FORS VIS-NIR-SWIR) –tecnica che fornisce informazioni sul colore dello strato più esterno di una superficie- ha evidenziato nello strato superficiale di tutti i cieli delle lunette lo spettro caratteristico dell'oltremare¹⁸ mentre la spettroscopia nel medio infrarosso (ER-FTIR) ha consentito di stabilirne univocamente l'origine naturale¹⁹. Nel cielo di ciascuna lunetta è stata rilevata mediante fluorescenza a raggi X (XRF) anche la presenza di cobalto (Co)²⁰ che rende conto di uno strato sottostante realizzato probabilmente con azzurro di smalto (il cui elemento caratteristico è il cobalto).

18 C. Anselmi, M. Vagnini, A. Sgamellotti, risultati inediti.

19 C. Miliani, A. Daveri, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *CO₂ entrapment in natural ultramarine blue* "Chemical Physics Letters", 2008, 466(4-6), pp. 148-151.

20 C. Anselmi, M. Vagnini, A. Sgamellotti, risultati inediti.



Fig. 2 – Pandroso ed Erse. A sinistra: dettaglio in luce visibile; a destra: dettaglio in IRFC.

L'azzurro di smalto -o smaltino- è un vetro potassico contenente cobalto che ne costituisce il cromoforo ed utilizzato per la produzione di vetri e tessere musive nell'antichità, dal XIV sec. in pittura e dal XV sec. nella pittura murale²¹. L'azzurro di smalto mostra all'IRFC la medesima risposta rosso/rosa dell'oltremare naturale. Nelle lunette l'azzurro di smalto è stato anche individuato in superficie, utilizzato per ottenere effetti cangianti sui panneggi e non solo come base per l'oltremare naturale.

Un esempio di tale utilizzo è visibile -sebbene non più apprezzabile nelle tonalità originaria- nella veste gialla della lunetta raffigurante Pandroso ed Erse (fig.2). Nelle aree più scure, dove attualmente il colore percepito è molto più affine al grigio, è presente lo smaltino, deducibile dalla presenza di cobalto all'analisi XRF e dalle caratteristiche dello spettro FORS che tuttavia ne restituisce solo in parte il comportamento, risultando non più leggibile in corrispondenza dell'intervallo di lunghezze d'onda dell'azzurro. Lo stesso impiego è riscontrabile nel panneggio delle maniche di Filomela e Progne nella lunetta che le raffigura e in quello della veste di Giunone nella lunetta omonima. Tali campiture attualmente di colore grigio, diventano rosa in IRFC, segnalando la presenza di azzurro di smalto degradato; tale alterazione modifica la percezione del colore visibile ma non il suo comportamento all'IRFC che fornisce ugualmente una risposta rosso/rosa proprio come il pigmento integro e come il cielo dello sfondo a base -almeno in superficie- di oltremare naturale.

21 B. H. Berrie, *Mining for colour: new blues, yellows, and translucent paint*. "Early science and medicine", 2015, 20.4-6, pp. 308-334.

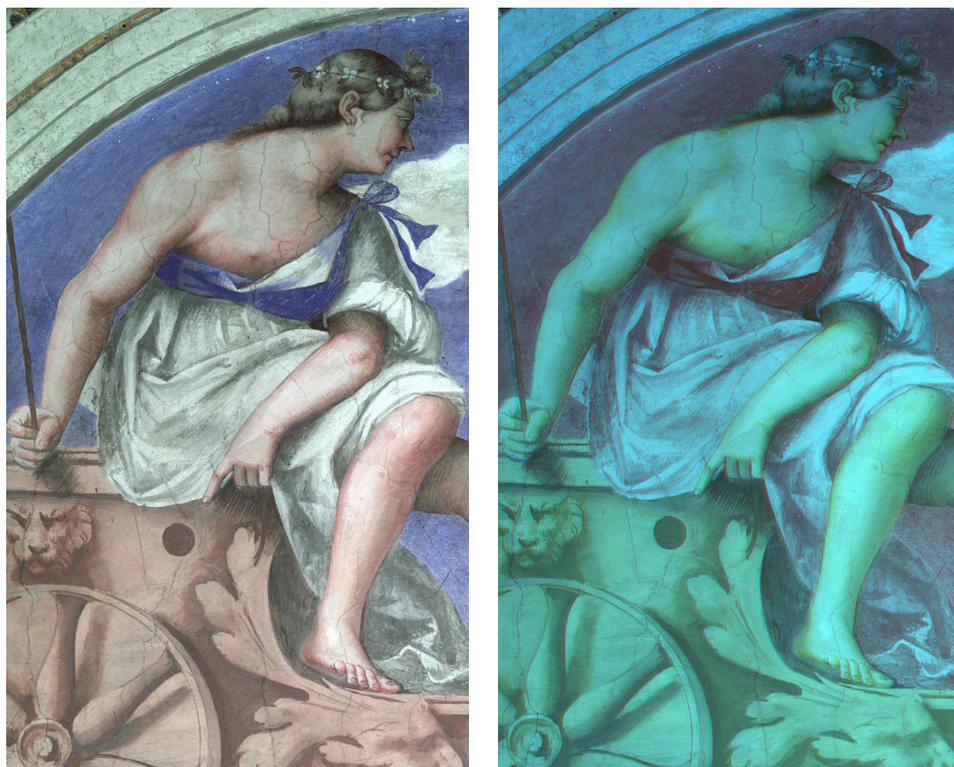


Fig. 3 – Giunone sul carro. A sinistra: dettaglio in luce visibile; a destra: dettaglio in IRFC.

L'alterazione dell'azzurro di smalto è un processo noto ed ampiamente studiato nei dipinti ad olio ma presente anche in quelli murali -seppure con occorrenze più limitate e legate alle condizioni ambientali in cui è stato realizzato l'affresco²².

In dipendenza dell'entità del degrado, è però possibile un'identificazione del pigmento –ormai non più azzurro- basata sull'uso congiunto della fluorescenza a raggi X e della FORS²³ come accade per le lunette.

Contestualmente al cobalto le misure di fluorescenza a raggi X condotte sul cielo delle lunette non hanno evidenziato la presenza di bismuto (Bi). Il

22 D. Bersani, M. Berzioli, S. Caglio, A. Casoli, P. Lottici, L. Medeghini, P. Zannini, *An integrated multi-analytical approach to the study of the dome wall paintings by Correggio in Parma cathedral* "Microchemical journal", 2014, 114, pp. 80-88.

23 G. Poldi, *L'individuazione del blu di smalto sano e decolorato in dipinti mediante ED-XRF e spettrometria in riflettanza*, in A.T.I.V. Primo convegno interdisciplinare sul vetro nei beni culturali e nell'arte di ieri e di oggi, atti del convegno, Parma 2009, pp. 11-21.



Fig. 4 – A sinistra: Giunone sul carro. In alto: dettaglio in luce visibile; in basso: dettaglio in IRFC. A destra: Scilla e Niso. In alto: dettaglio in luce visibile; in basso: dettaglio in IRFC.

bismuto associato al cobalto nelle campiture azzurre è stato individuato nella Loggia di Amore e Psiche (1518) e nella Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane affrescata da Giovanni Antonio Bazzi, detto il Sodoma, al primo piano della villa (1518-19).

La presenza di impurezze di bismuto nell'azzurro di smalto -nota a partire dal XVI secolo- testimonia i progressi compiuti nella tecnica di estrarre i coloranti a base di cobalto dalle scorie del bismuto²⁴. Lo sviluppo di questa metodologia è circoscritto spazio-temporalmente: la si ritrova documentata nell'area di Schneeberg, nell'Erzgebirge (Germania) agli inizi del XVI sec. per diventare obsoleta

²⁴ C. Seccaroni, J.-P. Haldi, *Cobalto, zaffera, smalto dall'antichità al XVIII secolo*. Roma 2016, pp. 94-96.

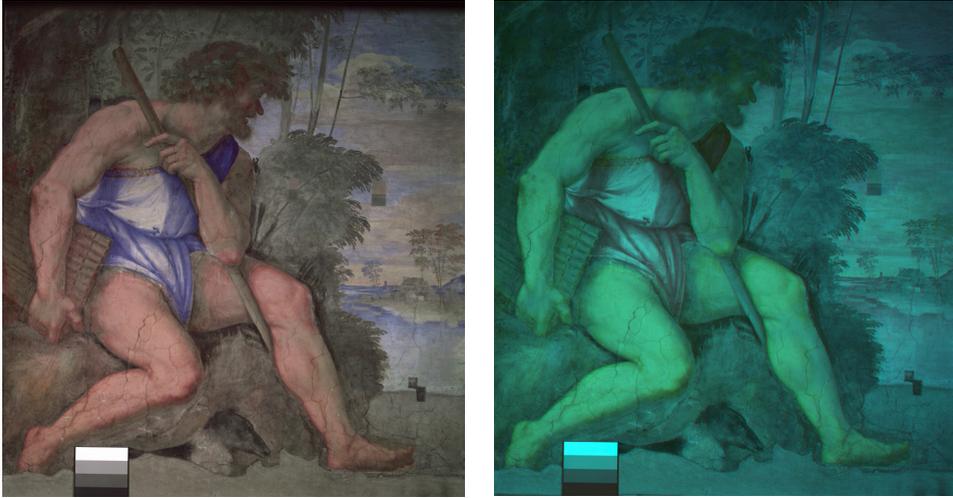


Fig. 5 – Polifemo. A sinistra: dettaglio in luce visibile; a destra: dettaglio in IRFC.

già alla fine dello stesso²⁵; perciò la presenza/assenza di bismuto contestualmente al cobalto è solitamente un'informazione importante ai fini conoscitivi dell'opera studiata perché fornisce un'indicazione temporale circoscritta. All'interno della Villa Farnesina, ad esempio, è stato utilizzato azzurro di smalto con differente composizione: senza bismuto nelle lunette e con bismuto nella Loggia di Amore e Psiche e nella Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane. È dunque possibile apprezzare attraverso l'impiego di un medesimo pigmento, nello spazio di pochi anni e all'interno dello stesso edificio, l'evoluzione delle tecniche produttive dei materiali artistici e la loro velocità di diffusione.

Nella lunetta raffigurante *Giunone sul carro* si evidenzia un ampio uso dell'oltremare naturale che oltre a caratterizzare il cielo è impiegato anche per la parte superiore della veste della dea e -in miscela con altri pigmenti- per il pavone sulla destra. In particolare l'oltremare naturale è stato utilizzato per tratteggiarne il collo, mescolato ad un pigmento rosso a base di ferro (Fe) e il corpo, in miscela con un pigmento verde anch'esso a base di ferro. L'IRFC mostra le sfumature rosse dell'oltremare naturale presenti su tutto il corpo dell'animale (fig.4). Oltremare naturale è presente anche nelle righe che decorano la veste di Icaro e nelle sfumature della manica cangiante di Niso (fig.4).

25 C. Seccaroni, J.-P. Haldi, cit. p. 96.

Tra gli affreschi realizzati da Sebastiano all'interno della Villa Farnesina, quello che colpisce di più per il tono brillante dell'azzurro –dovuto proprio all'oltremare naturale- è quello raffigurante *Polifemo*.

L'azzurro della veste del ciclope così come il cielo ed il paesaggio sullo sfondo in basso a destra sono dipinti con oltremare naturale, confermato da misure FORS ed ER-FTIR, la cui intensità -come evidenziano le immagini IRFC (fig.5)- è molto maggiore di quella vista per le lunette. La tecnica di stesura dell'oltremare utilizzata per *Polifemo* è differente rispetto alle lunette: dall'analisi stratigrafica²⁶ non si vede nessuno strato di pigmenti sotto l'oltremare naturale il quale è steso direttamente sulla preparazione, mentre nel cielo si ravvisa -sempre dalle stratigrafie- la presenza di smaltino ma nello strato più esterno, sopra l'oltremare naturale, probabilmente dovuto ad un restauro successivo. La quantità è però così esigua da non essere evidenziato né dall'analisi XRF né dalla FORS.

Verde

La risposta all'IRFC delle campiture verdi risulta meno omogenea rispetto a quanto visto per i cieli e le aree azzurre. Ciò è dovuto all'impiego nello strato superficiale di più pigmenti con risposta IRFC differente. Una risposta IRFC di colore blu è la più comune per la maggior parte dei pigmenti verdi, con poche eccezioni.

In tutte le lunette si ravvisa questa risposta con gradazioni di blu più o meno marcate in dipendenza dei pigmenti presenti nello strato superficiale. Diversamente da quanto già riportato²⁷, i verdi di Sebastiano sono costituiti da uno strato superficiale di terra verde steso verosimilmente sopra un pigmento a base di rame rilevato all'XRF ma non visibile in FORS.

L'analisi FORS infatti evidenzia la caratteristica firma spettrale di una terra verde ed in particolare quella che viene definita "di Cipro". Con il termine "terra verde" si intende una classe di minerali a base di ferro (Fe), alluminio (Al), potassio (K), magnesio (Mg) e silicio (Si) usati sin dall'antichità e in particolar modo per la pittura murale perché resistenti alle condizioni di esecuzione dell'affresco²⁸. Gli autori romani Vitruvio e Plinio indicano in Smirne e Verona le due

26 P. Santopadre, P. Bianchetti, G. Sidoti, P. Moioli, C. Seccaroni, cit.

27 A. Angelini, cit.

28 A. Fanost, A. Gimat, L. de Viguierie, P. Martinetto, A-C. Giot, M. Clémancey, G. Blondin, F. Gaslain, H. Glanville, P. Walter, G. Mériquet, A-L. Rollet, M. Jaber, *Revisiting the identifi-*

fonti principali di terra verde in Europa, menzionando il pigmento come *creta viridis*²⁹ o *appianum*³⁰ in dipendenza della provenienza, rispettivamente. Con Verona si intende la zona del Monte Baldo, da dove il minerale veniva estratto, mentre Smirne indica in realtà il luogo di transito e commercio del pigmento che veniva estratto dal massiccio di Troodos a Cipro³¹. Entrambi sono composti per lo più da celadonite ma è possibile distinguerne la tipologia e la provenienza mediante FORS³².

Nella lunetta raffigurante Tereo, Filomela e Progne è interessante il confronto tra la risposta delle vesti di Progne e Filomela, e le sfumature verdi della cinta di Tereo. Quest'ultimo particolare all'IRFC non assume una colorazione blu ma piuttosto sembra confondersi con la risposta del cielo. Ciò si spiega analizzando lo spettro FORS che mostra per quest'area una miscela di azzurro di smalto e ocra gialla. In IRFC la risposta dell'azzurro di smalto prevale sull'ocra conferendo una colorazione finale simile al cielo e differente dalle vesti di Progne e Filomela ma anche da altri particolari verdi dello stesso Tereo come le sfumature sulla manica ed i bottoni (fig.6) che mostrano una risposta ancora diversa e più simile a quella della terra verde.

Nella lunetta raffigurante Dedalo e Icaro la parte verde delle ali di Dedalo mostra anch'essa una costruzione cromatica complessa. Il pigmento predominante è la terra verde di Cipro che nelle zone più chiare è mescolata con ocra gialla. Il risultato è apprezzabile all'IRFC con la risposta differente di queste due zone (fig.7).

Rosso, Giallo, Arancio e Incarnati

Le campiture rosse, gialle e tutti gli incarnati risultano costituite da pigmenti a base di ferro (Fe) come evidenziato dall'analisi XRF. Sempre all'analisi XRF si evidenziano tracce di mercurio (Hg) corrispondenti all'impiego di cinabro ma non visibili all'analisi FORS. L'analisi IRFC restituisce la medesima risposta cromatica per le campiture rosse e gialle, annullando in tal modo qualsiasi diffe-

cation of commercial and historical green earth pigments "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects", 2020, 584, pp. 124035-124049.

29 M.V. Pollione, cit. pp. 352-355.

30 Plinio, *Natural History*, Vol. IX, Book XXXIV, 26, Cambridge 1952.

31 D. Hradil, A Píšková, J Hradilová, P Bezdička, *Mineralogy of Bohemian green earth pigment and its microanalytical evidence in historical paintings* "Archaeometry", 2011, 53.3, pp. 563-586.

32 A. Fanost, cit.



Fig. 6 – Tereo, Filomela e Progne. A sinistra: dettaglio in luce visibile; a destra: dettaglio in IRFC.



Fig. 7 – Dedalo e Icaro. A sinistra: dettaglio in luce visibile; a destra: dettaglio in IRFC.

renza di tonalità presente nel visibile dove invece è apprezzabile una complessa modulazione dei rossi e gialli non solo nelle vesti rosse, viola, arancio e nelle lumeggiature, ma anche negli incarnati, e nella capigliature dei personaggi come accade ad esempio per la lunetta raffigurante Scilla e Niso (fig.8). Le tonalità degli incarnati sono diversificate aggiungendo bianco S.Giovanni (carbonato di calcio) ad un pigmento rosso/bruno a base di ferro.

Riflettografia in infrarosso (IRR)

L'applicazione della riflettografia in infrarosso (IRR) agli affreschi consente di visualizzare, laddove presenti, gli interventi eseguiti successivamente, a secco, insieme ad alcune particolarità della tecnica esecutiva come incisioni o spolvero



Fig. 8 – Scilla e Niso. Dall’alto: immagine in luce visibile, immagine in IRFC.

o, ancora, eventuali reintegrazioni dovuti a precedenti restauri. La tecnica di esecuzione degli affreschi di Sebastiano nella Villa Farnesina è descritta come molto libera e rapidissima; in particolare si evidenzia come Sebastiano per le lunette non usasse “[...] disegni preparatori, né spolveri e grafiti, ma lavorava in estemporanea esecuzione”³³.

L’IRR sulle lunette ha consentito di confermare sostanzialmente questa descrizione che si mostra con chiarezza, ad esempio, nel caso di Perdix dove tra il drappo bianco ed il cielo non è visibile alcun tratto di separazione. Ciò accade perché il drappo bianco è realizzato con bianco S.Giovanni, la stessa matrice dell’intonaco, ed il cielo con oltremare naturale il quale, essendo trasparente all’infrarosso, mostra all’IRR l’intonaco sottostante in continuità con il drappo



Fig. 9 – Perdix e le pernici. Dettaglio in IRR.



Fig. 10 – Tereo, Filomela e Progne.

(fig. 9). A questa esecuzione estremamente libera si affiancano alcuni particolari realizzati a secco come il pigmento -opaco all'infrarosso- con cui Sebastiano delinea la volumetria delle vesti, steso a pennello con un legante. Ciò è evidente in modo particolare nella veste di Tereo (fig.10), nella manica di Giunone (fig.11), nel drappo sulle spalle di Scilla (fig.12) e nella veste della sibilla cumana (fig.13).

Si rileva, seppure come eccezione nell'apparato figurativo delle lunette, l'uso dello spolvero per la realizzazione della ruota del carro di Giunone (fig.14). Se dai dati emersi è evidente che la tunica di Polifemo è stata realizzata ad affresco da Sebastiano ed addirittura da egli prevista come “[...] dimostra il graffito del contorno sulla spalla sinistra della figura”³⁴, è probabile che ai suoi occhi qualche aggiustamento in fase finale fosse comunque necessario poiché dall'IRR si vede

34 A. Mignosi Tantillo, cit.



Fig. 11 – Giunone
sul carro.



Fig. 12 – Scilla e
Niso.

che il contorno della spalla non coincide con il margine superiore della veste, la quale finisce poco sopra di essa nella stesura finale (fig.15). Il serto di foglie sul



Fig. 13 – Apollo e la Sibilla Cumana. Dettagli in IRR.

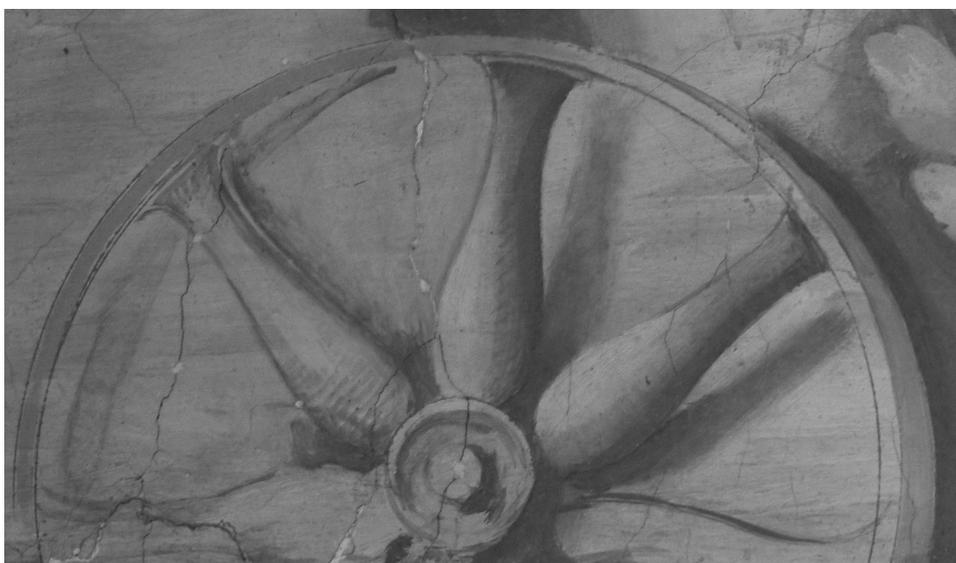


Fig. 14 – Giunone sul carro. Dettaglio in IRR.

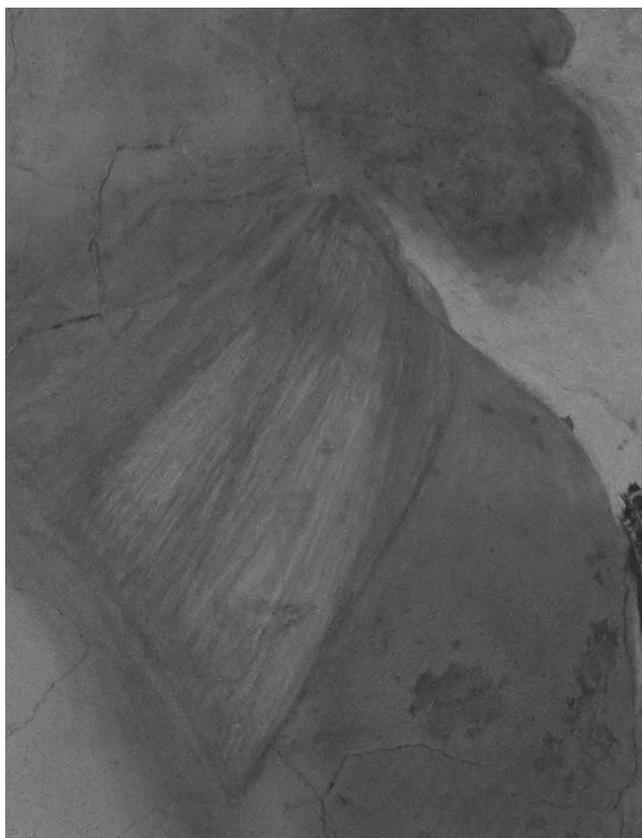


Fig. 15 – Polifemo. Dettaglio in IRR.



Fig. 16 – Polifemo. Dettaglio in IRR.



Fig. 17 – Polifemo. A sinistra: dettaglio in luce visibile; a destra: dettaglio in IRR.



Fig. 18 – Tereo, Filomela e Progne. A sinistra: dettaglio in luce visibile; a destra: dettaglio in IRR.

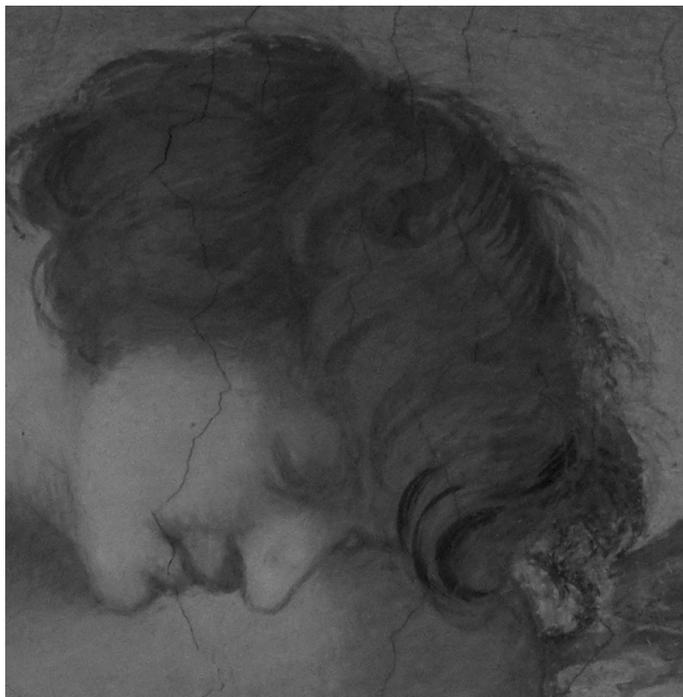


Fig. 19 – Dedalo e Icaro.
Dettaglio all'IRR.

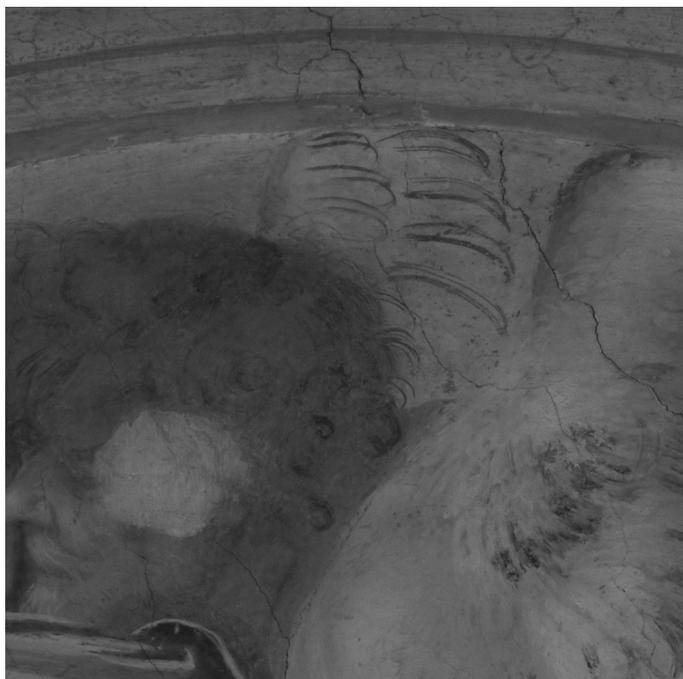


Fig. 20 – Borea e Orixia,
dettaglio in IRR.

capo del ciclope, così come molti elementi della vegetazione alle sue spalle sono delineati a secco (fig.16). Come il cielo e la veste di Polifemo, anche il paesaggio in basso a destra è realizzato con l'oltremare naturale come si vede nella sua tendenza a scomparire all'infrarosso (fig.17).

Il tratto di colore rosso con cui Sebastiano è solito tratteggiare le ombreggiature dei volti nelle lunette è realizzato con un pigmento trasparente all'infrarosso e scompare nelle immagini ottenute come nei volti di Filomela e Progne (fig.18). All'IRR è visibile anche qualche contorno a pennello per tratteggiare i corpi, i volti e le capigliature come nel caso, tra gli altri, di Dedalo e Icaro (fig.19) e Borea e Orixia (fig.20). In quest'ultimo sono ben visibili anche i ritocchi dovuti a precedenti interventi di restauro.

Strumentazione

IRFC (Infrarosso in falso colore)

L'infrarosso in falso colore (IRFC) è una metodologia di analisi per immagini che consente in alcuni casi il riconoscimento dei pigmenti presenti negli strati superficiali dell'opera. L'infrarosso falso colore si basa sulla combinazione in un'unica immagine del segnale di una banda dell'infrarosso con quello di alcune bande dello spettro visibile, attribuendo colori diversi da quelli abituali. Questo spostamento in cui i colori dell'immagine perdono la corrispondenza con quelli reali, consente di leggere come colore rosso l'informazione dell'IR e di avere un'immagine marcatamente molto differente da quella reale. La possibilità di distinguere con questa tecnica i pigmenti dipende dalla diversa riflettanza sia nel visibile sia nel vicino IR dei materiali. Più simile è la curva di riflettanza, più è difficile distinguere i pigmenti tra di loro.

Riflettografia infrarossa

La strumentazione utilizzata per le indagini è costituita da un corpo macchina Mamiyaleaf iXR con obiettivo 80 mm e un dorso digitale LEAFCREDO 60 WS (Wide Spectrum). Il dorso digitale ad ampio spettro (365-1100 nm) estende l'intervallo di analisi di una normale fotocamera digitale. Attraverso quindi l'utilizzo di opportuni filtri è possibile registrare immagini nell'ultravioletto, nel visibile e nel vicino infrarosso. Le foto in luce visibile (400-700 nm) sono state

scattate e successivamente calibrate nei colori mediante l'utilizzo di uno standard di riferimento (Spectralon 99%). La sensibilità della fotocamera fino a 1100 nm permette in alcuni casi di osservare il disegno preparatorio grazie alla trasparenza di alcuni pigmenti nel vicino infrarosso. Le riflettografie IR sono state ottenute utilizzando due filtri, posizionati davanti all'obiettivo della fotocamera, che permettono di eliminare la componente UV e visibile riflesse dalla superficie e di registrare l'immagine solo nell'intervallo spettrale dell'infrarosso. In particolare il filtro IR 695 permette di registrare l'immagine tra 730-1100nm mentre il filtro 87C consente di registrare le immagini nell'intervallo 830-1100 nm.

BIBLIOGRAFIA

1. V. Lapenta, A. Vicenzi, *La Villa Farnesina a Roma*, Modena 2017, pp. 5-7.
2. A. Mignosi Tantillo, *Restauri alla Farnesina*, Bollettino d'Arte, V, 1972, pp. 33-43.
3. V. Lapenta, *Villa Farnesina una storia di resilienza in Roma capitale* in "Villa Farnesina: un esempio di resilienza e valorizzazione da Roma capitale a oggi - L'Ottocento a Villa Farnesina. Il duca di Ripalda, il conte Primoli e Roma nuova capitale d'Italia". Atti dei Convegni Lincei, Roma 2023, 349, pp. 15-32.
4. V. Lapenta, cit. p. 25.
5. V. Lapenta, cit. pp. 26-32.
6. P. Santopadre, P. Bianchetti, G. Sidoti, P. Moioli, C. Seccaroni, *Il Polifemo di Sebastiano del Piombo e la Galatea di Raffaello: nuove acquisizioni tecniche*, Bollettino ICR-Nuova Serie, 2012, N. 24-25, pp. 15-25.
7. A. Angelini, *Sulla tecnica della pittura murale nella villa Farnesina*, RACAR : Revue d'art canadienne / Canadian Art Review, 1985,12(2), pp. 161-168.
8. C. Barbieri, *Venezia a Roma: "la maniera disforme" di Sebastiano nella Loggia della Galatea*, in "STUDIOLO", 12, 2016.
9. A. Angelini, cit.
10. P. Santopadre, P. Bianchetti, G. Sidoti, P. Moioli, C. Seccaroni, cit.
11. A. Mozzato, *The Pigment Trade in Venice and the Mediterranean in the Second Half of the Fifteenth Century*, in "Renaissance Studies in Honor of Joseph Connors" 2, Cambridge 2013, pp. 171-179.
12. C. Seccaroni, T. Frizzi, C. Anselmi, N. Aresi, A. Daveri, B. Doherty, M. Vagnini, A. Sgamellotti, *I Colori della Loggia: indagini diagnostiche*, in "I Colori della Prosperità: frutti del vecchio e nuovo mondo." A cura di A. Sgamellotti e G. Caneva, Roma 2017, pp. 47-73.
13. M. Vagnini, C. Anselmi, M. Azzarelli, A. Sgamellotti, *Things Always Come in Three: Non-Invasive Investigations of Alexander and Roxane's Wedding Room in Villa Farnesina*, Heritage, 2021, 4(4), pp. 2792-2809.
14. C. Anselmi, M. Vagnini, C. Seccaroni, M. Azzarelli, T. Frizzi, R. Alberti, M. Falcioni, A. Sgamellotti, *Imaging the antique: unexpected Egyptian blue in Raphael's Galatea by non-invasive mapping*. Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali, 31, 2020, pp. 913-917.
15. M. Nicola, R. Gobetto, A. Masic, *Egyptian blue, Chinese blue, and related two-dimensional silicates: from antiquity to future technologies. Part A: general properties and historical uses*. Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali, 34, 2023, pp. 369-413.
16. M.V. Pollione, *De Architectura*, Milano 1990, pp. 344-345.
17. C. Anselmi, M. Vagnini, A. Sgamellotti, risultati inediti.
18. C. Miliani, A. Daveri, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *CO₂ entrapment in natural ultramarine blue* "Chemical Physics Letters", 2008, 466(4-6), pp. 148-151.
19. C. Anselmi, M. Vagnini, A. Sgamellotti, risultati inediti.
20. B. H. Berrie, *Mining for colour: new blues, yellows, and translucent paint.* "Early science and medicine", 2015, 20.4-6, pp. 308-334.
21. D. Bersani, M. Berzioli, S. Caglio, A. Casoli, P. Lottici, L. Medeghini, P. Zannini, *An integrated multi-analytical approach to the study of the dome wall paintings by Correggio in Parma cathedral* "Microchemical journal", 2014, 114, pp. 80-88.

22. G. Poldi, *L'individuazione del blu di smalto sano e decolorato in dipinti mediante ED-XRF e spettrometria in riflettanza*, in A.T.I.V. Primo convegno interdisciplinare sul vetro nei beni culturali e nell'arte di ieri e di oggi, atti del convegno, Parma 2009, pp. 11-21.
23. C. Seccaroni, J.-P. Haldi, *Cobalto, zaffera, smalto dall'antichità al XVIII secolo*. Roma 2016, pp. 94-96.
24. C. Seccaroni, J.-P. Haldi, cit. p. 96.
25. P. Santopadre, P. Bianchetti, G. Sidoti, P. Moioli, C. Seccaroni, cit.
26. A. Angelini, cit.
27. A. Fanost, A. Gimat, L. de Viguerie, P. Martinetto, A-C. Giot, M. Clémancey, G. Blondin, F. Gaslain, H. Glanville, P.Walter, G. Mériquet, A-L. Rollet, M. Jaber, *Re-visiting the identification of commercial and historical green earth pigments* "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects", 2020, 584, pp. 124035-124049.
28. M.V. Pollione, cit. pp. 352-355.
29. Plinio, *Natural History*, Vol. IX, Book XXXIV, 26, Cambridge 1952.
30. D. Hradil, A. Pířková, J Hradilová, P Bezdička, *Mineralogy of Bohemian green earth pigment and its microanalytical evidence in historical paintings* "Archaeometry", 2011, 53.3, pp. 563-586.
31. A. Fanost, cit.
32. A. Angelini, cit.
33. A. Mignosi Tantillo, cit.



Real-time identification and visualization of Egyptian blue using modified night vision goggles

Marco Nicola^{1,2} · Roberto Gobetto¹ · Alessandro Bazzacco³ · Chiara Anselmi⁴ · Enrico Ferraris⁵ · Alfonsina Russo⁶ · Admir Masic⁷ · Antonio Sgamellotti^{8,9}

Received: 4 March 2024 / Accepted: 24 March 2024 / Published online: 22 April 2024
© The Author(s) 2024

Abstract

The possibility to use light in the visible spectrum to induce near-infrared luminescence in some materials, particularly Egyptian blue and related pigments, offers a significant advantage in terms of their detection. Since 2008, this property has been exploited to reveal the presence of those pigments even in tiny amounts on ancient and decayed surfaces, using a technical-photography method. This paper presents a new type of imaging device that enables real-time, easy, and inexpensive identification and mapping of Egyptian blue and related materials. The potential of the new tool is demonstrated by its effectiveness in detecting Egyptian blue within some prestigious sites: (a) Egyptian findings at Museo Egizio, Turin; (b) underground Roman frescoes at *Domus Aurea*, Rome; and (c) Renaissance frescoes by Raphael, *Triumph of Galatea* and *Loggia of Cupid and Psyche*, at Villa Farnesina, Rome. The device is based on night vision technology and allows an unprecedented fast, versatile, and user-friendly approach. It is employable by professionals including archeologists, conservators, and conservation scientists, as well as by untrained individuals such as students or tourists at museums and sites. The overall aim is not to replace existing photographic techniques but to develop a tool that enables rapid preliminary recognition, useful for planning the work to be carried out with conventional methods. The ability to immediately track Egyptian blue and related pigments, through real-time vision, photos, and videos, also provides a new kind of immersive experience (Blue Vision) and can foster the modern use of these materials in innovative applications and future technologies.

Keywords Night vision · Egyptian blue · Visible-induced luminescence imaging · Conservation science · Education · Immersive experience

✉ Marco Nicola
marco.nicola@unito.it

✉ Roberto Gobetto
roberto.gobetto@unito.it

¹ Department of Chemistry, Università degli Studi di Torino, Via Giuria 7, 10125 Turin, Italy

² Adamantio Srl, Science in Conservation, Via Napione 29/A, 10124 Turin, Italy

³ Multispectral Imaging Freelance, SUSCOR, Università degli Studi di Torino, Via XX Settembre 18, 10078 Venaria Reale, TO, Italy

⁴ Istituto di Ricerca Sugli Ecosistemi Terrestri, CNR-IRET, Via G. Marconi 2, 05010 Porano, TR, Italy

⁵ Museo Egizio, Via Accademia delle Scienze 6, 10123 Turin, Italy

⁶ Parco Archeologico del Colosseo, Piazza di Santa Maria Nova 53, 00186 Rome, Italy

⁷ Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA

⁸ Accademia Nazionale dei Lincei, Via della Lungara 10, 00165 Rome, Italy

⁹ Department of Chemistry, Biology and Biotechnology, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy

1 Introduction

Night vision technologies have experienced an outstanding technology transfer from the military sector to other uses in recent decades. They gained traction first in law enforcement, then in security, and finally spread into civilian applications. In addition to hunting (where when combined with weapons, they are banned in many countries), their civil uses include recreation, astronomy, and improvements in many fields of science (Chrzanowski 2015).

However, if we exclude the use of thermal imaging cameras (Moropoulou et al. 2013), night vision technology uses in conservation science seem still surprisingly limited. A notable exception is represented by the interesting 2009 pioneering work by Smith et al., illustrating the use of a modified night vision Visible/Near-Infrared (Vis/NIR) webcam, for educational purposes in chemistry-of-art courses (Smith et al. 2009). Despite that study, this technology seems not to have spread into conservation science even though 15 years have passed and even though in the meantime high-performing devices such as digital Vis/NIR Night Vision Goggles (NVG) have become widely available. The use of digital NVGs seems, in fact, to have never been documented within conservation science, not even for educational purposes. The present study aims to address this gap by exploring the potential of a small, inexpensive commercial NVG for specific prototypical applications.

This NVG will be used to improve some aspects of Near-Infrared (NIR) imaging and to make it available to a wider audience. It has to be said, however, that there has been at least another recent attempt in this direction, albeit not directly involving night vision technologies. It is the adaptation of the camera of some smartphones (Torres and Floyd 2019). The very limited availability of suitable cameras in smartphones seems to have currently prevented the spread of these modified devices, nevertheless, a similar approach has been followed with the consumer-adapted technology presented in this paper. To this regard, it has to be noted that even if some smartphones expressly equipped with night vision cameras are now available, commercial NVGs have been preferred since, due to their nature, they are able to perform better in the middle-long range. They are thus in general expected to perform much better than the night vision camera of a smartphone of comparable price.

Digital NVGs are essentially Vis/NIR cameras that can operate at a distance, in low-light illumination, and can switch easily from visible to NIR. Simply adding an inexpensive NIR long-pass filter in front of the ocular immediately turns a digital NVG into a pure low-light NIR goggle,

which can be referred to as a modified night vision goggle (MNVG). Such an MNVG can directly be used in conservation science as a practical and low-cost tool to quickly obtain useful data in the NIR spectral region. Indeed, with a total price that can be as low as USD100–150 or even less, MNVGs can be used to acquire digital images and record videos of NIR reflection, NIR transmission, and NIR luminescence working from quite close distances up to a long range (even tens of meters away). It may be worth noting that MNVGs can detect NIR roughly up to 1000–1100 nm (Smith et al. 2009) which is the same range exploited by the most common NIR imaging techniques used by professionals in conservation science (Cosentino 2016).

Even if it is only a part of the potential of an MNVG, in this work, we will focus on the ability to effectively acquire NIR photoluminescence of Egyptian blue (EB), de facto using the MNVG as a visible-induced luminescence (VIL) imager. The sensitivity to low levels of light, the possibility to visualize luminescent materials in real time and even if far away, and the enhancing effect due to algorithms present within the NVGs, seem, indeed, promising features for an effectively improved detection of EB and other photoluminescent materials. In the present study, the potential of MNVG has been tested in different setups such as the museum environment in Museo Egizio, underground monumental archeological sites at *Domus Aurea*, and Raphael's frescoes on the ground floor of Villa Farnesina. The results obtained are discussed, also comparing them with those obtainable with traditional VIL imaging. The overall purpose is to identify possible attractive applications of NVGs in conservation science, including the potential to enhance education and visitor experience. More specifically, this paper aims to highlight the potential of NVGs in improving the visualization of EB and other photoluminescent materials.

1.1 Night vision

Night vision is the ability to see in low-light conditions either naturally (scotopic vision) or through a device that uses night vision technology. NVGs are night vision devices that use a combination of optical and electronic components to amplify available light and make it visible to the human eye (Raghatate et al. 2013). The first attempts to develop a technology to obtain night vision date back to the late 1920s when Holst and Hades Boer, who worked for Philips Inc., pioneered the development of an imaging device that utilized the infrared spectrum (Mahmood et al. 2018). However, the earliest practical uses of NVGs emerged as military technology only during World War II, and their widespread adoption occurred during the Vietnam War (Junedul and Muntjir 2017). Intensively perfected in the following years,

NVGs have been fashioned in many shapes to variously fit military equipment. NVGs are generally based on the use of image intensifier tubes (IITs), i.e., vacuum tubes that amplify a low-light-level image to observable levels (Chrzanowski 2015). Many different types of NVGs were developed and they are traditionally grouped into four generations numbered from 0 to 3. Generation 0 includes the early night vision systems, the only using active NIR illumination. They were soon abandoned because the NIR illuminators were easily detected by enemies. Generations 1–3 include passive NVGs, with IITs more and more sophisticated (Chrzanowski 2015; Junedul and Muntjir 2017). At the same time, many new technologies emerged, thus improving night vision. Thermal imaging was developed in the 1970s, and Vis/NIR cameras (up to roughly 1000–1100 nm) based on modern solid-state technology were established in the 1980s paving the way to digital NVGs (Chrzanowski 2015). These latter are based on charge-coupled device (CCD) and complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) technologies. Low-light Vis/NIR cameras gained then traction, using sensors ICCD/ICMOS (intensified CCD and intensified CMOS) and since the 2000s EMCCD (electron multiplying CCD) and EBCMOS (electro bombarded CMOS). Other improved sensors were also developed such as MicroChannel plate CMOS, and overall, the so-called scientific grade sensors (sCCD and sCMOS). The scientific grade sensors have reduced internal noise and improved image resolution at the expense of a price that can be up to 100 times higher than that of typical CCD/CMOS (Chrzanowski 2015). Other high-price NVGs are the Short-Wave InfraRed imagers (SWIR imagers) based on InGaAs sensors and working up to 1700 nm (Rutz et al. 2019). The use of combined technologies to enhance the performances of NVGs is a vivid research field. Examples are the attempts to fuse improved CCD/CMOS and thermal imaging (Mahmood et al. 2018) or to fuse visible and NIR images (Li et al. 2020). They are based on the use of more and more performing algorithms (Chrzanowski 2015) and are soon expected to be greatly improved by the use of artificial intelligence and related technologies (Li et al. 2020).

Although commercial digital NVGs generally are less performing than traditional military NVGs, some Vis/NIR cameras offer similar sensitivity to classic NVGs. Despite that, digital NVGs have some advantages in comparison with traditional ones, e.g., in terms of data availability, image processing, storing, ability for electronic communication, etc. Perhaps, the main advantage of commercial digital NVGs, however, is their very low price combined with ease of use and durability. Based mainly on CMOS technology, they generally offer the ability to experience automatic image enhancement and optimization through algorithms, making them an interesting tool for any application requiring NIR sensors (Chrzanowski 2015).

1.2 Egyptian blue

Egyptian blue (EB) is a multi-component material credited as being the first properly synthetic pigment produced by humans (Corcoran 2016). It is a glass–ceramic material with a structure constituted by a limited vitreous matrix embedding tiny crystals of its main component, i.e., $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, a layered silicate analogous to the rare mineral cuprorivaite (Nicola et al. 2023). Traditionally obtained through melt-flux synthesis methods (Warner 2011), EB was made by heating for many hours to around 850–950 °C, a mixture of silica together with sources of calcium and copper, e.g., calcium carbonates and bronze filings. Typically, a flux containing sodium or potassium was added to decrease the melting point of the mixture. EB was first used in ancient Egypt around 3300–3200 BCE as an alternative to the precious lapis lazuli stone (Shortland 2012). Due to its durability and its bright blue colors, it quickly gained widespread popularity, becoming the main blue pigment used for millennia in the Mediterranean and Western Asian regions (Kovalev et al. 2023). Very popular in Rome as *caeruleum*, EB was widely used in Roman frescoes, reaching possibly its highest diffusion at the end of the first century CE (Nicola et al. 2023). However, during the Middle Ages, the knowledge of its production was lost (Nicola et al. 2018a, 2019), and only sporadic occurrences of EB were reported (Nicola et al. 2023). Surprisingly, during the Renaissance, EB reemerged in a very limited number of works of art within a restricted group of Italian artists (de Vivo et al. 2019). Notably among those rare paintings, there are two frescoes by Raphael, both located at Villa Farnesina in Rome, *Triumph of Galatea* (Anselmi et al. 2020) and, as will be shown, *Loggia of Cupid and Psyche*. If we exclude these few exceptions, it seems that EB only reappeared in the nineteenth century when it was rediscovered by a group of scientists including Chaptal and Davy (Warner 2011). During the twentieth century, EB and related materials garnered attention primarily within the fields of archeology and mineralogy, with researchers examining their chemical, mineralogical, and crystallographic properties (Nicola et al. 2023). Interestingly, in the last part of the century, also emerged the existence of two ancient pigments closely related to EB, namely Chinese purple (main component $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) and Chinese blue (main component $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) (FitzHugh and Zycherman 1983, 1992). They were developed independently and have been utilized as pigments in Ancient China roughly in the period 770 BCE–220 CE (Nicola et al. 2023). EB and related pigments feature copper ions (Cu^{2+}) as chromophores. Cu^{2+} is in square-planar coordination and determines an overall color that is influenced also by the effects of the internal electric field created by the entire crystal (García-Fernández et al. 2015). However, particle size, synthesis route, raw materials, impurities, binders, decaying processes, and other

factors also play a significant role in determining the specific color of each pigment sample (Nicola et al. 2023).

A breakthrough in the study of EB and related pigments emerged at the turn of the new millennium with the discovery of their very strong NIR photoluminescence centered at 900–1000 nm. The NIR photoluminescence can be triggered by the absorption of visible light in the red region (overall between 600 and 630 nm) and, to a lesser extent, in the green (~550 nm) and the NIR (~800 nm) (Ajò et al. 1996; Pozza et al. 2000; Martinelli et al. 2023). It can be induced also by the absorptions of UV (excitation peak ~250 nm) (Binet et al. 2021). The luminescence seems correlated with the fact that despite their high concentration in the host matrix, Cu^{2+} ions behave as independent centers and release the accumulated excitation energy mainly via radiative decay and not through non-radiative pathways (Nicola et al. 2023, 2024). The discovery of the exceptional NIR luminescence of EB and related materials has sparked renewed interest in them, opening the way to applications in a wide range of rapidly expanding research fields. These extend well beyond the widespread applications in archeometry (Verri 2009a; Kriss et al. 2016) and include forensic science (Shahbazi et al. 2020), sensors (Borisov et al. 2013), energy-saving pigments (Berdahl et al. 2018), luminescent solar concentrators (Rajaramanan et al. 2023), nanotechnology (Johnson-Mcdaniel et al. 2012; Selvaggio and Kruss 2022), security inks (Salguero et al. 2014), biological imaging (Selvaggio et al. 2020), and many others.

1.3 Visible-induced luminescence imaging

Visible-induced luminescence (VIL) imaging (Verri 2009a) is a multispectral imaging technique (Dyer et al. 2013) that falls within the methods of technical infrared photography (Bridgman and Lou Gibson 1963; Cosentino 2016). VIL exploits the phenomenon of photoluminescence that occurs in some materials which, when irradiated with visible light, exhibit luminescence at a longer wavelength (typically NIR fluorescence or phosphorescence). Overall, EB exhibits exceptionally strong (and relatively long-lasting) NIR luminescence when irradiated with visible light (Accorsi et al. 2009; Comelli et al. 2016; Nicola et al. 2024) and therefore it is particularly suitable to be studied with this technique. However, good results can be obtained also for Chinese blue, Chinese purple, cadmium-based pigments, and, to a minor extent, a few other materials (Bridgman and Lou Gibson 1963; Verri 2009a). To acquire VIL images, CMOS or CCD sensors are generally used since they are sensitive to NIR with wavelengths up to approximately 1000–1100 nm (Dyer et al. 2013; Cosentino 2016). Since such sensors are commonly present in commercial digital cameras, VIL cameras are generally made by modifying commercial cameras. The

modification consists of removing the standard filter that prevents the NIR radiation from reaching the sensor. A NIR long-pass filter is then added in front of the camera (typically 800–850 nm) to eliminate visible light and allow only NIR light to pass to the sensor (Chiari 2018). The modified camera can then be used to acquire VIL images. However, the light source plays a key role in the whole process (Verri 2009a). To allow for a VIL image to be acquired, the environment should be as free as possible of any source of NIR different from the photoluminescent material. Interference can come from NIR-containing light, such as natural light, incandescent light bulbs, and security NIR illuminators. Vivid illumination must then be provided using NIR-free sources such as white, green, or red LED light (Verri 2009a), or camera flashes properly filtered to remove the NIR component (Verri and Saunders 2014; Chiari 2018). With such a setup, the only NIR light that can reach the sensor should be the one emitted by photoluminescent materials. However, some stray NIR light is often present in the environment or the light source. When its presence can be misleading, its contribution can be eliminated through mathematical procedures by inserting a 99% reflectance standard into the VIL image (Verri 2009b). Filtered camera flashes can also be used to obtain VIL images in the presence of a limited amount of NIR such as in diffuse daylight (Verri and Saunders 2014; Chiari 2018).

VIL is a non-invasive imaging technique extremely safe and can be used to analyze artifacts without damaging and not even touching them and without the use of any harmful radiation. It is particularly useful for analyzing EB, which, being a very stable and widespread pigment, can be found still sound and luminescing in many artifacts even if thousands of years old (Verri 2009b). VIL can be used for a multitude of purposes. For instance, it can identify lost decorative patterns that cannot be seen with the naked eye, it can help conservators to recognize previous conservation treatments (Kriss et al. 2016), and it can be used in authentication studies (Nicola et al. 2018b). VIL is a versatile technique and can be used for a variety of applications far beyond conservation science, including fingerprints detection (Errington et al. 2016) and biomedical imaging (Selvaggio et al. 2020).

VIL has been applied to cultural heritage since at least 1963 (Bridgman and Lou Gibson 1963) and it has been used elsewhere also previously, e.g., to detect if any mineral in the entire study collection of the U.S. National Museum emitted luminescence in the NIR when excited by either visible or UV (Barnes 1958).

However, it was only thanks to the efforts of Verri in 2008 and 2009 that VIL began to be used to study EB, Chinese blue, and Chinese purple (Verri 2008, 2009a, b). This gap of about 50 years is due to at least the following three unfortunate coincidences:

- a. The phenomenon of NIR luminescence in EB, Chinese blue, and Chinese purple had been reported only in the years 1996–2000 (Ajò et al. 1996; Pozza et al. 2000).
- b. In the collection of the U.S. National Museum, there were no samples of the then recently discovered cuprivaite mineral (Minguzzi 1938), nor of the at the time unknown effenbergerite (Chinese blue) or colinowensite (Chinese purple) (Barnes 1958; Giester and Rieck 1994; Rieck et al. 2015).
- c. The EB pigment was simply not considered in Bridgman and Lou Gibson's 1963 study nor in the subsequent ones, thus de facto limiting VIL to the study of cadmium pigments (Chinese blue and Chinese purple were unknown at that time).

All of these factors prevented the VIL technique from establishing itself in archeological science until Verri's studies in 2008–2009 (Verri 2008, 2009a, b). However, since then, within a few years, VIL imaging of EB and related materials has become a popular approach (Daveri et al. 2016; Kriss et al. 2016) and currently VIL is a widely used method in archeometry (Sgamellotti and Anselmi 2022).

2 Experimental

2.1 Modified night vision goggle (MNVG)

MNVG has been developed starting from a Salati digital NVG (price roughly 90–100USD, purchased through Amazon). The NIR illuminator (right ocular) has been excluded by covering it with a standard 43 mm twist-off lid shown in Fig. 1 as R (recyclable from many commercial glass containers or on sale for less than 1 USD each). To prevent visible light from reaching the sensor, a dHD Digital 43 mm long-pass ir850 filter has been used (price roughly 30USD, purchased through Amazon). The filter has simply been placed in front of the objective (left ocular) and, to facilitate an easy attachment and removal, it has been fixed with a black electrical tape on a cut 43 mm twist-off lid analogous to the one used on the right ocular (see also L in Fig. 1). Contrary to what happens with other commercial devices used to acquire VIL images (e.g., cameras), in NVGs, there is no need to remove any internal filter nor is there any need to open their shell to modify them. An NVG becomes able to detect EB luminescence by simply adding the two lids L and R as shown in Fig. 1. When they are off, it fully turns back to its original function.

The Salati NVG employed is based on CMOS technology and has a 960P resolution (1280 × 960). It has manual focus and 4X digital zoom. An included 32 GB SD card offers the ability to save photos and videos. The device has a built-in 2.31-inch LED screen that can be used for

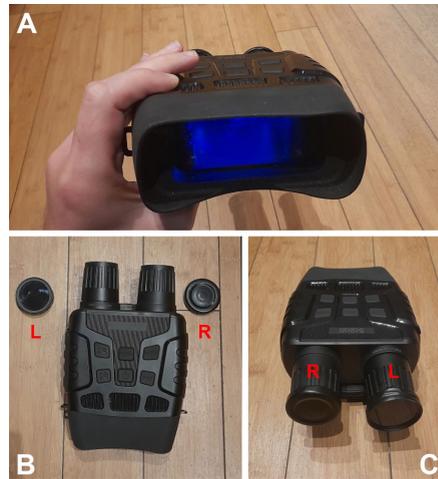


Fig. 1 Night vision goggles (A) with highlighted modifications on the left and right oculars

real-time visualization and for the display of saved photos and videos. The MNVG has been used without the need for any additional illumination within the Museo Egizio exposition, and mainly without any external light in the *Domus Aurea*. The acquisition at Villa Farnesina took place at night, taking advantage of the illumination setup for conventional VIL (see next paragraph). Even if unnecessary for real-time visualization, a tripod has been used during the acquisition of all the photos to minimize blur effects.

2.2 Conventional VIL

A modified digital camera (Nikon D3200, sensor CMOS DX, 24.7) with the inner IR and UV filter removed was used to acquire traditional VIL and reflected NIR images. The camera has a range of up to 1000–1100 nm. To remove visible light (VIS) from the recorded images, an external B + W IR pas 830 filter was used. For VIL imaging, an LED lamp with low emission in the infrared (IR) range was used (i.e., NEEWER CB60B 70W LED Video Light with 2.4G/APP Control). To enhance the differences in the intensity of luminescence and to take into account the differences in the reflectance/absorption of NIR and visible light, a false-color approach was used (Seymour et al. 2020). VIL false color images have been obtained blending VIL red channel with green and blue visible channels.

3 Results and discussion

3.1 General considerations

The MNVG approach for detecting EB luminescence has shown many advantages over the conventional VIL technique. The main one is that the detailed and real-time visualization provided by an MNVG greatly improves the ability to quickly inspect an object or site and identify the presence and distribution of EB. Other strengths of the MNVG include its greater versatility, its light weight and ability to work at long distances (even tens of meters) without the need for any scaffolding, its ability to work in low-light conditions, its extreme speed, its very low cost, and its ease of use. It has to be noted that the final quality of the images acquired can be lower than the one obtainable with optimized and postprocessed conventional VIL. Another drawback found is that a direct comparison of luminescence intensities between different images is generally not possible due to the instrument's autotuning feature. In addition, working with non-standardized lighting conditions can also lead to a lack of reproducibility in the results. However, MNVG limitations can be easily overcome by combining it with traditional techniques. It is of paramount importance to highlight that, even if the explorative results obtained with MNVGs are impressive and very useful, a careful and more in-depth analysis has always to be recommended using the best conditions and established tools available. In the following, the results obtained in each specific location are presented and discussed.

3.2 Museo Egizio of Turin

Hosting one of the largest collections of Egyptian antiquities outside Egypt, the Museo Egizio of Turin is among the most important archeological museums in Italy and the world. It was founded in 1824 and its collection has grown over the years, now numbering more than 40,000 objects. The museum's collection includes several objects containing EB from all periods of ancient Egyptian history and provides an important resource for scholars studying this material.

The images acquired within the collections of Museo Egizio with MNVG are useful to illustrate the potential of this technology within a museum environment. In this regard, it should be noted that all the images acquired have been collected in different places within the museum and in a very short time, i.e., roughly an hour, a time analogous to a quick visit. A second edge is that a photographic set is not required. The objects, indeed, can be adequately

observed directly within their showcases, limiting the costs, time-consuming procedures, and risks associated with handling the pieces. A third advantage is that NVGs, and thus MNVGs, automatically adapt to the amount of light present, thus generating good results even simply using the artificial LED light normally present in a standard museum exhibition. The images of the findings in the museum have, indeed, all been acquired without the help of any external light source different from the museum's standard illumination. They are presented in Figs. 2, 3, 4, 5, 6, and 7 within the case studies below.

3.2.1 Case study #1—Ahmoses Nefertari's statuettes: detecting discolored EB

The two statuettes shown in Fig. 2A and B depict the deified queen Ahmose Nefertari, reflecting her divine status in the period following her death. They are crafted from wood and date back to the New Kingdom, specifically the 19th–20th Dynasties (1292–1076 BCE). Originating from Deir el-Medina, they are part of the Drovetti collection, acquired in 1824, and are numbered C. 1369 and C. 1388.

The first application case presented deals with them and shows the potential of MNVG as a tool to immediately



Fig. 2 The wigs of Ahmoses Nefertari's statuettes (ME—C. 1369 and C. 1388). Visible image (A and B). MNVG visible image (C) and MNVG NIR image (D)



Fig. 3 Head of the cult statue of Amenhotep I (ME—C.1372). MNVG visible image (A), MNVG NIR image (B), VIL image (C), and VIL false color image (D)

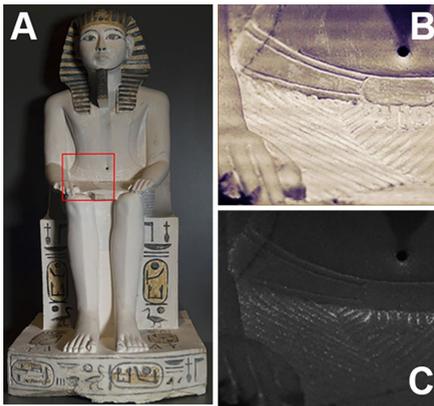


Fig. 4 The cult statue of Amenhotep I (ME—C.1372). Visible image with detail area highlighted in red (A), MNVG visible image of the detail (B), MNVG NIR image (C) (color figure online)

identify EB blackened due to degradation, which is a very frequent occurrence on archeological finds in museums (Daniels et al. 2004).

The wigs of the two statues seem very similar when observed in visible light (Fig. 2A and B); however, the use of MNVG instantly unveils that they were reliably produced in different ways. The wig on the left statue was originally blue and was produced with EB, while the one on the right was



Fig. 5 A cosmetic spoon with floral decoration (ME—C. 6442). Visible image (A), MNVG visible image (B) and MNVG NIR image (C)

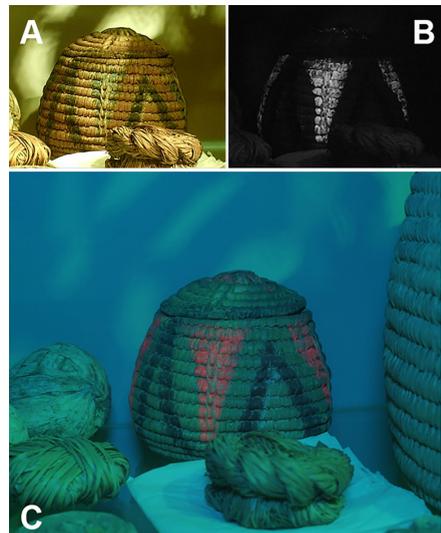


Fig. 6 A painted basket made of vegetable fibers (ME—C. 6499). MNVG visible image (A), MNVG NIR image (B), and conventional VIL false color image (C) (color figure online)

arguably produced without EB and using black pigments. MNVG images can not only be useful for quickly identifying blackened EB, but upon closer inspection, they can also reveal further details such as construction features or the presence of damage and repairs. In Fig. 2D, for example, the asymmetric shape of the EB silhouette on the top of the wig can be easily detected. It can then be further investigated to provide archeologists with important data to reconstruct



Fig. 7 MNVG visible image (A) and MNVG NIR image (B) of the two scarabs (ME—C. 6016, C. 6037)

the vicissitudes of the statue. Students and visitors may be surprised and interested by these details and the view with MNVG can act as a means to illustrate these features and make them aware of general concepts, for instance the high stability of EB and its degradation mechanisms in archeological times.

3.2.2 Case study #2—the cult statue of Amenhotep I: unveiling hidden EB residues

The limestone cult statue of Amenhotep I is shown in Figs. 3A and 4A. Hailing from Deir el-Medina, it belongs to the 19th Dynasty of the New Kingdom (1292–1190 BCE) and is part of the Drovetti collection acquired in 1824 and numbered C. 1372. This statue stands as a noteworthy example of ancient Egyptian art, capturing the ceremonial and sacred representation of the kingship.

The statue can be used as a second application case. EB can be easily detected on the wig even by an inexperienced user (Fig. 3B), but great attention should be placed on the intensities of the tones since the uneven illumination commonly present in the showcases within the museums can produce shadows in the acquired images that can be misleading. While such a general view can be adequate for

visitors and students, professionals, in this case, face one of the limits of the MNVG approach and should use a better setup of illumination and acquisition to have a true vision of EB mapping. A traditional VIL with specific illumination (although still with the object within the showcase) is shown for comparison in Fig. 3C. The mapping of EB is highlighted in red in Fig. 3D using the false color technique postprocessing on conventional VIL images. As already stated, this demonstrates how it is important to be careful in EB luminescence imaging, and how it is of paramount importance to use conventional techniques for a correct display of EB spatial distribution, possibly also making use of appropriate internal reference standards (Dyer et al. 2013). Nevertheless, the use of MNVG allows a preliminary detection of EB without requiring a photographic set, making the operator aware of the need for more careful and in-depth image acquisition. Notably, in this case study, MNVG's advantages have been exploited to identify hidden residues of EB. As shown in Fig. 4C, MNVG readily unveils traces of EB present on the statue's skirt. Before this discovery, these traces had remained undetected, and now they enable us to hypothesize for the first time that the statue's skirt once sported yellow and blue stripes, mirroring the wig.

As shown, the possibility of quickly and accurately observing the details of the statue in the round made it possible to immediately identify very important clues that can be of great use to archeologists and conservation scientists (i.e., residues, discolored or hidden EB decoration, etc.). Further in-depth study using conventional VIL will allow for an exact mapping of the minute residues present. However, it is evident that the image provided by MNVG is by far enough to immediately unveil the presence of hidden traces of EB.

3.2.3 Case study #3—a spoon, a basket, and two scarabs: unexpected EB

EB can be present even in places that may seem odd and where it is not easy to figure it out. This is the case of the spoon in Fig. 5A which contains EB residues that pass completely unspotted at first sight. It is a cosmetic spoon with floral decoration (ME—C. 6442) that dates back to the New Kingdom, spanning the 18th to the 20th Dynasties (1550–1070 BCE). This delicate item features an intricate floral design, showcasing the elegance and esthetic attention characteristic of the art of that period.

As clearly shown by the MNVG NIR image (Fig. 5C), its intricate carving should once be filled or covered by EB. The use of MNVG can readily identify such kind of unexpected uses, helping archeologists to better understand ancient features of the finds and compare them among different objects.

A similar case is that of the object in Fig. 6A. It is a basket with a lid (ME—C. 6499), originating from the Late

Pe-period of Ancient Egypt (722–332 BCE). Embellished with paint, it is crafted from vegetable fibers. The use of EB on a non-rigid material, such as plant fibers, is a rare occurrence compared to its more common applications on rigid supports such as wood, stone, and stucco. As can be seen by the preliminary MNVG image (Fig. 6B), EB is contained mainly in the upper triangular segments, adjacent to the lid of the basket, and at a minor extent on the top of the lid itself. The combined use of conventional VIL and in particular of the image using false color VIL (Fig. 6C) allows in this case to obtain further information on the decoration. The inverted V decorations in the lower part of the basket (and the border of the lid) seem visually similar to EB from an esthetic point of view but are made with other pigments, possibly with Egyptian green.

The last case we report within the Museo Egizio is that of the two scarabs (ME—C. 6016, C. 6037) visible in Fig. 7A. They are dated to the New Kingdom (1550–1070 BCE) and their massive EB nature was already known (Masic and Nicola 2021); however in this case, what is interesting is how their composition becomes immediately evident as soon as they are visualized by the MNVG. They remain the only two luminous objects inside the dark showcase that contains hundreds of other objects, mostly made of faience and other vitreous materials other than EB. What is also surprising is the detail that can be achieved despite the inclined position of the scarabs, and being inside a showcase, among other objects, and in a low-light environment. Even some of the finest surface details seem remarkably clear in the image, with a freshness that is surprising considering the simplicity of the MNVG used. Even if their imaging can be for sure improved using conventional VIL and a proper photographic setting, as far as we know, this is the most detailed NIR image available of these two rare objects.

3.3 Domus Aurea in Rome

The archeological site of the *Domus Aurea* is what remains of Nero's prestigious residence built in 64–68 CE. The site also includes the superstructures that were built on it in the centuries that followed its destruction in 105 CE. What can be seen today is an extraordinary complex of structures that unfold in a sensational labyrinth of underground rooms, variously frescoed, that can partially be visited. They were accidentally discovered at the end of the fifteenth century and were visited by, among others, Raphael and Michelangelo. The decorations found in the underground rooms were so impressive that the term "grottesche" decorations was coined from their sight, which means decorations "of the caves" in relation to the cave-like appearance of the discovered rooms. Notably, around 1815, Sir Humphry Davy and his assistant Michael Faraday studied many samples of EB from the *Bath of Titus* (Davy 1815; Moshenska 2015), a

structure built over the private bath of Nero's *Domus Aurea*. Their study represents one of the first-ever modern chemistry analyses of EB and more in general of any ancient artistic material (Nadolny 2003).

The *Domus Aurea* is an amazing example of an underground archeological site. The possibility of using MNVG technology to explore the frescoes within it is intriguing not only for scholars but also for any visitor including students. The two case studies presented below showcase some of the potential of MNVG technology, specifically its ability to immediately identify EB in paintings even when it is mixed with other pigments. They also demonstrate the ability to work at long distances even with poor lighting (the vault is approximately 12 m high) and the ability to detect even limited amounts of EB residues. However, the most impressive result is the ability to reveal completely hidden or lost paintings. Also, for *Domus Aurea*, it has to be said that the total time used to acquire all the images has been around 1–2 h, a time comparable to a quick explorative visit. By far, better results can be expected for systematic studies.

3.3.1 Case study #4—Colle Oppio pavilion, Room 53: unveiling EB in complex mixtures of pigments

EB was a versatile pigment used by ancient artists not only for its vibrant blue color but also due to its ability to create a wide range of other hues and effects through various techniques (Nicola et al. 2023). *Colle Oppio pavilion, Room 53*, is a clear example of these uses. It is a rectangular room with a barrel vault, characterized by frescoes with scenographic architectures on the south and west walls. A female figure is centrally located on the south wall.

The presence of EB within the south wall paintings can be seen in Fig. 8. The room is dimly lit, and the visible light view of the room is shown in Fig. 8A. Figure 8B instead shows the mapping of the EB distribution (the reddish areas are those containing EB). The mapping has been obtained through conventional VIL using the false color technique (see also Sect. 2.2).

A careful comparison of Fig. 8A and B immediately shows how EB is present in many areas that are not blue.

The most straightforward method to obtain other hues using EB was to mix it with other pigments. It is known that this has been used to produce greens, for example, by mixing EB with yellow pigments such as orpiment or iron-based yellows (Scott 2016). EB was also commonly used to enhance the tone of existing soft green pigments such as green earth or Egyptian green (Mazzocchin et al. 2003; Perez-Rodriguez et al. 2015; Bracci et al. 2022). Adding EB to iron oxides or cinnabar (i.e., vermilion), many other colors were produced such as purples, grays, browns, ochres, and even skin tones (Edreira et al. 2003; Aliatis et al. 2010; Fermo et al. 2013; Osanna and Rescigno 2022). EB was



Fig. 8 *Colle Oppio pavilion, Room 53*: fresco on the front wall. Visible image with detail area highlighted in red (A). EB mapping obtained through conventional VIL false color image (B). MNVG NIR image of the detail area shown in A (C) (color figure online)

generally available in a range of blue shades depending on the production procedure (e.g., grain size, furnace conditions, etc.). However, its blue color could be lightened by also adding white pigments such as calcium carbonate or lead white. A peculiar use of EB was as a brightener of subdued white pigments. For this purpose, small amounts of EB were added to white pigments to “optically achieve” a brighter white (Nicola et al. 2023). A typical (but not exclusive) use for this kind of brightened white in classic antiquity was in painting the white of the eyes (Verri et al. 2010). This use likely inspired also Raphael as will be seen

in the following paragraph about Villa Farnesina (Anselmi et al. 2020). Other specific optical effects were produced by layering EB on top of other pigments since the partial transparency of EB allowed for creating depth and color variations through thin layers (Osanna and Rescigno 2022). EB was used also in sketches and underdrawings, indicating that it should have been quite an inexpensive pigment (Baraldi et al. 2016; Skovmøller et al. 2016; Nicola et al. 2023).

The use of EB as a pure pigment and to modify and enhance other colors has been observed in various historical periods since Ancient Egypt (Scott 2016). However, its most extensive and varied use was probably reached exactly during the first century CE (Blümich et al. 2021; Bracci et al. 2021; Falzone et al. 2021). Studying a Roman fresco of the first century CE, like the one in *Room 53*, is thus an extraordinary opportunity for archeologists to improve their understanding of ancient artistic techniques.

As shown in Fig. 8C, the use of MNVG allows to immediately detect if and where EB is present in the fresco. MNVG has been used as a preliminary approach to direct the subsequent mapping shown in Fig. 8B. The MNVG image is also relatively high in quality taking into account that the fresco is far from the viewer and is not possible to reach it since is in an inaccessible and low-lightened area. The comparison with the visible image allows archeologists to readily detect pigment mixtures and unveil also faint drawings and profiles that are currently hard to be seen.

3.3.2 Case study #5—Colle Oppio pavilion, Grande Criptoportico 92: long-range detection of hidden decorations and paintings

One of the most impressive underground chambers within the complex of the *Domus Aurea* is undoubtedly the majestic *Grande Criptoportico 92*. It is a 59-m-long service corridor that winds through the eastern sector of the *Domus Aurea*, connected through rooms and corridors to both the *Golden Vault Room (Room 80)* and the *Octagonal Room* complex. The room is crossed by an arch, which hides the water pipe that fed the *nymphaeum* of the *Octagonal Room* from the upper floor and can be identified as a direct connecting path between the first and second pentagonal courtyards. The *Grande Criptoportico* is an ideal place to showcase the potential of the MNVG viewer. The vault, approximately 12 m high, is adorned with various types of decorations (see Fig. 9A, C, and E), which are barely lit and are difficult to access and observe in detail. Thanks to MNVG, it is possible to quickly screen different areas of the vault without the need to build scaffolding or use large lighting systems. The decorations containing EB can thus be quickly highlighted to allow for the study of their execution techniques (see Fig. 9B, D, F). The images can also be very useful in the preparation procedures of conservation projects, as they

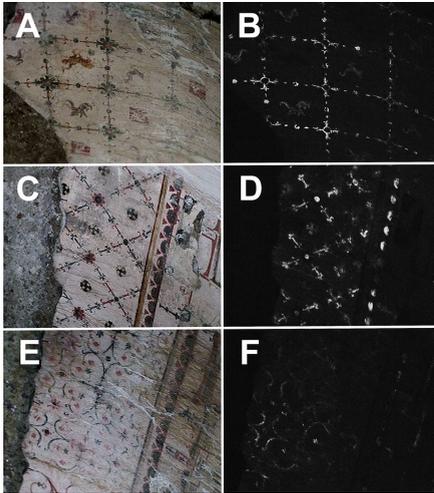


Fig. 9 Different types of decorations on the surface of the vault. MNVG visible image (A, C, and E) and corresponding MNVG NIR image (B, D, and F)

can facilitate the drafting of the graphic documentation of the decay.

The most surprising results, however, can be obtained in the case of decorations or paintings that are completely hidden or lost. Situations of this type are common in the *Grande Criptoportico*. As shown for example in Fig. 10A

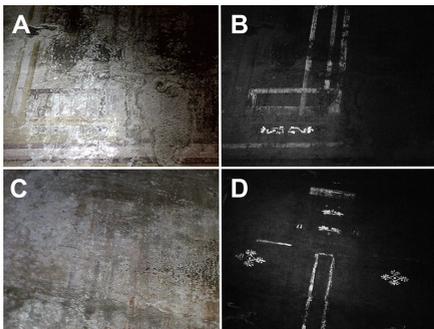


Fig. 10 Two examples of hidden decorations on the wall of the *Grande Criptoportico*. Due to the presence of a thick layer of carbonation, they are practically invisible. MNVG visible image (A and C) and corresponding MNVG NIR image (B and D)

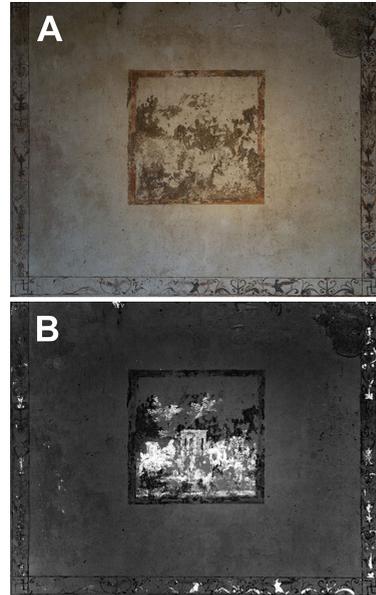


Fig. 11 An example of degraded painting in *Grande Criptoportico*. Visible image (A) and conventional VIL NIR image (B)

and C in many areas the presence of thick layers of superficial carbonation and dirt makes it difficult or even impossible to read the underlying images. Since these layers are semi-transparent, a certain amount of light can reach the surface below while the re-emitted NIR can easily pass back through them. For this reason, as shown in Figs. 10B and D, the MNVG can readily detect the presence of even completely hidden frescoes and to a certain extent can also be useful to evaluate their state of conservation.

In other areas, the pictorial layers, degraded over centuries, have collapsed and only residues remain. To recover precious information on apparently lost paintings, it is possible to use MNVG to screen the surface in search of residues and if found follow with conventional VIL. In Fig. 11, the final example from the *Domus Aurea* shows how a scene that seems to represent trees and architecture has emerged in this way from a square wall painting of difficult or impossible interpretation.

3.4 Villa Farnesina

To test the versatility of MNVG technology in contexts other than archeological sites and proper museum environments

(i.e., areas specifically designed to conserve and display works of art), it was used in a place that was originally a private home, and only later did it become a museum of itself. The difference is substantial because the structural requirements and conservation conditions of a building not originally designed to be a museum are generally more difficult to control. When adapting them, it is necessary to preserve the existing structure, which, being itself a complete work of art, cannot undergo more than small modifications. The building in question is Villa Farnesina, in Rome, the representative seat of the Accademia Nazionale dei Lincei. It was built in the early 1500s by the Sienese banker Agostino Chigi who entrusted its design to the architect Baldassarre Peruzzi and the interior decoration to Peruzzi himself and some of the greatest artists of the Renaissance. Among them were Sebastiano del Piombo, Giovanni Antonio Bazzi, known as Sodoma, and Raphael.

In this explorative campaign with MNVG, the frescoes by Raphael have been screened in search for EB. Given the impossibility of avoiding the entry of natural light inside the building, the images were acquired after sunset and using a single portable source of artificial light placed at floor level as lighting (see also Sect. 2.2).

3.4.1 Case study #6—Triumph of Galatea by Raphael: studying the artistic technique of a master

The fresco *Triumph of Galatea* painted by Raphael in the years 1511/12 is depicted in Fig. 12A, and it is certainly the most representative artwork in the villa. Recently, the presence of EB has been surprisingly identified extensively on this fresco throughout the surface during non-invasive measurements: the sky, the sea, and numerous details, such

as the eyes of many characters, resulted painted using EB (Anselmi et al. 2020). Of the few cases known so far of EB use in the Renaissance, *Triumph of Galatea* is the earliest one, dating from around 15–20 years before the findings in Ferrara (Bredal-Jørgensen et al. 2011; de Vivo et al. 2019; Spring et al. 2019). The 295 × 225 cm fresco, located in the homonym *Loggia of Galatea* on the ground floor of the villa, starts from approximately 3 m above the flooring and belongs to a wide range of artworks that are characterized by their immovability, large dimensions, and locations that are not easily accessible, such as ceilings or entire walls. It should be pointed out that the previous analyses conducted on *Triumph of Galatea*, including the 2019–2020 non-invasive campaign which allowed the use of EB to be detected, were only possible with the support of bulky structures such as scaffoldings. They were used to allow the instruments, and therefore the operators, to get close enough to the surface to analyze it. Given the challenges of using scaffolding and structures when analyzing ancient wall paintings, tools that eliminate such needs are particularly valuable. These tools simplify diagnostic procedures while enabling preventive screening of surfaces. This is especially true for detecting pigments with unique chemical–physical properties like EB and its structural analogs (Nicola et al. 2023). Since they present discontinuities in use over time, tracing the occurrences of these pigments over the centuries is crucial for understanding their transformations and spread.

The images obtained on *The Triumph of Galatea* using MNVG show the different areas of the fresco with satisfactory sharpness. Although the traditional VIL technique shows some advantages in terms of resolution and material differentiation (see Fig. 13), the handy MNVG proved capable of highlighting in real time and from a distance of several

Fig. 12 The *Triumph of Galatea*. Overall visible image (A) and corresponding conventional VIL image (B), collected after MNVG screening



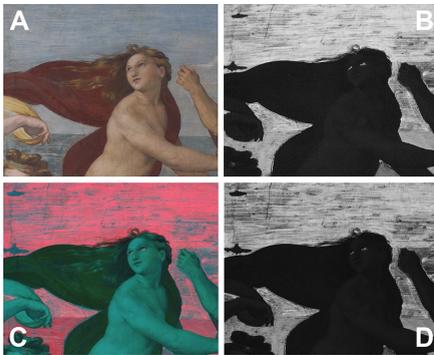


Fig. 13 Detail of *Triumph of Galatea*. Visible image (A), MNVG NIR image (B), EB mapping obtained through conventional VIL false color image, where EB appears in pinkish color (C), and conventional VIL image (D) (color figure online)

meters, the areas where EB has been used alone, in mixtures or confined to certain details. Below are some examples of the results obtained.

A. Sky and Sea

Using the MNVG, it is possible to appreciate Raphael's extensive use of EB in the sky and sea. It has to be noted that, as shown in Fig. 13D, the conventional VIL technique can provide some advantages in terms of improved resolution, i.e., the brush strokes used to apply EB across the sky are better defined. However, the Fig. 13B shows that also using simply MNVG, the quality of the images is sufficient to identify the strokes, with thin, irregular layers evident where the clouds appear. In terms of drafting, the sea appears far more uniform, albeit with a more attenuated luminescence than the sky. This is indicative of the use of EB in a mixture and not alone. The MNVG is able to distinguish to a certain extent the areas where EB is used alone or in a mixture depending on the different luminescence intensities. Nevertheless, as shown in Fig. 13C, the combination with the VIL false color image allows for better differentiation of EB when it is used in a mixture with other materials.

B. Eyes

One of the most interesting details of the fresco is the presence of a mixture of EB and a white pigment, used for the sclera of the eyes of all the characters looking toward the observer (see Fig. 14). The MNVG can reveal this particularity with great sharpness and not only in the groups where the composition of the incarnations is to provide a



Fig. 14 Detail of MNVG NIR image of *Triumph of Galatea* showing EB in the eyes of the characters

sharp contrast to the luminescence of the eyes but also where the contrast is less, as in the case of *Palemon's* incarnation shown in Fig. 14B.

C. Wings

The MNVG image (see Fig. 15) shows how EB is used in mixtures to achieve different final color tones. In the upper angel's details, EB is used in a homogeneous mixture, while



Fig. 15 MNVG NIR image of a detail of *Triumph of Galatea* (central upper area)

in the other, EB is present on the superficial layer as a finishing touch to the color of the wings. The difference between these two uses can be seen in the different intensities of the luminescence as recorded by MNVG. In the former, in fact, the luminescence is uniform but weakened compared to the latter, where EB remains mostly on the surface.

3.4.2 Case study #7—The Loggia of Cupid and Psyche: an extraordinary discovery

After testing the potential of the MNVG on *Triumph of Galatea* where the presence of EB was already known, it was decided to try to use it to detect the possible presence of EB in other frescoes inside Villa Farnesina and in particular in the *Loggia of Cupid and Psyche*. The *Loggia of Cupid and Psyche* is located on the ground floor, adjacent to the *Loggia of Galatea*, with five arches that are currently closed by protective glass windows. The room takes its name from the fresco decoration painted in 1518 on the vault by Raphael and his workshop, based on designs by the master, depicting episodes inspired by the fable of Cupid and Psyche, taken from *Apuleius' Golden Ass*.

Loggia of Cupid and Psyche has been chosen not only because it is close to *Loggia of Galatea* and was created by Raphael and his workshop, but also because there was circumstantial evidence of a possible presence of EB.

In fact, following the disclosure of the discovery of EB on *Triumph of Galatea* in 2019–2020 (Anselmi et al. 2020) and his discussion in 2021, Sidoti et al. undertook a study aimed at the search for EB on residual old samples coming from some Raphael frescoes. The samples were available within the archives of the Istituto Centrale per il Restauro in Rome (ICR) and had been historically taken, generally in conjunction with restoration interventions, and then embedded in resin for observation in thin and/or polished section (Sidoti et al. 2022). This study, which essentially focuses on the application of VIL to samples in cross-section (Aramini et al. 2013), was then published in the ICR Bulletin in Italian in 2022 (note that, despite this, the study is included in issue 37, 2018). The study concerned 38 sections, of which 1 came from *Triumph of Galatea* (sampled in 1971) and 14 from *Loggia of Cupid and Psyche* (sampled in 1990–1993). Of all the 38 sections analyzed, only two had a positive result for the presence of EB: the sample from *Triumph of Galatea* and one of the 14 from *Loggia of Cupid and Psyche* (i.e., section number 4838). This specific section was produced in the occurrence of the restoration intervention that took place in 1990 and consisted of several microfragments all embedded together in the same lump of resin and with different orientations. The sampling point was difficult to reconstruct as it was only indicated as “Vela con Amore che si punge un ditino, angolo superiore-unguia” (“Spandrel with Cupid pricking his finger, upper corner”) and, in the

words of the authors themselves, without any other information that allows for a more precise location.

However, this study was useful to hypothesize that EB was possibly present in some way on the *Loggia of Cupid and Psyche*, even if the available information did not provide elements to say where it was present or how widespread its presence was, nor, ultimately, could it guarantee with certainty that the fragmentary section produced more than 30 years ago was truly representative of the *Loggia of Cupid and Psyche*.

The use of MNVG in the *Loggia of Cupid and Psyche* yielded an impressive and unexpected result: not only EB was present and immediately visualized, but it has also been detected in a large part of the frescoed vault. Aiming the MNVG at the 8-m-high ceiling, it was possible to map the significant extent of the areas where EB is present, i.e., in the background skies of approximately half of the entire ceiling, as schematized in Fig. 16C. This fact is highly significant because it opens up a new discussion on the phases of the work's creation and its restoration. Particularly Fig. 16B, for instance, helps to better visualize the transformation that occurred in *Venus' hair* as a result of an ancient restoration intervention. In Fig. 16B, it is in fact possible to clearly see the original shape of the goddess's hair as a ponytail.

As a final remark, it is worth noting that one limitation of using MNVG is the inability to immediately acquire a global image of large artifacts. This is especially true in contexts where there is not enough distance to observe the surfaces in

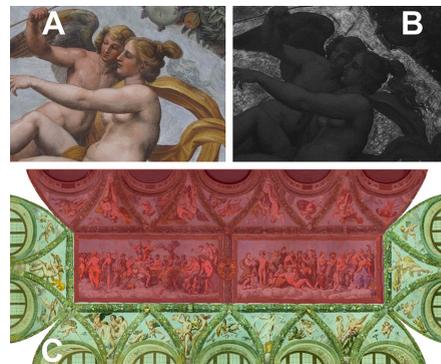


Fig. 16 The *Loggia of Cupid and Psyche*. Visible image of the detail showing Cupid and Venus (A), corresponding MNVG NIR image (B), and scheme of EB distribution obtained by using MNVG. In the latter, green area corresponds to the zone where EB is present within the skies and red area corresponds to the zone where EB is absent. The starting image used to create C belongs to the Archivio Accademia Nazionale dei Lincei. (Photograph by Federico Di Iorio) (color figure online)

their entirety with a single view. However, it must be noted that the MNVG function, and the purpose for which it was developed, is to obtain a real-time screening to highlight the use of EB in practically any type of artwork.

3.5 Considerations on the use in education and for museums and sites

The new and exciting possibilities offered by MNVG technology also concern education and visitor experience in museums and cultural sites. MNVGs provide a perfect platform for students to engage their individual attitudes. As part of conservation science, EB luminescence imaging lies at a fascinating multidisciplinary intersection between humanities (namely art, history, and archeology) and STEM (namely science, technology, engineering, and mathematics). There is a wide consensus about the fact that interdisciplinary courses that combine science and art can provide students with a more comprehensive understanding of complex concepts in chemistry and physics (Smith et al. 2009; Torres and Floyd 2019). Thanks to their charm, their simplicity of use, and the possibility of being used directly by each individual, MNVGs can therefore help the students to approach and delve into disciplines outside their comfort zone, improving their attention and comprehension. Furthermore, the experience with MNVGs in museums and sites can be combined also with other EB-related experiences. The synthesis of EB directly at school is a straightforward and easily achievable goal for high school classes. This is because it can be done using widely available ceramic kilns (Johnson-McDaniel and Salguero 2014; Nicola et al. 2019). Another easy task that can be accomplished during art lessons is the use of EB (whether purchased on the market or self-produced) to create surprising NIR luminescent paintings. The students can thus visualize their NIR luminescent paintings or verify the effective production of EB at their school by checking its luminescence with the MNVGs and then have an experience at the local museum or in an archeological site searching for ancient EB.

The possibilities offered by MNVGs are also very attractive for improving visitors' experience in museums and sites. Carrying out specific routes equipped with an MNVG can allow a visitor to live an extraordinary experience in contact with objects and literally see them in a different light, thus identifying themselves with the activities of archeologists and conservation scientists. Modern-produced EB and related materials can be used by the museum or site staff to set up dedicated visit itineraries, adding exclusive physical contents, such as writings, explanations, real objects, and images, immediately or exclusively visible for users equipped with MNVGs. It is a new kind of immersive experience, which we can call Blue Vision, and which offers new opportunities. It is not meant to replace, but to improve

similar approaches such as the ones by augmented reality, virtual reality, and related technologies (Trunfio et al. 2022; Cheng et al. 2023). EB can, in fact, not only provide more content but also be useful to create luminescent and/or invisible targets that can be effectively used by other technologies. However, Blue Vision can be more vivid and real in comparison with other immersive experiences as it is not based on fictional content but is linked to real physical materials, objects, and graphics that are simply highlighted or unveiled smoothly and naturally by the MNVGs. This technology can also pave the way for customized user experiences and gamification to engage even younger visitors (Hutson and Hutson 2024) such as treasure hunts or escape rooms in specifically equipped areas of the museums and sites.

4 Conclusions and outlook

The MNVG technology is still in its early stages of development, but its potential applications are vast and promise rapid diffusion in multiple sectors. Its expected introduction as Blue Vision for museums and educational and recreational purposes is just the tip of the iceberg. In synergy with the advancement of computer science and the production of new types of EB, MNVG technology can find fertile ground in applications within security and tags, plastics (including 3D printing), textiles, nanotechnologies, and possibly in medicine within bioimaging devices. Added to this is the evolution of night vision technology itself, increasingly affordable and with high performance, integrated into cell phones and commonly used video cameras. The expectations of improvement in this field are tangible, and a transfer of advanced night vision technologies and devices from sectors such as the military or astronomical observation could lead to revolutionary results in conservation science. Particularly promising are the applications such as NVG that can combine the image acquired through different sources to produce automatic VIL FC view, or combine VIL data with hyperspectral imaging dataset. Another improvement soon expected is the development of a method using NIR-NIR luminescence. The latter uses light sources emitting in the NIR at around 780 nm as the excitation system. NIR light at 780 nm is invisible and is more penetrating. A NIR-NIR luminescence device is thus expected to be able to see deeper-hidden EB in comparison with conventional visible-NIR systems.

The study conducted within the specific case studies here presented highlights the need for further research in different directions. For example, on residues of lost decorations in objects within museums, since as highlighted in the case studies within the Museo Egizio, such an approach opens up new possibilities for the rediscovery

of otherwise invisible details of artistic and historic relevance. Systematic mapping of hidden or lost decorations in archeological sites is another aim. It is illustrated for the *Domus Aurea*, but similar situations can be found in many sites and the perspective of analog applications covers a huge number of possible sites in particular in a large part of the Mediterranean and Asia, representing an emblematic example of the application of MNVG technology on a large scale. In this regard, it is worth noting that the use of EB alone and in mixtures, in Roman times (and probably even earlier), was so widespread and systematic, that VIL images, and therefore MNVG, have the potential to become as routine and fundamental for antique mural paintings as radiographic images are for paintings on canvas and panels.

The in-depth study of the specific cases of *Loggia of Cupid and Psyche* offers insights for the analysis of complex and stratified artistic artifacts and has the potential to deeply impact the history of art related to Raphael or perhaps to the whole Renaissance. It should finally be said that the use of MNVG as a means to detect EB or, more generally, NIR luminescence is just a fraction of its potential. It is evident that the use of MNVG in conservation science as a versatile means to visualize and quickly acquire also the other NIR images (i.e., reflected NIR images or transmitted NIR images) is, for example, simply a corollary of this work. The conclusions drawn, thus, do not exhaust the potential of MNVG technology but pave the way for a future rich in new applications and discoveries in various fields of knowledge. Collaboration between different disciplines and technological innovation will continue to fuel the growth and evolution of this promising technology.

Acknowledgements The activities have been performed within the BLUNET project. We express our deep gratitude to the Accademia Nazionale dei Lincei, Villa Farnesina, Centro linceo di ricerca sui beni culturali Villa Farnesina (CERIF), Parco Archeologico del Colosseo, and Museo Egizio di Torino.

Author contribution MN: conceptualization (including the development of the modified night vision goggles), methodology, investigation, resources, visualization, and writing (original draft, review and editing). RG: validation, supervision, funding acquisition, and writing (review and editing). AB: investigation, visualization, formal analysis, and writing (review and editing). CA: project administration, visualization, and writing (Villa Farnesina original draft; review and editing). AR: validation, supervision, and writing (review and editing). EF: validation, supervision, and writing (review and editing). AM: validation, supervision, and writing (review and editing). AS: validation, supervision, and writing (review and editing).

Funding Open access funding provided by Università degli Studi di Torino within the CRUI-CARE Agreement. Open access funding was provided by Università degli Studi di Torino within the CRUI-CARE Agreement.

Data availability The authors confirm that the data supporting the findings of this study are available within the article [and/or] in the articles in the reference list.

Declarations

Conflict of interests The authors declare no competing interests with respect to the topic discussed.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Accorsi G, Verri G, Bolognesi M et al (2009) The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue). *Chem Commun* 3392. <https://doi.org/10.1039/b902563d>
- Ajò D, Chiari G, De Zuane F et al (1996) Photoluminescence of some blue natural pigments and related synthetic materials. In: 5th international conference on non-destructive testing, microanalytical methods and environmental evaluation for study and conservation of works of art. Budapest, pp 37–47
- Aliatis I, Bersani D, Campani E et al (2010) Pigments used in Roman wall paintings in the Vesuvian area. *J Raman Spectrosc* 41:1537–1542. <https://doi.org/10.1002/jrs.2701>
- Anselmi C, Vagnini M, Seccaroni C et al (2020) Imaging the antique: unexpected Egyptian blue in Raphael's Galatea by non-invasive mapping. *Rend Fis Acc Lincei* 31:913–917. <https://doi.org/10.1007/s12210-020-00960-4>
- Aramini F, Santopadre P, Sidoti G (2013) L'identificazione del blu egiziano nelle sezioni stratigrafiche mediante fotoluminescenza. *Bollettino ICR Nuova Ser* 27:20–24
- Baraldi P, Bracci S, Cristofori E et al (2016) Pigment characterization of drawings and painted layers under 5th–7th centuries wall mosaics from Ravenna (Italy). *J Cult Herit* 21:802–808. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.03.001>
- Barnes DF (1958) Infrared luminescence of minerals. In: *Experimental and theoretical geophysics - geological survey bulletin 1052-C*. Washington, pp 2–98
- Berdahl P, Boocock SK, Chan GC-Y et al (2018) High quantum yield of the Egyptian blue family of infrared phosphors (MCuSi4O10, M=Ca, Sr, Ba). *J Appl Phys* 123:193103. <https://doi.org/10.1063/1.5019808>
- Binet L, Lizion J, Bertaina S, Gourier D (2021) Magnetic and new optical properties in the UV-visible range of the Egyptian blue pigment cuprorivaite CaCuSi4O10. *J Phys Chem C*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06060>
- Blümich B, Del FE, Jaschtschuk D et al (2021) Nondestructive analysis of wall paintings at Ostia Antica. *Heritage* 4:4421–4438. <https://doi.org/10.3390/heritage4040244>
- Borisov SM, Würth C, Resch-Genger U, Klimant I (2013) New life of ancient pigments: application in high-performance optical

- sensing materials. *Anal Chem* 85:9371–9377. <https://doi.org/10.1021/ac402275g>
- Bracci S, Cantisani E, Falzone S et al (2021) Archaeometry and roman wall painting: the case of pre-Hadrianic paintings in Ostia Antica. In: Cavalieri M, Tomassini P (eds) *La peinture murale antique: méthodes et apports d'une approche technique—Actes du colloque international Louvain-la-Neuve 21 avril 2017*. Associazione Italiana Ricerche Pittura Antica—Edizioni Quasar, pp 13–19
- Bracci S, Cantisani E, Conti C et al (2022) Enriching the knowledge of Ostia Antica painted fragments: a multi-methodological approach. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 265:120260. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120260>
- Bredal-Jørgensen J, Sanyova J, Rask V et al (2011) Striking presence of Egyptian blue identified in a painting by Giovanni Battista Benvenuto from 1524. *Anal Bioanal Chem* 401:1433–1439. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5140-y>
- Bridgman CF, Lou Gibson H (1963) Infrared luminescence in the photographic examination of paintings and other art objects. *Stud Conserv* 8:77–83. <https://doi.org/10.1179/sic.1963.012>
- Cheng A, Ma D, Pan Y, Qian H (2023) Enhancing museum visiting experience: Investigating the relationships between augmented reality quality, immersion, and TAM using PLS-SEM. *Int J Human-Computer Interact*:1–12. <https://doi.org/10.1080/10447318.2023.2227832>
- Chiari G (2018) Photoluminescence of Egyptian blue. *SAS Encycl Archaeol Sci*:1–4. <https://doi.org/10.1002/9781119188230.sasea.s0453>
- Chrzanowski K (2015) Review of night vision metrology. *Opto-Electronics Rev* 23:149–164. <https://doi.org/10.1515/oere-2015-0024>
- Comelli D, Capogrosso V, Orsenigo C, Nevin A (2016) Dual wavelength excitation for the time-resolved photoluminescence imaging of painted ancient Egyptian objects. *Herit Sci* 4:21. <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0090-5>
- Corcoran L (2016) The color blue as an animator in ancient Egyptian art. In: Goldman RB (ed) *Essays in global color history: interpreting the ancient spectrum*. Gorgias Press, Piscataway, NJ, pp 43–63
- Cosentino A (2016) Infrared technical photography for art examination. *e-Preserv Sci* 13:1–6
- Daniels V, Stacey R, Middleton A (2004) The blackening of paint containing Egyptian blue. *Stud Conserv* 49:217–230. <https://doi.org/10.2307/25487699>
- Daveri A, Vagnini M, Nucera F et al (2016) Visible-induced luminescence imaging: a user-friendly method based on a system of interchangeable and tunable LED light sources. *Microchem J* 125:130–141. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.019>
- Davy H (Sir) (1815) Some Experiments and observations on the colours used in painting by the ancients. *Philos Trans R Soc Lond* 105:97–124
- de Vivo GS, van Loon A, Noble P et al (2019) An unusual pigment in 16th century Ferrara: “Egyptian blue” in Garofalo’s Adoration of the Magi and Ortolano’s St. Margaret. In: Christensen AH, Jager A (eds) *Trading paintings and painters’ materials 1550–1800*. Archetype Publications Ltd in association with CATS, London and Copenhagen, pp 136–148
- Dyer J, Verri G, Cupitt J (2013) *Multispectral imaging in reflectance and photo-induced luminescence modes: a user manual*. Web publication/site, European CHARISMA Project
- Edreira MC, Feliu MJ, Fernández-Lorenzo C, Martín J (2003) Spectroscopic study of Egyptian blue mixed with other pigments. *Helv Chim Acta* 86:29–49. <https://doi.org/10.1002/hlca.200390017>
- Errington B, Lawson G, Lewis SW, Smith GD (2016) Micronised Egyptian blue pigment: a novel near-infrared luminescent fingerprint dusting powder. *Dye Pigment* 132:310–315. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.05.008>
- Falzone S, Marano M, Tomassini P (2021) Painters of ostia: reconstructing production dynamics and craftsmanship of ostian wall paintings. In: Thomas R (ed) *Local styles or common pattern books in Roman wall painting and mosaics*. Archaeology and economy in the ancient world—proceedings of the 19th international congress of classical archaeology, Cologne/Bonn 2018. pp 49–63
- Fermo P, Piazzalunga A, De Vos M, Andreoli M (2013) A multi-analytical approach for the study of the pigments used in the wall paintings from a building complex on the Caelian Hill (Rome). *Appl Phys A Mater Sci Process* 113:1109–1119. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7754-8>
- FitzHugh EW, Zycherman LA (1983) An early man-made blue pigment from China—Barium copper silicate. *Stud Conserv* 28:15–23
- FitzHugh EW, Zycherman LA (1992) A purple barium copper silicate pigment from early China. *Stud Conserv* 37:145–154
- García-Fernández P, Moreno M, Aramburu JA (2015) Origin of the exotic blue color of copper-containing historical pigments. *Inorg Chem* 54:192–199. <https://doi.org/10.1021/ic502420j>
- Giester G, Rieck B (1994) Effenbergerite, BaCu₂[Si₄O₁₀], a new mineral from the Kalahari Manganese field, South Africa: description and crystal structure. *Mineral Mag* 58:663–670. <https://doi.org/10.1180/minmag.1994.058.393.17>
- Hutson J, Hutson P (2024) Gamification. Inclusive smart museums. Palgrave Macmillan, Cham, pp 127–151
- Johnson-McDaniel D, Salguero TT (2014) Exfoliation of Egyptian blue and han blue, two alkali earth copper silicate-based pigments. *J Vis Exp* 3791. <https://doi.org/10.3791/51686>
- Johnson-McDaniel D, Barrett CA, Sharafi A, Salguero TT (2012) Nanoscience of an ancient pigment. *J Am Chem Soc* 135:1677–1679. <https://doi.org/10.1021/ja310587c>
- Junedul M, Muntjir M (2017) Night vision technology: an overview. *Int J Comput Appl* 167:37–42. <https://doi.org/10.5120/ijca2017914562>
- Kovalev I, Rodler AS, Brøns C, Rehren T (2023) Making and working Egyptian blue—a review of the archaeological evidence. *J Archaeol Sci* 153. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2023.105772>
- Kriss D, Serotta A, Chiari G et al (2016) Visible-induced luminescence (VIL) imaging: past, current and future applications in conservation research. In: AIC’s 44th annual meeting
- Li J, Huo H, Liu K, Li C (2020) Infrared and visible image fusion using dual discriminators generative adversarial networks with Wasserstein distance. *Inf Sci (ny)* 529:28–41. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2020.04.035>
- Mahmood S, Khan YD, Khalid Mahmood M (2018) A treatise to vision enhancement and color fusion techniques in night vision devices. *Multimed Tools Appl* 77:2689–2737
- Martinelli A, Sartori E, Campolucci M et al (2023) Structure dynamics and vibronic coupling in AECu₂Si₄O₁₀ (AE : Ca, Sr, Ba) compounds. *Chem Mater* 10. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01655>
- Masic A, Nicola M (2021) NIR luminescence and composition of Egyptian blue as markers in archaeometric evaluations. *Microsc Microanal* 27:3004–3006. <https://doi.org/10.1017/s1431927621010448>
- Mazzocchin GA, Agnoli F, Mazzocchin S, Colpo I (2003) Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza. *Talanta* 61:565–572. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00323-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00323-0)
- Minguzzi C (1938) Cuprovivaite: un nuovo minerale. *Period Di Mineral* 3:333–345
- Moropoulou A, Labropoulos KC, Delegou ET et al (2013) Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage. *Constr Build Mater* 48:1222–1239. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.044>
- Moshenska G (2015) Michael Faraday’s contributions to archaeological chemistry. *Ambix* 62:266–286. <https://doi.org/10.1179/1745823415Y.0000000004>

- Nadolny J (2003) The first century of published scientific analyses of the materials of historical painting and polychromy, circa 1780–1880. *Stud Conserv* 48(48):39–51
- Nicola M, Aceto M, Gheroldi V et al (2018a) Egyptian blue in the Castelseprio mural painting cycle. Imaging and evidence of a non-traditional manufacture. *J Archaeol Sci Reports* 19:465–475. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.03.031>
- Nicola M, Musso S, Petacchi S (2018b) Non-invasive diagnostic techniques in the authentication and study of Egyptian coffins. The case of the anthropoid coffin of Pakharu, son of Panehesy and the cartonnage of Asetirdis in the Stibbert Museum, Florence. In: Dawson J, Strudwick H (eds) *Ancient Egyptian coffins: past—present—future*. Oxbow Books, Oxford, pp 135–144
- Nicola M, Seymour LM, Aceto M et al (2019) Late production of Egyptian blue: synthesis from brass and its characteristics. *Archaeol Anthropol Sci* 11:5377–5392. <https://doi.org/10.1007/s12520-019-00873-w>
- Nicola M, Gobetto R, Masie A (2023) Egyptian blue, Chinese blue, and related two-dimensional silicates: from antiquity to future technologies. Part A: general properties and historical uses. Springer, Berlin
- Nicola M, Garino C, Mittman S et al (2024) Increased NIR photoluminescence of Egyptian blue via matrix effect optimization. *Mater Chem Phys* 313:128710. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128710>
- Osanna M, Rescigno C (2022) Il blu egizio in età classica: fonti e testimonianze. In: *Atti dei Convegni Lincei* 343—Il blu egizio dall'antichità al Rinascimento. 25 febbraio 2021. Bardi Edizioni, Rome, pp 33–51
- Perez-Rodriguez JL, de Haro MCI, Siguenza B, Martínez-Blanes JM (2015) Green pigments of roman mural paintings from seville alcazar. *Appl Clay Sci* 116–117:211–219. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.016>
- Pozza G, Ajò D, Chiari G et al (2000) Photoluminescence of the inorganic pigments Egyptian blue, Han blue and Han purple. *J Cult Herit* 1:393–398. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(00\)01095-5](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(00)01095-5)
- Raghatate RP, Rajurkar SS, Waghmare MP, Ambatkar PV (2013) Night vision techniques and their applications. *Int J Mod Eng Res* 3:816–820
- Rajaraman T, Keykhaei M, Gourji FH et al (2023) Eco-friendly Egyptian blue (CaCuSi4O10) dye for luminescent solar concentrator applications. *Mater Adv*. <https://doi.org/10.1039/d2ma01106a>
- Rieck B, Pristacz H, Giester G (2015) Coloinovinsite, BaCuSi2O6, a new mineral from the Kalahari Manganese Field, South Africa and new data on wesselsite, SrCuSi4O10. *Mineral Mag* 79:1769–1778. <https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.7.04>
- Rutz F, Bächle A, Aidam R et al (2019) InGaAs SWIR photodetectors for night vision. In: *Proc. SPIE* 11002, infrared technology and applications XLV, 1100211. May 7
- Salguero TT, Johnson-McDaniel D, Barrett CA et al (2014) Nanoscience of metal silicate-based pigments. *MRS Proc* 1618:imrc2013-s8a-003. <https://doi.org/10.1557/opl.2014.465>
- Scott DA (2016) A review of ancient Egyptian pigments and cosmetics. *Stud Conserv* 61:185–202. <https://doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000162>
- Selvaggio G, Kruss S (2022) Preparation, properties and applications of near-infrared fluorescent silicate nanosheets. *Nanoscale* 14:9553–9575. <https://doi.org/10.1039/d2nr02967g>
- Selvaggio G, Chizhik A, Nibler R et al (2020) Exfoliated near infrared fluorescent silicate nanosheets for (bio)photonics. *Nat Commun*:1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15299-5>
- Seymour LM, Nicola M, Kessler M et al (2020) On the production of ancient Egyptian blue: multi-modal characterization and micro-scale luminescence mapping. *PLoS ONE* 15:1–13. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0242549>
- Sgamellotti A, Anselmi C (2022) An evergreen blue. Spectroscopic properties of Egyptian blue from pyramids to Raphael, and beyond. *Inorganica Chim Acta* 530:120699. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120699>
- Shahbazi S, Goodpaster JV, Smith GD et al (2020) Preparation, characterization, and application of a lipophilic coated exfoliated Egyptian blue for near-infrared luminescent latent fingerprint detection. *Forensic Chem* 18:100208. <https://doi.org/10.1016/j.fore.2019.100208>
- Shortland AJ (2012) Lapis lazuli from the kiln: glass and glassmaking in the Late Bronze Age. Leuven University Press, Leuven
- Sidoti G, Seccaroni C, Santopadre P (2022) Il blu egiziano nelle sezioni stratigrafiche dei dipinti di Raffaello nella Villa Farnesina di Roma. *Boll ICR* 37(2018):6–23
- Skovmøller A, Brøns C, Sargent ML (2016) Egyptian blue: modern myths, ancient realities. *J Rom Archaeol* 29:371–387. <https://doi.org/10.1017/S1047759400072184>
- Smith GD, Nunan E, Walker C, Kuschel D (2009) Inexpensive, near-infrared imaging of artwork using a night-vision webcam for chemistry-of-art courses. *J Chem Educ* 86:1382–1388. <https://doi.org/10.1021/ed086p1382>
- Spring M, Billinge R, Verri G (2019) A note on an occurrence of Egyptian blue in Garofalo's the holy family with saints Elizabeth, Zacharias, John the Baptist (and Francis?). *Natl Gall Tech Bull* 40:74–85
- Torres A, Floyd MA (2019) Adapted-consumer-technology approach to making near-infrared-reflectography visualization of paintings and murals accessible to a wider audience. *J Chem Educ* 96:1129–1135. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00808>
- Trunfio M, Della LM, Campana S, Magnelli A (2022) Innovating the cultural heritage museum service model through virtual reality and augmented reality: the effects on the overall visitor experience and satisfaction. *J Herit Tour* 17:1–19. <https://doi.org/10.1080/1743873X.2020.1850742>
- Verri G (2008) The use and distribution of Egyptian blue: a study by visible-induced luminescence imaging. In: Uprichard K, Middleton A (eds) *The Nebamun wall paintings*. Archetype, pp 41–50
- Verri G (2009a) The spatially resolved characterisation of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging. *Anal Bioanal Chem* 394:1011–1021. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2693-0>
- Verri G (2009b) The application of visible-induced luminescence imaging to the examination of museum objects. In: Pezzati L, Salimbeni R (eds) *SPIE*. Munich, pp 739105–12
- Verri G, Saunders D (2014) Xenon flash for reflectance and luminescence (multispectral) imaging in cultural heritage applications. *Br Museum Tech Res Bull* 8:83–92
- Verri G, Saunders D, Ambers J, Sweek T (2010) Digital mapping of Egyptian blue: conservation implications. *Stud Conserv* 55:220–224. <https://doi.org/10.1179/sic.2010.55.supplement.2.220>
- Warner TE (2011) Artificial cuprorivaite CaCuSi4O10 (Egyptian Blue) by a salt-flux method. In: *Synthesis, properties and mineralogy of important inorganic materials*. Wiley, Chichester (UK), pp 26–49

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Magnetic and chemical biomonitoring of particulate matter at cultural heritage sites: The Peggy Guggenheim Collection case study (Venice, Italy)

Lisa Grifoni^{a,b}, Aldo Winkler^{b,*}, Luigi Antonello Di Lella^a, Luciano Pensabene Buemi^c, Antonio Sgamellotti^d, Lilla Spagnuolo^b, Stefano Loppi^a

^a Department of Life Sciences, University of Siena, Siena 53100, Italy

^b Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Rome 00143, Italy

^c Peggy Guggenheim Collection, Venice 30123, Italy

^d Accademia Nazionale dei Lincei, Rome 00165, Italy

ARTICLE INFO

Keywords:
Magnetic biomonitoring
Particulate matter
Lichens
Cultural heritage
Preventive conservation
Trace metals

ABSTRACT

Cultural heritage (CH) is heavily threatened by air pollution, especially by airborne particulate matter (PM), that acts on the surfaces of fine arts, causing artistic loss. Therefore, the monitoring of air quality assumes a central role for the preventive conservation of CH.

In this study, magnetic and chemical biomonitoring of PM was applied at the Peggy Guggenheim Collection, a contemporary and modern art museum in Venice, Italy. It is located in an aquatic context, where the PM sources are considerably different, with respect to the usual vehicular-dominated urban emissions.

Lichen biomonitoring is a well-established technique for the assessment of air quality, especially where PM collecting devices cannot be operated for aesthetic and practical reasons.

Samples of the lichen species *Evernia prunastri* were collected from a pristine area and exposed for three months (November 2022–February 2023) at increasing distances from the Grand Canal, planning an outdoor vs. indoor sampling design, for outlining the diffusion of airborne PM inside the museum.

In combination with lichen exposure, the leaves of *Pittosporum tobira* hedges were sampled for determining their efficiency as bioaccumulators.

The magnetic properties of lichens showed a moderate bioaccumulation of magnetite-like particles outdoors. Conversely, the magnetic properties of the indoor samples were like those of the unexposed ones, indicating a negligible accumulation of metallic particles indoors. *Pittosporum tobira* leaves mostly showed diamagnetic properties, resulting in an ineffective species for preventing conservation purposes. Chemical analysis did not show any significant difference between unexposed, indoor and outdoor samples. A directional gradient of bioaccumulation was not evident, thus implying that the sources of metallic PM are distant or diffused, with respect to the site.

The joint use of magnetic and chemical analyses was useful for evaluating the negligible impact of airborne particulate pollution arising from the Grand Canal towards the Halls of the Collection.

1. Introduction

Biomonitoring of particulate matter (PM) applied to cultural heritage is an innovative strategy of preventive conservation from damage caused by this airborne pollutant. Atmospheric PM is one of the main causes of degradation of fine arts, damaging their surfaces by different chemical-physical processes (Comite et al., 2019).

Historical buildings in urban settlements are directly exposed to

airborne pollutants that create “soiling” or “black crusts”, derived from airborne particles deposited on monuments, paintings and masterpieces, generating a thick coating that alters their surfaces and compromises their maintenance. Paintings, frescoes and statues are exposed to damage even if inside a museum. This is because PM can enter or be resuspended by multiple factors, for instance: the air flowing from the conditioning systems, the doors and windows, or the passage of visitors through the rooms. The International Centre for the Study of the

* Corresponding author.

E-mail address: aldo.winkler@ingv.it (A. Winkler).

<https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100455>

Received 2 October 2023; Received in revised form 8 November 2023; Accepted 16 November 2023

Available online 21 November 2023

2666-7657/© 2023 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Preservation and Restoration of Cultural Property (ICCROM) promotes preventive conservation as a valid instrument against the deterioration of fine arts. In urban contexts, where cultural heritage sites are predominantly located, common sources of these particles are fuel combustion, vehicle brake wearing, industrial activities, heating systems and natural sources, such as wind-blown dusts. This ensemble of particles, widespread in the atmosphere, may contain magnetite-like particles of different grain sizes and magnetic properties, that are mainly connected with anthropogenic activities, especially in trafficked urban areas, where they mainly derive from emission sources like brake abrasion, or iron oxides produced during combustion processes (Hunt et al., 1984; Georgeaud, 1997; Maher et al., 2008; Gonet et al., 2021a, 2021b; Winkler et al., 2020). The use of biomonitors such as mosses (Salo, 2014; Salo and Mäkinen, 2019) lichens and plant leaves is a well-known and widespread technique of air monitoring, owing to the efficacy of these organisms in accumulating even very high loads of airborne anthropogenic particles that in urban areas are enriched in potentially toxic elements (PTEs) such as Fe, Cr, Cu, Sb, Al, Zn, Ba, etc. Biomonitors act as a cost-effective control unit, easy to handle, offering an estimation of air quality in a specific area. Moreover, the use of lichen transplants collected in a remote environment and exposed in the site of interest provides a detailed estimation of the deposition of pollutants over a well-defined time period and knowing the starting composition.

The use of lichen transplants offers the further possibility to expose the same biomonitors both outdoors and indoors, considering their successful applications in several indoor case studies too (e.g.: Canha et al. 2014; Protano et al. 2017; Almeida et al. 2011; Paoli et al., 2019).

These biomonitors are particularly suitable for the estimation of pollutants close to monuments, museums, or archaeological sites because the exposure of lichen transplants is readily feasible, not easily visible and the risk of biological contamination is minimal. Moreover, lichen and leaves are very effective for providing experimental high spatial resolution monitoring designs that are not feasible using conventional automated air quality devices. Indeed, biomonitoring gives a different perspective with respect to other methods to assess air pollution, such as modeling based on emission data or measurements of ambient air concentrations of pollutants, providing original parameters based on their biological response and the possible biological effects of harmful emissions.

Magnetic biomonitoring techniques provide a proxy for the anthropogenic fraction of PM, that is often linked to the presence of iron oxides, which are well characterizable in terms of composition, concentration and grain-size distribution (Hofman et al., 2017; Chaparro, 2021).

The first study about magnetic biomonitoring concerning cultural heritage preventive conservation was drawn at Villa Farnesina, located in a busy area of Rome, where PM distribution from the main street towards the frescoed Lodges was assessed through magnetic and chemical analyses on lichens and leaves (Winkler et al., 2022). Lichens demonstrated to be the best biomonitors, while leaves are worth to be investigated for their PM retention properties and the consequent provision of ecosystem services.

This study focuses on the Peggy Guggenheim Collection, a prestigious cultural heritage setting inside the UNESCO World Heritage site of Venice, Italy. Chemical and magnetic analyses were applied to lichens exposed for three months inside and outside the halls of the Collection, with the aim of assessing the impact of outdoor airborne PM on the indoor artworks. Leaves of *Pittosporum tobira* hedges were also collected and subjected to magnetic analysis to characterise the metallic emissions arising from the Grand Canal (the main route of transportation in Venice) towards the Museum's halls, as well as to evaluate the possible use of this plant species for the removal of anthropogenic PM.

2. Materials and methods

2.1. Study area

The Peggy Guggenheim Collection is located in the Venier dei Leoni Palace, along the Grand Canal, in the city centre of Venice. This building was projected in 1749 by the architect Lorenzo Boschetti, and it was inhabited by many families until 1949, when Peggy Guggenheim decided to live there. She was an important American art collector, and her collection hosts masterpieces by Magritte, Picasso, Pollock, Ernst and many other contemporary artists. She decided to open her remarkable collection to the public in 1951, and since then it has been visited by millions of visitors.

The historical building, expected to be on 3 floors and not completed, is based on the ground floor only with a big terrace facing the Grand Canal and a rooftop garden. On the opposite side, the palace has a suggestive garden with trees of the species *Cupressus sempervirens*, *Cladostis lutea*, *Tilia americana* and *Betula nigra* and many other plants in hedges and flowerbeds. Hedges of *Pittosporum tobira* figure the railings in the terrace on the Grand Canal and the rooftop garden as well as the entrance in the building from the garden: thus, *P. tobira* is the only ubiquitous plant species available all around the museum.

2.2. Lichen exposure

The lichen *Evernia prunastri* (L.) Ach. was the biomonitor selected according to its suitability in environmental applications (Loppi et al., 1998, 2019a). Thalli of this species were collected in a remote and reasonably pristine area, far from urban settlements and pollution sources, picked at a height >1.5 m to avoid main soil contamination. The material was enveloped in a plastic net (lichen bag) for the exposure. Three samples were left for the analysis not being exposed (unexposed samples).

The lichen bags were exposed (three bags per site) at the Peggy Guggenheim Collection's building, along a linear transect from the Grand Canal towards the gardens, passing through two halls of the museum, for a total of six sites on the ground floor and one on the rooftop (Fig. 1): the first one, closest to the Grand Canal, tied to the balcony railing (GC), then on the marble ornaments of the external wall of the building (EW); on the windows railings (OH) close to the staircase of entrance by the side of the Grand Canal; in two halls of the museum, the first one with the Picasso's masterpiece "The Studio", in front of the entrance (H1), and the other, on the left facing the Grand Canal, where Boccioni's "Dynamism of a Speeding Horse" and "The Regular" by Marcoussis are displayed (H2). Another site was located on the rooftop terrace, tied to the railing (RO) and the last one on the branches of three *Tilia americana* trees, close to the entrance by the garden side (GA). As far as possible, lichen bags were tied avoiding close contact with metallic parts or furniture. The exposure of the samples lasted 3 months (November 4, 2022–February 6, 2023) and during this period the indoor transplants were sprayed with water to keep thalli hydrated. At the end of the exposure period, samples were retrieved, individually stored in paper bags before being dried until the magnetic and chemical analyses.

2.3. Leaf sampling

Leaves of *P. tobira* were sampled from the available hedges at increasing distances from the Grand Canal at ca. 1 m from the ground: on the terrace with the pier to the Grand Canal (P1, P2, P3), on the opposite side of P3 with respect to the Grand Canal (P4), in the garden, close to the building (P5) and by the side of the street Fondamenta Venier dai Leoni (P10, sampled only in November). In the rooftop, *P. tobira* was sampled at the Grand Canal side (P6, P7), and at the garden side (P8, P9). Two samplings were done: before exposure (4th of November 2022) and at retrieval of lichen samples (6th of February 2023).

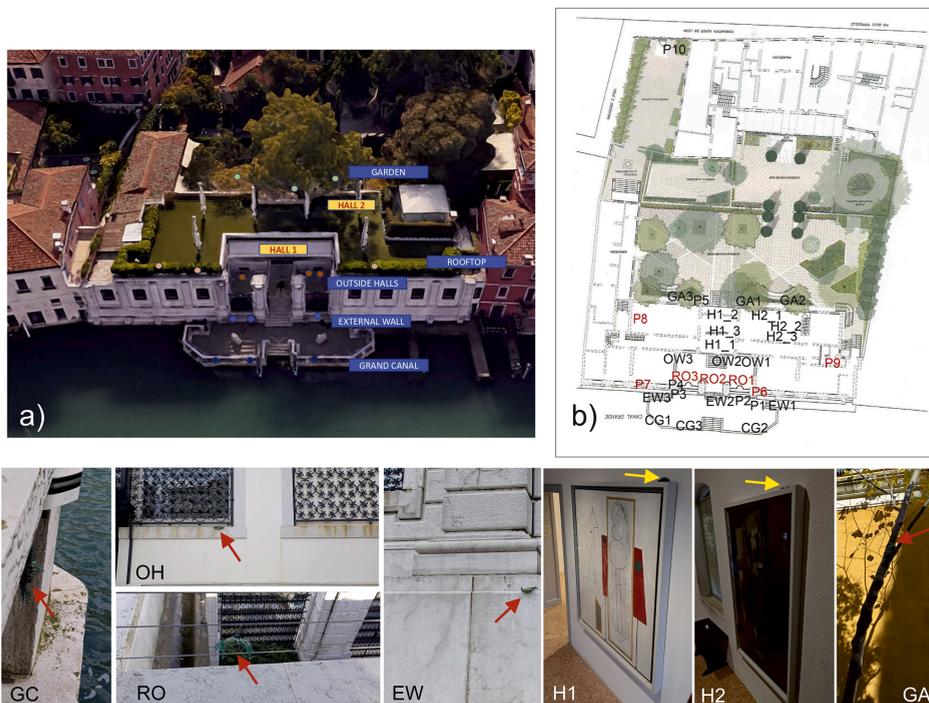


Fig. 1. (a) Google Earth view of the Peggy Guggenheim Collection: the colored dots indicate the lichen bags exposed outdoors (b) lichen and *Pittosporum tobira* sampling sites: the samples at ground level are in black, in red at the rooftop. In the pictures: lichen bags (indicated by red arrows outdoors, yellow indoors) at the sites GC (Grand Canal), OH (Outside Halls), RO (Rooftop), EW (External Wall), H1 (Hall 1 - "The Studio" by Picasso), H2 (Hall 2 - "The Regular" by Marcoussis) and GA (Garden).

2.4. Magnetic analysis

The magnetic properties were measured at the paleomagnetic laboratory of Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia in Rome, Italy.

Lichens and leaves were dried with a Bionsec Domus plastic desiccator, for at least 24 h, then placed in 8 cm³ plastic cubes to determine the magnetic susceptibility by mass (χ , m³/kg) with an Agico KLY5 meter. The hysteresis properties, i.e. the coercive force (B_c, T), the saturation remanent magnetization by mass (M_{rs}, or SIRM, Am²/kg) and the saturation magnetization by mass (M_s, Am²/kg), were investigated on standard gel caps#4 with the magnetic vibrating sample magnetometer Lakeshore 8604 up to a field of 1.0 T in point-by-point discrete sweep mode, at steps of 2.5 mT. M_s and M_{rs} were determined after subtracting the high field linear trend after saturation, interpolated from 700 to 999 mT. The coercivity of the saturation remanent magnetization (B_{cr}) was calculated from the logarithmic backfield remagnetization curves up to -1 T, after saturating at 1.0 T. The domain state and magnetic grain size of the samples were compared to theoretical magnetite according to the hysteresis ratios M_{rs}/M_s and B_{cr}/B_c in the "Day plot" (Day et al., 1977; Dunlop, 2002a, 2002b). First order reversal curves (FORCs) were measured at steps of 2.5 mT, with 300 ms averaging time and maximum applied field being 1.0 T. FORC diagrams were processed, Variforc smoothed and drawn with the FORCINEL 3.06 Igor Pro routine (Harrison and Feinberg, 2008). FORC diagrams provide information regarding

magnetic reversal mechanisms in ferromagnetic minerals (Pike et al., 1999; Roberts et al., 2000) and are used for delineating the distributions of the interaction field (B_u) and coercivity in samples, in order to distinguish between superparamagnetic (SP), single domain (SD), multidomain (MD) and pseudo-single domain/vortex (PSD/V) behaviors, the latter describing the transitional state between SD and MD particles.

2.5. Chemical analysis

Chemical analyses were performed at the University of Siena, Italy. About 250 mg for each lichen sample was weighted and then acid-digested with 3 mL of HNO₃, 0.2 mL of HF and 0.5 mL of H₂O₂ in a microwave digestion system (Ethos 900, Milestone). Afterwards, the samples were analyzed by ICP-MS (NexION 350x, Perkin Elmer) to quantify the content of Fe, Al, Cu, Ba, Cr, Zn and Sb. ICP-OES (Optima 2000 DV, Perkin Elmer) was used to measure S.

Analytical quality was verified using the certified reference materials IAEA-336 "Lichen" and GBW07604 "Poplar leaves" for Ni and S, not certified in IAEA-336, and was in the range 98–110 %; precision of the analysis was expressed by the relative standard deviation of 3 replicates and was below 3 % for all elements. Three measurements were repeated for each sample and the results were expressed on a dry weight basis.

2.6. Statistical analysis

To disentangle the effect of indoor/outdoor exposure on magnetic and chemical parameters of transplanted lichens, a linear mixed-effects model (LMEM) was fitted for each measured parameter, with exposure as fixed factor and site as random factor. For model validation, the Levene and Shapiro-Wilk tests were used to check for homoscedasticity and normality, respectively. The significance of the models was checked with type II Anova (analysis of deviance) using the Wald chi-square test. All calculations were run using the R software (R Core Team, 2022).

3. Results

3.1. Magnetic properties

The magnetic susceptibility of *P. tobrira* leaves (Table 1) ranged -5.37 – $1.31 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ with a mean value of $-3.06 \pm 0.74 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ in November. After 96 days, magnetic susceptibility ranged -2.73 – $7.01 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ with a mean value of $1.62 \pm 0.90 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. The magnetic susceptibility values of leaves indicated prevailing diamagnetism, suggesting a negligible accumulation of magnetic particles, which discouraged further magnetic analyses, such as hysteresis loops, that were tested on selected samples and confirmed very weak and unreliable magnetic properties, at the sensitivity limits of the VSM. As a mere qualitative test, leaves of *Acanthus mollis* L. were sampled in close proximity to *Pittosporum* P4, and their magnetic susceptibility changed from -0.470 to $12.33 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ during the same period.

The magnetic susceptibility of lichen transplants (Table 1) varied, on average, from $12.90 \pm 4.06 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ indoor to $26.9 \pm 5.30 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ outdoor. One of the lichen bags exposed on the branches of *Tilia americana* in the garden showed a χ approximately one order of magnitude larger than the other two samples of the same site (187.00 vs 19.60 and $30.00 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). For this reason, it was disregarded and considered an outlier (Tukey test), as it was probably contaminated by a point source of pollution, likely a nearby high-power spotlight. The mean χ of unexposed lichen samples was $13.50 \pm 5.40 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Magnetic susceptibility decreased in the following order from outdoors to indoors (Table 1); $\chi(\text{EW}) > \chi(\text{OH}) > \chi(\text{RO}) > \chi(\text{GA}) > \chi(\text{GC}) > \chi(\text{H2}) > \chi(\text{H1})$. The mean values of χ of unexposed and indoor samples differ for $2.22 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, while the difference between the mean outdoor and unexposed samples was about six folds, that is $13.20 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (Fig. 2).

The hysteresis loops were saturated at relatively low magnetic fields, with Ms, Mrs average values being 1.15 ± 0.46 , 1.88 ± 0.66 and 0.16 ± 0.06 , $0.21 \pm 0.07 \text{ mAm}^2 \text{ kg}^{-1}$, indoors and outdoors, respectively (Table 1). Bc and Bcr spanned 9.1–10.7 mT and 22.5–34.1 mT, respectively (Table 1), indicating the homogeneous prevalence of low coercivity magnetite-like minerals, under a very limited variation of Bc values. Further, it was calculated the SIRM/ χ ratio, as a proxy of the magnetic grain size of the samples; on average the values were $11.5 \pm$

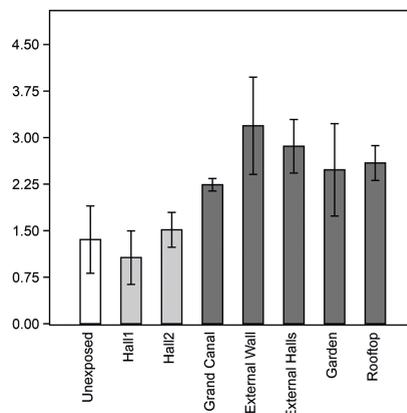


Fig. 2. Mean magnetic susceptibility of lichen transplants, by exposure site ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, \pm standard deviation): outdoor sites in dark grey, indoor sites in light grey, unexposed samples in white.

5.6, 12.4 ± 3.9 and $7.6 \pm 1.7 \text{ kA/m}$ for unexposed, indoor and outdoor samples, respectively (Table 1). Overall, statistically significant differences ($p < 0.05$) emerged only between lichen samples exposed outdoors and the others: lichen samples exposed indoors were significantly similar to unexposed samples.

In the Day Plot (Fig. 3), the mean Mrs/Ms and Bcr/Bc ratios were computed and averaged at site level and compared to the exhaust and non-exhaust vehicular emissions from Sagnotti et al. (2009): all sites lie on the central/PSD region of the plot, not far from the trend lines that represent the mixtures of SD and MD pure magnetite grains.

The FORC diagrams were computed for selected samples: in Fig. 4, an unexposed sample (a) is compared to the lichen placed over “The Studio” by Picasso (b), and to another tied to the external wall (c). Despite the relatively low magnetic signal and the use of high smoothing factors, especially at the background, it is evident a shift of magnetic properties from the unexposed sample, that mainly shows PSD/Vortex features, to a slight spreading along the Bu axis of the Picasso’s lichen bag, up to the superimposition of viscous properties in the outdoor sample, that can be ascribed to the accumulation of MD or SP particles, as well as to a tri-lobate geometry that is typical for vortex states and particles that may possibly stray into the MD size range (Roberts et al., 2014; Lascu et al., 2018; Sheik et al., 2023). In the outdoor sample, the high coercivity ridge extending beyond magnetite coercivities suggests the presence of metallic Fe (Sheikh et al., 2022)

Table 1

Mean \pm standard deviation of mass specific magnetic susceptibility (χ), saturation magnetization (Ms), remanent magnetization (Mrs), coercivity (Bc), coercivity of the remanence (Bcr) and saturation remanent magnetization to magnetic susceptibility ratio (SIRM/ χ) of the lichen bags and unexposed samples. The asterisk indicates that the Mean \pm standard deviation is computed disregarding an outlier.

	χ ($10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	Ms ($\text{mAm}^2 \text{ kg}^{-1}$)	Mrs ($\text{mAm}^2 \text{ kg}^{-1}$)	Bc (mT)	Bcr (mT)	SIRM/ χ (kAm^{-1})
Unexposed	1.35 ± 0.54	0.93 ± 0.02	0.14 ± 0.01	10.40 ± 0.17	27.52 ± 1.97	11.54 ± 5.61
Hall 1	1.07 ± 0.43	1.10 ± 0.62	0.16 ± 0.05	10.60 ± 0.10	27.81 ± 5.57	14.20 ± 4.32
Hall 2	1.51 ± 0.28	1.19 ± 0.35	0.16 ± 0.01	10.20 ± 0.52	31.16 ± 1.37	10.69 ± 3.06
Outside Halls	2.86 ± 0.43	2.15 ± 0.30	0.24 ± 0.04	9.84 ± 0.31	30.79 ± 1.80	8.43 ± 0.46
External wall	3.19 ± 0.71	2.25 ± 0.80	0.23 ± 0.09	9.33 ± 0.40	32.80 ± 1.19	7.01 ± 1.77
Grand Canal	2.24 ± 0.10	1.40 ± 0.20	0.16 ± 0.01	9.89 ± 0.54	31.27 ± 1.60	7.33 ± 0.53
Garden*	2.48 ± 0.74	1.75 ± 1.12	0.21 ± 0.13	9.80 ± 0.21	30.56 ± 1.38	7.93 ± 3.21
Rooftop	2.59 ± 0.28	1.78 ± 0.87	0.20 ± 0.09	9.82 ± 0.15	32.39 ± 2.14	7.60 ± 2.89

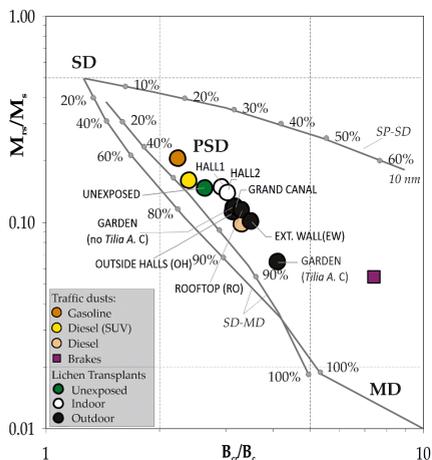


Fig. 3. Bilogarithmic "Day plot" (Day et al., 1977) of the site averaged hysteresis ratios for lichen transplants (black circles for outdoor sites, white circles for indoor sites, green circle for unexposed samples), reported together with the average points for different kinds of fuel exhaust (orange, yellow and pink circles) and brake dust emissions (purple square) calculated from Sagnotti et al. (2009). The SD (single domain), PSD (pseudo-single domain) and MD (multi-domain) fields and the theoretical mixing trends for SD-MD and SP-SD pure magnetite particles (SP, superparamagnetic) are from Dunlop (2002a, 2002b).

3.2. Content of PTEs

The concentrations of PTEs are reported in Table 2. Indoors, the prevailing element was zinc (Zn), with an accumulation of 107 % in Hall 2, and 79 % in Hall 1; a minor accumulation was found for nickel (Ni). In the outdoor sites, antimony (Sb) prevailed and stood out over the rooftop where it was more than twice the concentration in unexposed samples, then with a decreasing order, close to Grand Canal (GC), on the wall facing the dock (EW), just outside of the museum (OH) and the garden (GA).

The net sulphur accumulation stood out close to the Grand Canal (+56 %) but was very low or absent at the other sites. Sites outdoors,

close to the museum (EW, OH, RO sites), showed the accumulation of Zn, maximum in RO (142 %), followed by indoor sites (106 % H2, 79 % H1); the accumulation of Zn decreased as the distance from the museum to the Grand Canal increased. The amount of copper (Cu) was relevant in two outdoor sites (EW, RO). The content of Aluminum (Al) varied remarkably just at two sites, GA and RO with an accumulation of 37 % and 38 %, respectively. Iron, Barium and Chromium did not show any particular accumulation (maximum 18 % for Fe at EW).

Overall, as opposed to magnetic data, statistically significant differences did not emerge between lichen samples unexposed, or exposed indoors and outdoors.

4. Discussion

Combined magnetic and chemical analysis of lichen transplants and *Pittosporum* leaves provided a complex and detailed overview of the airborne PTEs present indoors and outdoors of the Peggy Guggenheim Collection, by both qualitative and quantitative profiles.

Magnetic susceptibility is among the most used parameters in biomagnetic monitoring of airborne PM: it is cost-effective and very sensitive even to very low concentrations of magnetic minerals. χ values can show the accumulation of ferrimagnetic fractions of PM even at barely detectable levels. Despite this, the magnetic susceptibility values of *P. tobira* leaves were so low to consider their bioaccumulation of magnetic particles substantially negligible. In fact, the whole dataset but one sample, in November 2022, was diamagnetic, with a very weak increase in February 2023, that was so limited to reach $7.09 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ as the maximum value. Winkler et al. (2022) discussed the role of tree and shrub leaves for providing preventive conservation services. The concentration dependent magnetic parameters of *Platanus orientalis*' leaves doubled after three months of exposure in Rome, in Lungotevere Farnesina, despite Muhammad et al. (2019) classified the species in the group characterized by the lowest bioaccumulation of magnetic particles. In this study, after three months, *Pittosporum* leaves did not substantially change their magnetic susceptibility values, highlighting negligible concentration of airborne magnetic particles or their unsuitability for their immobilization. Conversely, Lorenzini et al. (2006) showed that *P. tobira* is a suitable passive biodeposimeter, useful to assess levels and distribution patterns of inorganic solid pollutants in urban areas. However, during the investigated period, for 20 days out of 90 the daily PM_{10} concentration levels exceeded the EU limit of $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, as recorded by automated monitoring stations of air quality in Venice downtown (<https://www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/dati-storici/aria/qualita-dellaria-storico-dati-validati>). For 6 consecutive days right before sampling the leaves in February, PM_{10} concentration

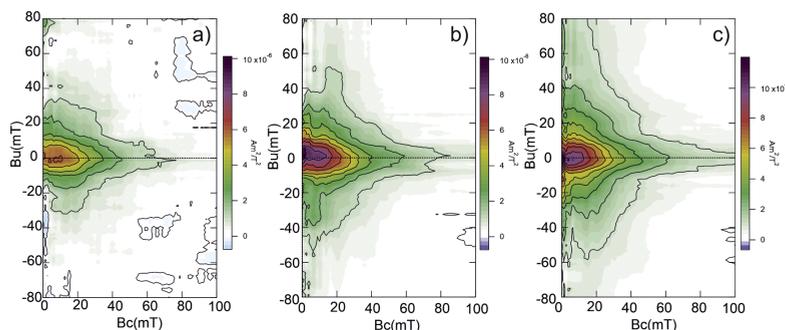


Fig. 4. FORC diagrams, for a selected unexposed lichen bag (a), for the bag exposed over "The Studio" by Picasso (b) and at the external wall (c); averaging time was 300 ms and varifore smoothed up to 12 at the background.

Table 2
Mean element concentration ($\mu\text{g/g dw}$, \pm standard deviation) in lichen samples. The asterisk indicates that the Mean \pm standard deviation is computed disregarding an outlier.

	S	Fe	Al	Cu	Zn	Ba	Cr	Sb	Ni	V
Unexposed	900 \pm 96	637 \pm 126	404 \pm 79	6.9 \pm 0.7	21.8 \pm 5.1	14.4 \pm 1.9	1.8 \pm 0.2	0.097 \pm 0.015	2.942 \pm 0.617	1.929 \pm 0.351
Hall 1	744 \pm 26	554 \pm 128	433 \pm 60	6.9 \pm 0.6	39.0 \pm 0.8	13.3 \pm 0.6	1.7 \pm 0.6	0.106 \pm 0.028	4.135 \pm 1.322	1.682 \pm 0.407
Hall 2	963 \pm 148	652 \pm 90	401 \pm 67	7.3 \pm 0.5	45.0 \pm 14.2	15.0 \pm 0.3	1.8 \pm 0.1	0.108 \pm 0.015	3.536 \pm 0.647	1.938 \pm 0.292
Outside Halls	898 \pm 54	749 \pm 142	470 \pm 135	7.5 \pm 0.2	35.2 \pm 7.6	19.0 \pm 3.8	2.0 \pm 0.4	0.194 \pm 0.040	2.159 \pm 0.496	2.159 \pm 0.554
External wall	843 \pm 235	621 \pm 198	367 \pm 154	11.9 \pm 2.0	34.8 \pm 8.4	14.0 \pm 1.8	2.0 \pm 0.4	0.220 \pm 0.011	1.667 \pm 0.454	1.759 \pm 0.516
Grand Canal	1404 \pm 269	460 \pm 29	259 \pm 69	7.9 \pm 0.1	21.0 \pm 0.7	14.3 \pm 1.3	1.8 \pm 0.3	0.244 \pm 0.080	3.323 \pm 3.523	1.516 \pm 0.172
Garden*	1002 \pm 189	582 \pm 53	554 \pm 232	7.0 \pm 0.0	19.2 \pm 1.8	13.5 \pm 1.2	1.7 \pm 0.4	0.159 \pm 0.005	1.639 \pm 0.592	1.757 \pm 0.135
Rooftop	980 \pm 121	538 \pm 56	557 \pm 49	11.4 \pm 1.8	52.8 \pm 2.2	14.0 \pm 0.1	1.9 \pm 0.3	0.259 \pm 0.028	2.074 \pm 0.209	1.548 \pm 0.258

exceeded the limit, reaching values as high as $107 \mu\text{g/m}^3$ along with an event of persistent high pressure that caused abnormally low tide. Thus, it is possible to conclude that, at least in this aquatic lagoon context, *Pittosporum tobira* leaves did not behave as efficient bioaccumulator.

Moreover, the leaves of *Achantus mollis* that were sampled close to *P. tobira* leaves (P4) on the opposite side of the plant, with respect to the Grand Canal, showed that χ value increased by $12.70 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, with respect to $4.05 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ of P4, thus confirming the limited bioaccumulation of this species.

As far as lichen transplants are concerned, χ values resulted highly correlated with those of Ms and Mrs, the concentration dependent magnetic parameters determined from hysteresis loops. Considering the higher sensitivity and representativeness of the magnetic susceptibility measurements, carried out on standard 8 cc cubes instead of 0.2 mL gel caps, hysteresis properties were mostly interpreted in the light of magnetic mineralogy analyses, leaving the quantitative aspects to χ . By the comparison of χ values of lichen transplants, a significant statistical difference ($p < 0.05$) was found between the indoor and outdoor sites, with outdoor values, on average, twice those indoors ($2.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ vs $1.29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, respectively), being $1.35 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ the mean of the unexposed samples. Thus, three months of exposure were enough to distinguish two main clusters of samples according to χ values: a statistical difference was found between unexposed samples and outdoor samples but not between unexposed and indoor samples. The same conclusion was confirmed by Ms and Mrs values, the concentration dependent magnetic parameters obtained from hysteresis loops.

For what concerns the prevailing magnetic grain-size/domain state, in the "Day plot" all samples fell in the central region of the diagram, where are usually located natural and exhaust vehicular magnetic components, as opposed to non-exhaust emissions that prevail in vehicular traffic urban context, which are placed in the lower-right side of the plot (Sagnotti et al., 2009; Winkler et al., 2020, 2021; Gonet et al., 2021a, b). In detail, the unexposed samples fell in the upper left PSD region of the plot, with the indoor and outdoor sites progressively shifting towards slightly higher proportions of coarser MD particles. The outlier transplant tied to a *Tilia A.* in the garden confirms to be anomalous also for its coarser magnetic grain size.

As a reference, the critical magnetic grain-size transitions, theoretically determined for equidimensional magnetite, are about $0.03 \mu\text{m}$ for SP to SD, $0.08 \mu\text{m}$ for SD to PSD, and $17 \mu\text{m}$ for PSD to true MD (Butler et al., 1975), the gradual transition from SD to true MD depending on the spontaneous magnetization, shape and the state of internal stress of a particle (Roberts et al., 2017).

This result is also consistent with the features of the FORC diagrams, that showed a progressive increase of vertically spread magnetic components in the indoor and, especially, the outdoor samples, within predominant vortex/PSD general aspects. In Sheikh et al. (2022), the apparent MD signal observed in brake pad residues was attributed to a combination of high-coercivity ridge and a low-coercivity vertically spread signal, which Lappe et al. (2013) considered consistent with the presence of metallic particles in vortex states. It is supposed that the bioaccumulated particles are in the grain-size range from the upper end

of the vortex state to MD behavior, with a peak at the origin that can be attributed to an ultrafine SP component, with the high coercivity ridge possibly related to the presence of metallic Fe.

SIRM/ χ values confirm this trend too: the mean values of the outdoor samples were lower than those indoor and unexposed, that are very similar, highlighting the relative increased income of coarser magnetic particles.

On the whole dataset, χ values were not dependent on the concentration of Fe (Fig. 5), indicating that the most Fe is not directly linked to magnetic minerals, that are the main carriers of magnetic susceptibility. Thus, following the different groups of samples as emerged by the statistical analysis of magnetic susceptibility values, the linear correlation between Fe and χ was tested splitting the dataset into the unexposed + indoor and outdoor samples. In this way, two different and significant linear trends were found (Fig. 5), confirming the different bioaccumulation of magnetic particles outdoors, with respect to the indoor and unexposed samples. It is supposed that the presence of Fe is mainly linked to paramagnetic/weak bioaccumulation conditions in the indoor and unexposed samples, with a moderate supply of further paramagnetic and ferrimagnetic components recorded outdoors.

According to the Ms values, that is a grain size independent magnetic parameter, and after the assumption that the magnetic mineralogy is compatible with magnetite-like minerals, whose mass Ms value is $90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (Dunlop and Ozdemir, 1997), it is possible to calculate the weight percentage (wt%) of magnetite in the samples. Averaged at site level, $\text{wt}\%(\text{EW}) > \text{wt}\%(\text{OH}) > \text{wt}\%(\text{RO}) > \text{wt}\%(\text{GA}) > \text{wt}\%(\text{GC}) > \text{wt}\%(\text{H2}) > \text{wt}\%(\text{H1}) > \text{wt}\%(\text{UN})$ (Table 3).

As a qualitative test, it was evaluated the percentage ratio $\%(\text{Fe}_{\text{magnetite}}/\text{Fe}_{\text{tot}})$, that is indicative of the percentage fraction of magnetite's iron within the total concentration of Fe. $\text{Fe}_{\text{magnetite}}$ was calculated according to the weight percentage of iron in magnetite, that is 72%. Under this approach, it was possible to estimate that all the lichen transplants accumulated magnetite, and its associated iron in outdoor samples was about 4 times higher than indoors (Table 3).

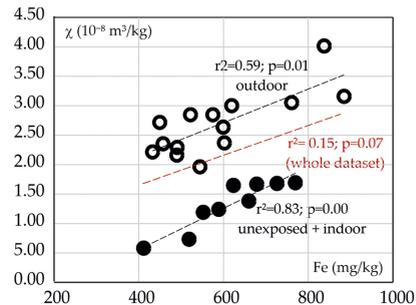


Fig. 5. Relationship between χ and Fe in the whole dataset (red dashed line), and splitting outdoor (white) and indoor+unexposed (black) samples.

Table 3

Weight percentage content of magnetite and elemental Fe, % ratio of the presence of magnetite within the total Fe content and its differential with respect to unexposed samples, indicated as $\Delta\%$ ($\text{Fe}_{\text{magnetite}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$). The asterisk indicates that the Mean \pm standard deviation is computed disregarding an outlier.

	wt% (magnetite)	wt% (Fe)	% ($\text{Fe}_{\text{magnetite}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$)	$\Delta\%$ ($\text{Fe}_{\text{magnetite}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$)
Unexposed	1.04×10^{-3}	6.37×10^{-2}	1.17	
Hall 1	1.22×10^{-3}	5.54×10^{-2}	1.59	+0.42
Hall 2	1.32×10^{-3}	6.52×10^{-2}	1.46	+0.29
Outside Halls	2.39×10^{-3}	7.49×10^{-2}	2.29	+1.12
External wall	2.50×10^{-3}	6.21×10^{-2}	2.90	+1.73
Grand Canal	1.56×10^{-3}	4.60×10^{-2}	2.44	+1.27
Garden*	1.95×10^{-3}	5.82×10^{-2}	2.41	+1.24
Roof top	1.98×10^{-3}	5.38×10^{-2}	2.66	+1.49

Overall, indoor lichens showed a modest environmental impact: from a magnetic point of view, after three months of exposure, the indoor bioaccumulation of metallic particles was negligible, and barely detectable from a grain-size point of view. Conversely, a moderate bioaccumulation was measured outdoors, corresponding to 2.4 as the maximum ratio between the magnetic susceptibility of outdoor sites (EW) and that of the unexposed samples, which is 17 times lower with respect to the study in Villa Farnesina, where the lichens tied to *Platanus* trees along the Lungotevere highlighted χ values 39.3 times higher than unexposed samples (Winkler et al., 2022).

It should also be noted that the average χ values of the unexposed samples in Villa Farnesina was $0.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ while in the present study it was $1.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, thus implying a different baseline and sensitivity in the determination of the relative bioaccumulations. Also the FORC diagrams outlined that relevant magnetic components were already carried by the unexposed samples (Fig. 4a).

Outdoors, the Day Plot, the FORC diagrams and the SIRM/ χ values highlighted the presence of coarser particles, with respect to the indoor and unexposed samples. Masiol et al. (2014) reported that in the aerosol of a semi-rural coastal site near Venice the anthropogenic elements Fe and Zn in the coarse mode ($>4 \mu\text{m}$) were well correlated and probably linked to tire and brake wear emissions. S, K, Mn, Cu, Fe and Zn were strongly inter-correlated in the submicrometric ($<1 \mu\text{m}$) range and Mn, Cu, Zn, Ni in the intermediate mode (1–4 μm), their relationships highlighting the presence of several sources (combustions, secondary aerosol, road traffic). In the intermediate mode, associations having geochemical significance exist between marine (Na, Cl and Mg) and crustal (Si, Mg, Ca, Al, Ti and K) elements. Strong winds favor the formation of sea-spray and the increase of Si in the coarse mode due to the resuspension of sand fine particles.

In Prodi et al. (2009), who reviewed the aerosol fine fraction in the Venice Lagoon, the marine aerosol contribution to PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ fractions, calculated using Na^+ as a tracer of sea-salts, was estimated to be low, in the range 1–6 %. They concluded that Mn and Fe can be partially associated with vehicular traffic, while the high Cr concentration with respect to urban areas is due to industrial activity (e.g. waste incinerator). They also showed that Venice suffers from African dust events, like other Italian cities, that involve much higher concentrations of Si, S, Ca, Ti, P. However, Sagnotti et al. (2006) concluded that the magnetic properties of PM_{10} are not influenced by the presence of high concentration of North African dust, whose magnetic susceptibility is negligible, as well as the marine aerosols, since sea salt is almost diamagnetic. Conversely to that, Larrasoana et al. (2021) concluded that during intense periods of north African dust transport in southwestern Europe part of the PSD/vortex and MD magnetite grains load is aeolian in origin.

For what concerns shipping emissions, they generally derive from the combustion of so-called “bunker fuel”. Most studies have focused on NO_x , SO_2 , CO and CO_2 as they constitute the majority of ship-derived emissions. Fe-bearing particles occur in the $\text{PM}_{2.5}$ fraction in concentrations up to $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, usually accompanied by other metals, including V, Ni, Zn, Ca, Na, P, where the Fe-rich particles group, constitutes 3, 4 %

of all PM mass, with smaller portions of Si, S and Ca. Shipping-derived Fe-bearing particles occur usually in the fraction $<100 \text{ nm}$ (Popovich et al., 2012; Gonet and Maher, 2019).

The magnetic fingerprint of airborne particulate matter was significantly detectable only in the lichen samples transplanted outdoors, where the moderate increase of the concentration dependent magnetic parameters is related to the bioaccumulation of relatively coarser particles containing magnetite as the main magnetic mineral, in connection with long range industrial and transportation/traffic related activities that are supposed to be largely diffused and far from the study site. In fact, the homogeneous distribution of the outdoor magnetic parameters is well distinct from the exponential decrease of magnetic susceptibility values that is usually observed within few tens of meters from the emission source of magnetic particles (Szonyi et al., 2008; Winkler et al., 2022). It cannot be excluded that a part of the bioaccumulated dusts is of natural aeolian origin. On the other hand, magnetic measurements well discriminate non-exhausts from other magnetic emissions, but fuel exhausts and fine natural magnetic components are somewhat difficult to be unmixed (Winkler et al., 2022; Larrasoana et al., 2021). Irrespective of this indeterminacy, for what concerns the main aim of this study, it can be concluded that the indoor bioaccumulation of airborne magnetic particles was negligible.

Biomonitoring such as lichens give a biological response in terms of effect (bioaccumulation in this case) of air pollutants, while physico-chemical devices measure the actual atmospheric concentrations of pollutants. It is known that lichen transplants can profitably be used also indoors, since their vitality is preserved and their response is similar to outdoor samples (Paoli et al., 2019).

To explain the fact that instrumental monitoring showed a remarkable PM_{10} concentration during the exposure period, while lichens exposed outdoors did not show high levels of PTEs, it may be argued that although massively suspended in the air, the deposition rate of PM was low and hence the ability of lichens to intercept it was reduced, as it is well known that biomonitoring provide an accurate estimate of bulk element deposition, but not atmospheric concentration (Loppi and Paoli, 2015; Loppi et al., 2019b; Vannini et al., 2019). On the other hand, another possibility is that high humidity levels, as very commonly experienced in the lagoon of Venice, can lead to leaching, where previously accumulated trace elements within lichen pseudo-tissues can be washed out, resulting in a reduced bioaccumulation, as elements are lost from the lichens. However, the influence of humidity on bioaccumulation is complex and may depend on the interplay of various factors, including local atmospheric composition, wind patterns, and the physiological characteristics of the lichens themselves.

Lichen samples exposed outdoors, although not statistically significant, experienced relatively higher values of Sb, which is usually taken as an indicator of non-exhaust (brake wearing) vehicle pollution. However, in the peculiar environment of Venice, vehicle traffic is extremely limited, and cannot be considered a pollution source worthy of consideration. In fact, outdoor χ and Sb were not at all correlated ($R^2=0.00$, $p=0.99$), thus confirming that Sb is not linked to magnetic emissions from brakes, as opposed to what happens in vehicular traffic

contexts (Winkler et al., 2021, 2020). Nevertheless, high Sb levels are common in the Venice lagoon owing to the massive use of this element in traditional artistic venetian glasswork (Formenton et al., 2021). When added to the glass, beside producing a range of colors, especially yellow, the presence of antimony can also affect the refractive index and opacity of the glass, contributing to its aesthetic and artistic qualities. The relatively higher values of Zn measured indoors and at some sites outdoors may be related with the use of zinc oxide which is employed as desiccant in applications related to dehumidification due to its ability to absorb moisture. Zinc oxide's moisture-absorbing properties make it useful in various scenarios where controlling humidity is important, as it is typical in Venice.

5. Conclusions

In this study, a magnetic and chemical biomonitoring approach was tested for assessing the diffusion of metallic PM from the Grand Canal to the halls of the Peggy Guggenheim Collection in Venice, Italy. Lichen bags were exposed outside on both sides of the museum, at increasing distances from the Grand Canal. Indoors, they were located inside two halls, hosting masterpieces by Picasso, Marcoussis and Boccioni. Leaves of *Pittosporum tobira* were sampled at the beginning and at the end of the lichen exposure period, in order to evaluate their suitability for providing biomonitoring and ecosystemic services.

Lichen transplants were effective for outlining that the bioaccumulation of metallic particles was negligible indoors and moderate outdoors. Indoors, the concentration dependent magnetic parameters were statistically similar to those of unexposed samples. Outdoors, the bioaccumulation of metallic particles was ascribed to magnetic fractions in coarser vortex to multidomain range, with respect to the vortex components already present in the unexposed samples.

Pittosporum tobira leaves mostly showed diamagnetic properties, being unsuited for both magnetic biomonitoring and preventive conservation purposes.

The concentration dependent magnetic parameters were mostly homogenous outdoors, with a limited decrease of the magnetic susceptibility values with the distance from the Grand Canal. It is hypothesized that their main sources are diffused or distant from the study site, as a mixture of anthropogenic and natural far driven dusts.

Magnetic biomonitoring demonstrated to be a very sensitive methodology for outlining the impact of metallic emissions, assessed in terms of the composition, concentration and grain-size distribution of iron oxides. Magnetic analyses were so sensitive to detect minimal variations in the concentration levels of Fe, that can be associated with ferrimagnetism and discriminate against different sources of PM, especially when chemical analysis did not reveal any statistically significant difference between lichen bags exposed outdoors and indoors.

CRedit authorship contribution statement

Lisa Grifoni: Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft. **Aldo Winkler:** Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Supervision, Funding acquisition. **Luigi Antonello Di Lella:** Formal analysis. **Luciano Pensabene Buemi:** Investigation, Supervision, Methodology. **Antonio Sgamellotti:** Conceptualization, Investigation, Supervision, Methodology. **Lilla Spagnuolo:** Formal analysis. **Stefano Loppi:** Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This research was funded by INGV Project “Pianeta Dinamico” (Ministry of University and Research), research line 2023-2025 “CHIOMA”, Cultural Heritage Investigations and Observations: a Multidisciplinary Approach.

The Lakeshore 8604 VSM was funded by the Ministry of University and Research, project PON GRINT, code PIR01_00013.

The authors would like to thank Siro De Boni for his fundamental help during the sampling and exposure operations. The authors would like to thank the referees and the editors for their great care.

The article is dedicated to the loving memory of Laura Sgamellotti.

References

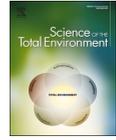
- Almeida, S.M., Canha, N., Silva, A., Freitas, M.D., Pegas, P., Alves, C., Evtuygina, M., Pio, C.A., 2011. Children exposure to atmospheric particles in indoor of Lisbon primary schools. *Atmos. Environ.* 45, 7594–7599.
- Butler, R.F., Banerjee, S.K., 1975. Theoretical single-domain grain size range in magnetite and titanomagnetite. *J. Geophys. Res.* 80, 4049–4058.
- Canha, N., Almeida, S.M., Freitas, M.C., Wolterbeek, H.T., 2014. Indoor and outdoor biomonitoring using lichens at urban and rural primary schools. *J. Toxicol. Environ. Health Part A* 77, 900–915. <https://doi.org/10.1080/15287394.2014.911130>, 14–16.
- Chaparro, M.A.E., 2021. Airborne particle accumulation and loss in pollution-tolerant lichens and its magnetic quantification. *Environ. Pollut.* 117807 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117807>.
- Comite, V., Pozo-Antonio, J.S., Cardell, C., Rivas, T., 2019. Metals distributions within black crusts sampled on the facade of a historical monument: The case study of the Cathedral of Monza (Milan, Italy). *IMEKO TC4 International. In: Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, MetroArchaeo: 4 through 6 December. International Measurement Federation Secretariat (IMEKO)*, pp. 73–78.
- Day, R., Fuller, M., Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence. *Phys. Earth Planet. Inter.* 13, 260–267. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(77\)90108-X](https://doi.org/10.1016/0031-9201(77)90108-X).
- Dunlop, D.J., 2002a. Theory and application of the day plot (MRS/Ms versus HCR/HC) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J. Geophys. Res.* 107. <https://doi.org/10.1029/2001JB000487>.
- Dunlop, D.J., 2002b. Theory and application of the day plot (MRS/Ms versus HCR/HC) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. *J. Geophys. Res.* 107. <https://doi.org/10.1029/2001JB000486>.
- Dunlop, D.J., Özdemir, O., 1997. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Formenton, G., Gregio, M., Gallo, G., Liguori, F., Peruzzo, M., Innocente, E., Lava, R., Masiol, M., 2021. PM10-bound arsenic emissions from the artistic glass industry in Murano (Venice, Italy) before and after the enforcement of REACH authorisation. *J. Hazard. Mater.* 406, 124294 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124294>. Article.
- Georgaud, V.M., Rochette, P., Ambrosi, J.P., Vandamme, D., Williamson, D., 1997. Relationship between heavy metals and magnetic properties in a large polluted catchment: the étang de berre (south of France). *Phys. Chem. Earth* 22 (1–2), 211–214. [https://doi.org/10.1016/S0079-1946\(97\)00105-5](https://doi.org/10.1016/S0079-1946(97)00105-5).
- Gonet, T., Maher, B.A., 2019. Airborne, vehicle-derived Fe-bearing nanoparticles in the urban environment—a review. *Environ. Sci. Technol.* 53, 9970–9991.
- Gonet, T., Maher, B.A., Kukutschová, J., 2021a. Source apportionment of magnetite particles in roadside airborne particulate matter. *Sci. Total Environ.* 752, 141828 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141828>.
- Gonet, T., Maher, B.A., Nyíró-Kósa, L., Pósfai, M., Vaculik, M., Kukutschová, J., 2021b. Size-resolved, quantitative evaluation of the magnetic mineralogy of airborne brake-wear particulate emissions. *Environ. Pollut.* 288, 117808 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117808>. Article.
- Harrison, R.J., Feinberg, J.M., 2008. FORCIN: An improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 9 (5), 1987. <https://doi.org/10.1029/2008GC001987>.
- Hofman, J., Maher, B.A., Muxworthy, A.R., Wuyts, K., Castanheiro, A., Samson, R., 2017. Biomagnetic monitoring of atmospheric pollution: A review of magnetic signatures from biological sensors. *Environ. Sci. Technol.* 51, 6648–6664. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00832>.
- Hunt, A., Jones, J., Oldfield, F., 1984. Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particulates of anthropogenic origin. *Sci. Total Environ.* 33, 129–139.
- Lappe, S.C.L.L., Feinberg, J.M., Muxworthy, A., Harrison, R.J., 2013. Comparison and calibration of nonheating paleointensity methods: a case study using dusty olivine. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 14 (7), 2143–2158. <https://doi.org/10.1002/ggge.20141>.

- Larrasoana, J.C., Pey, J., Zhao, X., Heslop, D., Mochales, T., Mata, P., Beamud, E., Reyes, J., Cerro, J.C., Perez, N., Castillo, S., 2021. Environmental magnetic fingerprinting of anthropogenic and natural atmospheric deposition over southwestern Europe. *Atmos. Environ.* 261, 118568 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118568>. Article.
- Lascu, I., Einsle, J.F., Ball, M.R., Harrison, R.J., 2018. The vortex state in geologic materials: a micromagnetic perspective. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 123, 7285–7304. <https://doi.org/10.1029/2018JB015909>.
- Loppi, S., Pacioni, G., Olivieri, N., di Giacomo, F., 1998. Accumulation of trace metals in the lichen *Evernia prunastri* transplanted at biomonitoring sites in Central Italy. *Bryologist* 101 (3), 451–454. <https://doi.org/10.2307/3244187>.
- Loppi, S., 2015. Comparison of the trace element content in transplants of the lichen *Evernia prunastri* and in bulk atmospheric deposition: a case study from a low polluted environment (C Italy). *Biologia* 70, 460–466 (Bratisl).
- Loppi, S., Ravera, S., Paoli, L., 2019a. Coping with uncertainty in the assessment of atmospheric pollution with lichen transplants. *Environ. Forensics*. <https://doi.org/10.1080/15275922.2019.1627615>.
- Loppi, S., Corsini, A., Paoli, L., 2019b. Estimating environmental contamination and element deposition at a urban area of Central Italy. *Urban Sci.* 3, 76. <https://doi.org/10.3390/urbansci303076>.
- Lorenzini, G., Grassi, C., Nali, C., Petiti, A., Loppi, S., Tognotti, L., 2006. Leaves of *Pittosporum tobira* as indicators of airborne trace element and PM10 distribution: three case studies from Italy. *Atmos. Environ.* 40 (22), 4025–4036. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.032>.
- Maher, B.A., Moore, C., Matzka, J., 2008. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmos. Environ.* 42, 364–373.
- Masiol, M., Squizzato, S., Ceccato, D., Pavoni, B., 2014. The size distribution of chemical elements of atmospheric aerosol at a semi-rural coastal site in Venice (Italy). The role of atmospheric circulation. *Chemosphere* 119, 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.086>. PMID: 25063963.
- Muhammad, S., Wuys, K., Samson, R., 2019. Atmospheric net particle accumulation on 96 plant species with contrasting morphological and anatomical leaf characteristics in a common garden experiment. *Atmos. Environ.* 202, 328–344. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.015>.
- Paoli, L., Pačková, Z., Guttová, A., Maccelli, C., Kresánová, K., Loppi, S., 2019. Evernia goes to school: bioaccumulation of heavy metals and photosynthetic performance in lichen transplants exposed indoors and outdoors in public and private environments. *Plants* 8, 125. <https://doi.org/10.3390/plants8050125>.
- Pike, C.R., Roberts, A.P., Verosub, K.L., 1999. Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves. *J. Appl. Phys.* 85, 6660–6667.
- Popovicheva, O., Kireeva, E., Persiantseva, N., Timofeev, M., Bladt, H., Ivleva, N.P., Niessner, R., Moldanova, J., 2012. Microscopic characterization of individual particles from multicomponent ship exhaust. *J. Environ. Monit.* 14, 3101–3110.
- Prodi, F., Belosi, F., Contini, D., Santachiara, G., Di Matteo, L., Gambaro, A., Donato, A., Cesari, D., 2009. Aerosol fine fraction in the Venice Lagoon: particle composition and sources. *Atmos. Res.* 92, 141–150.
- Protano, C., Owczarek, M., Antonucci, A., Guidotti, M., Vitali, A., 2017. Assessing indoor air quality of school environments: transplanted lichen *Pseudovernia furfuracea* as a new tool for biomonitoring and bioaccumulation. *Environ. Monit. Assess.* 189, 358. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6076-2>.
- Roberts, A., Pike, C.R., Verosub, K.L., 2000. First-order reversal curve diagrams: a new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *J. Geophys. Res.* 105, 28461–28475.
- Roberts, A.P., Heslop, D., Zhao, X., Pike, C.R., 2014. Understanding fine magnetic particle systems through use of first-order reversal curve diagrams. *Rev. Geophys.* 52 (4), 557–602. <https://doi.org/10.1002/2014RG000462>.
- R Core Team, 2022. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna. <https://www.R-project.org>.
- Roberts, A.P., Almeida, T.P., Church, N.S., Harrison, R.J., Heslop, D., Li, Y., et al., 2017. Resolving the origin of pseudo-single domain magnetic behavior. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 122 (12), 9534–9558. <https://doi.org/10.1002/2017JB014860>.
- Sagnotti, L., Macri, P., Egli, R., Mondino, M., 2006. Magnetic properties of atmospheric particulate matter from automatic air sampler stations in Latium (Italy): Toward a definition of magnetic fingerprints for natural and anthropogenic PM10 sources. *J. Geophys. Res.* 111, B12. <https://doi.org/10.1029/2006JB004508>.
- Sagnotti, L., Taddeucci, J., Winkler, A., Cavallo, A., 2009. Compositional, morphological, and hysteresis characterization of magnetic airborne particulate matter in Rome, Italy. *geochem. Geophys. Geosyst.* 10 (8) <https://doi.org/10.1029/2009GC002563>.
- Salo, Hanna, 2014. Preliminary comparison of the suitability of three sampling materials to air pollution monitoring. *Fennia* 192 (2), 154–163. ISSN 1798-5617.
- Salo, H., Mäkinen, J., 2019. Comparison of traditional moss bags and synthetic fabric bags in magnetic monitoring of urban air pollution. *Ecol. Indic.* 104, 559–566. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.05.033>.
- Sheikh, H.A., Maher, B.A., Karloukovski, V., Lampronti, G.I., Harrison, R.J., 2022. Biomagnetic characterization of air pollution particulates in Lahore, Pakistan. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 23, e2021GC010293 <https://doi.org/10.1029/2021GC010293>. Article.
- Sheikh, H.A., Maher, B.A., Woods, A.W., Tung, P.Y., Harrison, R.J., 2023. Efficacy of green infrastructure in reducing exposure to local, traffic-related sources of airborne particulate matter (PM). *Sci. Total Environ.* 903 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166598>.
- Szönyi, M., Sagnotti, L., Hirt, A.M., 2008. A refined biomonitoring study of airborne particulate matter pollution in Rome, with magnetic measurements on quercus ilex tree leaves. *Geophys. J. Int.* 173, 127–141. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2008.03715.x>.
- Vannini, A., Paoli, L., Russo, A., Loppi, S., 2019. Contribution of submicronic (PM1) and coarse (PM>1) particulate matter deposition to the heavy metal load of lichens transplanted along a busy road. *Chemosphere* 231, 121–125.
- Winkler, A., Amoroso, A., Di Giosa, A., Marchegiani, G., 2021. The effect of Covid-lockdown on airborne particulate matter in Rome, Italy: a magnetic point of view. *Environ. Pollut.* 291, 118191 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118191>.
- Winkler, A., Contardo, T., Vannini, A., Sorbo, S., Basile, A., Loppi, S., 2020. Magnetic emissions from brake wear are the major source of airborne particulate matter bioaccumulated by lichens exposed in Milan (Italy). *Appl. Sci.* 10, 2073. <https://doi.org/10.3390/app10062073>.
- Winkler, A., Contardo, T., Lapenta, V., Sgamellotti, A., Loppi, S., 2022. Assessing the impact of vehicular particulate matter on cultural heritage by magnetic biomonitoring at Villa Farnesina in Rome, Italy. *Sci. Total Environ.* 823 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153729>.



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Nature-based solutions for monitoring the impact of vehicular particulate matter and for the preventive conservation of the Palatine Hill archaeological site in Rome, Italy

Lisa Grifoni^{a,b}, Aldo Winkler^{a,*}, Francesca Boldrighini^c, Luigi Antonello Di Lella^b, Alfonsina Russo^c, Antonio Sgamellotti^d, Lilla Spagnuolo^a, Gabriella Strano^c, Stefano Loppi^b

^a Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Rome, Italy

^b Department of Life Sciences, University of Siena, Italy

^c Parco Archeologico del Colosseo, Rome, Italy

^d Accademia Nazionale dei Lincei, Rome, Italy

HIGHLIGHTS

- Multidisciplinary biomonitoring of vehicular PM was applied at the Palatine Hill archaeological area.
- The main factor affecting bioaccumulation of vehicular PM is longitudinal distance from road.
- Leaves accumulate airborne and resuspended PM, providing preventive conservation services.
- Lichen transplants are superior to tree leaves as biomonitors of airborne PM.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Elena Paoletti

Keywords:

Biomonitoring
 Vehicular particulate matter: preventive conservation
 Lichen transplants
 Ecosystem services
 Magnetic properties
 Cultural heritage

ABSTRACT

Magnetic and chemical biomonitoring methodologies were applied to the southern slopes of the Palatine Hill archaeological area in Rome, Italy. Plant leaves and lichen transplants were respectively sampled and exposed between July 2022 and June 2023 to assess the impact of vehicular particulate matter from Via dei Cerchi, a trafficked road coasting Circus Maximus, towards the archaeological area upon the Palatine Hill. The magnetic properties of leaves and lichens, inferred from magnetic susceptibility, hysteresis loops and first order reversal curves, were combined with the concentration of trace elements. It was demonstrated that the bioaccumulation of magnetite-like particles, associated with tracers of vehicular emissions, such as Ba and Sb, decreased with longitudinal distance from the road, without any important influence of elevation from the ground. Lichens demonstrated to be more efficient biomonitors of airborne PM than leaves, irrespective of the plant species. Conversely, leaves intercepted and accumulated all PM fractions, including road dusts and resuspended soil particles. Thus, plant leaves are suitable for providing preventive conservation services that limit the impact of particulate pollution on cultural heritage sites within busy metropolitan contexts.

* Corresponding author.

E-mail address: aldo.winkler@ingv.it (A. Winkler).

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174358>

Received 11 May 2024; Received in revised form 26 June 2024; Accepted 27 June 2024

Available online 1 July 2024

0048-9697/© 2024 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

A wide array of anthropogenic sources contributes to the diffusion of airborne particulate matter (PM) in urban environments, including vehicular traffic emissions. Particulate matter is one of the most dangerous pollutants to human health and is often associated with chronic illness and an increased risk of death (EEA, 2022). In urban environments, the deposition of airborne PM may also be challenging for monuments (Bonazza et al., 2005; Ozga et al., 2014). Particulate matter, with its associated chemical elements, interacts with artistic and archaeological surfaces, leading to structural degradation (Smith et al., 2008; Tittarelli et al., 2008; Varotsos et al., 2009).

Indeed, the so-called “black crusts” are layers of organic and inorganic matter deposited over many years on architectural assets, and it has been demonstrated that the concentration of trace elements inside these layers is higher than that over the architectural surface, especially for traffic-related elements (TREs) such as Fe, Zn, Cu, Cr, Sb, Pb, V and Ni (Belfiore et al., 2013). Air monitoring plays an important role in determining and evaluating the risk of damage caused by airborne particles. Together with compositional analysis, PM may be well characterised by its magnetic properties, owing to the abundance, compositional and grain-size properties of magnetite-like minerals. Magnetic analysis provides original data for the source apportionment of PM (Maher et al., 2008; Chaparro et al., 2013; Winkler et al., 2019; Gonet et al., 2021a, 2021b).

To overcome the limitations of conventional air monitoring using chemico-physical equipment, especially in cultural heritage settings (expensive equipment, power availability, maintenance, and infeasibility of applying a high-density sampling design), air biomonitoring is an effective technique based on the use of cryptogams such as lichens to provide an estimation of the diffusion pattern and bioaccumulation of pollutants. In magnetic and chemical biomonitoring the exposure of lichen transplants is combined to the collection of tree leaves, when available, for analytically testing their capability to offer ecosystem services (Mori et al., 2015). Lichen transplants can be employed for indoor air quality assessment, as they have been investigated at different sites, such as schools, private houses, offices, and parking spaces (Canha et al., 2012; Gonçalves Da Silva et al., 2021; Demková et al., 2018; Demková et al., 2019; Paoli et al., 2019, 2023). This technique was introduced as a preventive conservation measure near and inside museums by Winkler et al. (2022) and Grifoni et al. (2024).

In this study, magnetic and chemical biomonitoring was applied for the first time in an archaeological, mostly open-air, urban environment in Rome, Italy.

The southern slopes of the Palatine Hill are an impressive area included in the Archaeological Park of the Colosseum. The slopes are elevated about 8 m above the level of Via dei Cerchi (VDC) road, which separates them from the Circus Maximus; they are divided into two main archaeological sites, Arcate Severiane (AS) and Paedagogium (PA).

The AS site is a green area with impressive ruins limiting its northern edge, consisting of a double order of vaulted structures supported by brick pillars, dating back between the 1st and 4th centuries CE. The PA site is located in the complex of Domitian's palace on the Palatine Hill, below the exedra of the façade of Domus Augustana. In its western margin, PA includes the terrace over the Schola Praeconum (SP), which is at the base of the southern slope of the Palatine. Its entrance faces VDC, and its construction dates back to the 3rd century CE. The SP site is characterised by the presence of a rectangular courtyard surrounded by a portico with pillars (no longer legible today except for the open space that can be walked on). It contains pictorial decoration, dated 200–240 CE and the floor, dated back to the beginning of the 4th century CE, is covered with a large mosaic.

The magnetic and chemical properties of *Quercus ilex* (L.) leaves and lichen transplants, respectively sampled and exposed at VDC and at the SP at the ground level of the Palatine Hill, were compared to those of the leaves of several evergreen plant species sampled at different distances

from its edge. The hypothesis to be tested was whether and which metallic particles from vehicular traffic at VDC reach the AS and PA archaeological sites at the Palatine Hill, in relationship with the distance from the road and the ecosystem services provided by trees and shrubs, as assessed by means of magnetic and chemical analyses.

2. Materials and methods

2.1. Study area

Via dei Cerchi is a busy (>10,000 vehicles per day) one-way two-lane road. It is particularly congested on its Circus Maximus side, with frequent traffic jams and queues for parking and turning to the left. It is more fluent on its Palatine side, where parking is not allowed and there are no slowdowns for turning, as it continues straight.

The southern slopes of the Palatine Hill extend roughly 300 m in the SE-NW direction. AS is the central-eastern sector of the study area and develops for a length of about 100 m and 50 m in width. PA extends for about 150 m in the central-western sector of the sampling area. The geographical information of the area, including the elevation profiles and the lithological units were provided by the Rome Municipality (https://siticatasto.cittametropolitanaroma.it/siticloud/SitCatastoCloud.jsp?comune=PROV#TAB_0).

2.2. Leaf sampling

Four leaf samplings were carried out at least 10 days after intense rainfall episodes (>10 mm). The first and most extensive sampling took place on the 5th of July 2022. Leaves were collected from eleven *Q. ilex* L. trees - “Qi”, the only recurrent tree species at VDC, 8 of which were distributed homogeneously along the Circus Maximus sidewalk of the road, while the other 3 trees were sampled on the Palatine sidewalk, corresponding to the ground level of the eastern limit of the PA and the central/eastern side of AS. One more “Qi” tree was sampled at the base of the PA archaeological area at about 6 m from the sidewalk. Leaves from different evergreen species were collected at AS: *Elaeagnus x submacrophylla* Servett. - “Es”, *Laurus nobilis* L. - “Ln”, *Nerium Oleander* L. - “No”, *Ligustrum vulgare* L. - “L”, *Rhamnus alaternus* L. - “Ra” and *Olea europaea* L. - “Oe”. “Es” were sampled also at the PA for a comparison, being recurrent shrubs (Table 1). The shrubs are arranged in two rows in the eastern part of PA/AS green areas, and they were originally planted and conceived as a natural barrier for containing the diffusion of

Table 1
Leaves sampling detailed: dates, areas, species, acronyms, number of samples.

Date	Area	Species	N	
05/07/2022	Via dei Cerchi (VDC)	<i>Q. ilex</i>	11	
		<i>E. submacrophylla</i>	3	
	Arcate Severiane (AS)	<i>L. nobilis</i>	3	
		<i>L. vulgare</i>	3	
		<i>N. oleander</i>	3	
		<i>R. alaternus</i>	4	
		<i>Q. ilex</i>	1	
		Paedagogium (PA)	<i>E. submacrophylla</i>	3
		Centre of Palatine Hill	<i>O. europaea</i>	3
		Arcate Severiane (AS)	<i>Q. ilex</i>	3
28/02/2023	Paedagogium (PA)	<i>E. submacrophylla</i>	3	
		<i>Q. ilex</i>	3	
	Via dei Cerchi (VDC)	<i>Q. ilex</i>	1	
		<i>Q. ilex</i>	3	
23/03/2023	Via dei Cerchi (VDC)	<i>Q. ilex</i>	4	
		<i>Q. ilex</i>	3	
	Arcate Severiane (AS)	<i>E. submacrophylla</i>	3	
		<i>R. alaternus</i>	1	
26/06/2023	Paedagogium (PA)	<i>E. submacrophylla</i>	3	
		<i>R. alaternus</i>	1	
	Via dei Cerchi (VDC)	<i>Q. ilex</i>	1	
		<i>Q. ilex</i>	3	

vehicular PM from the road level (Fig. 1a). Three “Oe” trees were sampled at the Palatine Hill at about 270 m linear distance from Paedagogium, along the pedestrian path from Arco di Tito towards the southern slopes, relatively removed from any vehicular road (Fig. 1s, within the satellite view of the whole area). Leaves were randomly selected from branches at a minimum height of 2 m for the trees, and 1.2 m for the shrubs, then stored in paper bags until drying. For each plant species but one (“Ra”, see further) the samples were collected from at least 3 nearby shrubs and stored separately. An isolated “Ra” tree was sampled because of its position at the edge of the Palatine Hill in AS. The “No” shrubs were sampled beyond the security fence of AS. The mean longitudinal distance between the “edge” sampling points and the rows of shrubs was ~7 m.

Further leaf samplings were performed on the 28th of February, the 23rd of March and the 26th of June 2023. The sampling of February was aimed at the comparison of sparse “Qi” shrubs with “Es” collected at PA and AS. It also included leaves from “Qi” branches grown at the trunk’s base of a tree in the Palatine side of VDC. These leaves were characterised by dark grey layers deposited on their surfaces. The sampling in March concerned the comparison of “Qi” leaves sampled in VDC at 2 and 4 m from ground and was repeated in June, when a “Qi” tree was sampled for comparison with the isolated “Ra”, being their leaves in close contact at the edge of AS. Another isolated “Ra” in the inner part of PA was sampled as well. The comparison between “Qi” and “Es” at AS and PA was repeated as well.

2.3. Lichen exposure

Transplants of the lichen species *Evernia prunastri* (L.) Ach. were exposed, as this species is well known for being suitable in environmental applications (Loppi et al., 1999; Loppi, 2019). Thalli of this species were collected in a reasonably pristine area, far from urban settlements and pollution sources, picked at a height > 2 m to avoid main soil contamination. The material was enveloped in a plastic net (lichen bag) for the exposure. Six samples were left unexposed for comparison. Three lichen bags per site were exposed along a linear transect from VDC to SP, for a total of six sites at the road level and two at the edge of the hill, respectively at the PA and AS sides of the Palatine (Fig. 1b, d). The exposure period lasted from March 23 to June 26, 2023. The duration of exposure of 3 months is regarded as optimal for *E. prunastri*, as reported by Loppi (2019); in addition, this is the same exposure period used in similar studies (Winkler et al., 2019, 2022; Grifoni et al., 2024).

The first site included three transplants tied to the “Qi” branches facing the SP gate on the Circus Maximus (CM) side of VDC. At the second site, three lichen bags were exposed on “Qi” branches just behind the fence that separates the Palatine side of VDC from SP, approximately 5 m from the sidewalk (PS, Fig. 1c). The third site (GS) was located inside a green area surrounding the entrance of SP, and two lichen bags were tied to the railing and one to an isolated pole at an average distance of 25 m from the sidewalk. Two sites were placed inside SP, three lichen bags at the entrance (ES) and three tied to the wooden railing of the stairs to the floor of the hall (RS), approximately five m below the road



Fig. 1. (a) Location of the plants sampled in July 2022 at the Palatine Hill and Via dei Cerchi: the colour codes represent *Q. ilex* L. (blue), *L. nobilis* L. (brown), *N. oleander* L. (purple), *L. vulgare* L. (yellow), *R. alaternus* L. (dark blue), *E. submacrophylla* Servett. (red), *O. europaea* L. are out of the map (modified from Google Earth). (b) Schola Praeconum area, and lichen transplant exposure. Site AS is out of the map. Refer to the text for the acronyms (modified from Google Earth). (c) Lichen bag tied to a *Q. ilex* tree behind the fence of Schola Praeconum. (d) Lichen bag tied to a *N. oleander* L. on the edge of the Arcate Severiane area.

level. The first site on the edge of the Palatine Hill consisted in three transplants tied to the barrier fence on the border of the PA area over SP (OS, Fig. 1d), at a height of about 10 m and a horizontal distance of 35 m from VDC. Three other transplants were tied to “No” plants on the edge of the AS, at 13 m horizontal distance with respect to VDC and about 5–7 m from the rows of sampled trees.

2.4. Magnetic analysis

All leaf and lichen samples were analyzed for their magnetic properties at the Laboratory of Paleomagnetism of Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia in Rome, Italy. Lichens and leaves were dried with a Bionsec Domus plastic desiccator and placed in 8 cm³ plastic cubes to determine the magnetic susceptibility by mass (χ , m³/kg) with a Agico KLY5 meter. The hysteresis properties, i.e. the coercive force (Bc, T), the saturation remanent magnetization by mass (Mrs, Am²/kg) and the saturation magnetization by mass (Ms, Am²/kg), were determined on pharmaceutical gel caps#4 with the vibrating sample magnetometer Lakeshore 8604 up to a field of 1.0 T at steps of 2.5 mT. Ms. and Mrs. were calculated subtracting the high field linear trend after saturation. Lichens and leaves were analyzed after drying for obtaining concentration dependent magnetic parameters that are not influenced by the presence of different quantities of water, that is diamagnetic. Moreover, since lichens and leaves are not planar, mass is better suited than surface for normalizing the concentration dependent magnetic parameters, taking into account that a part of the PM is immobilised inside (Szónyi et al., 2007).

The coercivity of the saturation remanent magnetization (Bcr) was calculated from the logarithmic backfield remagnetization curves up to -1.0 T, after saturating at 1.0 T. The domain state and magnetic grain size of the samples were compared to theoretical magnetite according to the hysteresis ratios Mrs./Ms. and Bcr/Bc in the “Day plot” (Day et al., 1977; Dunlop, 2002a, 2002b). First order reversal curve (FORC) diagrams are used for delineating the distributions of the interaction field (Bu) and coercivity in samples, in order to disentangle the superparamagnetic (SP), single domain (SD), multidomain (MD) and pseudo-single domain/vortex (PSD/V) behaviours, the latter describing the transitional state between SD and MD particles (Pike et al., 1999; Roberts et al., 2000). FORCs were measured at steps of 2.5 mT, with 300 ms averaging time and maximum applied field being 1.0 T. FORC diagrams were processed, Variforc smoothed (up to 8 at the ridges and up to 12 for the background) and drawn with the FORCINEL 3.06 Igor Pro routine (Harrison and Feinberg, 2008).

2.5. Chemical analysis

Chemical analyses of all lichen and selected leaf (those collected on 5th of July 2022, $N = 10$) samples were performed at the University of Siena, Italy. Samples were first pulverized with liquid nitrogen using ceramic mortar and pestle, and 250 mg of powder were mineralized with 3 mL of HNO₃, 0.2 mL of HF and 0.5 mL of H₂O₂ in a microwave digestion system (Ethos 900, Milestone). Afterwards, samples were analyzed by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS, NexION 350x, Perkin Elmer) to quantify the content of potentially toxic elements related with traffic, i.e. Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Sb, Zn and expressed on a dry weight basis (mg/kg dw). Analytical quality was verified using the certified reference materials IAEA-336 “Lichen” (International Atomic Energy Agency, 1999) and GBW07604 “Poplar leaves” and indicated recoveries in the range 100–110 %. Precision of the analysis was expressed by the coefficient of variation of 3 replicates and was >95 %.

2.6. Statistical analysis

The dataset was preliminarily checked for outliers using the Tukey test. Since the data did not approach a normal distribution (Shapiro-Wilk test), and it was not even possible to transform them successfully,

to check the diffusion pattern of metallic PM from VDC up to the Palatine Hill, a Mann-Whitney U test was performed comparing both leaf and lichen samples at the roadside level with those above the archaeological area. Detailed site comparison was achieved by means of Kruskal-Wallis ANOVA followed by the Conover-Iman post hoc test. Correlations were tried using the Spearman rank coefficient. All calculations were run using the R software (R Core Team, 2024).

3. Results

3.1. Leaf magnetic properties

The leaves collected on 5th of July 2022 were investigated through magnetic susceptibility by mass values and hysteresis properties (Table 1s). “Qi” leaves’ χ values from the Circus Maximus side of VDC ranged from 6.1×10^{-8} to 51.5×10^{-8} m³/kg, with a mean value of $21.0 \pm 14.7 \times 10^{-8}$ m³/kg. χ values of leaves collected from the Palatine sidewalk of VDC ranged 5.5×10^{-8} - 24.4×10^{-8} m³/kg with a mean of $\chi = 14.8 \pm 7.2 \times 10^{-8}$ m³/kg. The overall mean for “Qi” leaves at VDC was $\chi = 19.1 \pm 13.2 \times 10^{-8}$ m³/kg. In the AS area over the Palatine Hill, five different plant species were collected; magnetic susceptibility values ranged from $\chi = 2.1 \times 10^{-8}$ m³/kg (“L”) to 9.8×10^{-8} m³/kg for the isolated “Ra” at its edge with a mean of $5.1 \pm 2.1 \times 10^{-8}$ m³/kg, whereas in PA, where only the “Es” leaves were collected (with the exception of a single “Qi” sampled at its base), the magnetic susceptibility was 3.0×10^{-8} to 3.5×10^{-8} m³/kg, the mean $3.3 \pm 0.2 \times 10^{-8}$ m³/kg. The hysteresis loops were always saturated well before 1.0 T. Average Ms. and Mrs. were 10.0 ± 6.0 and 1.0 ± 0.6 mAm² kg⁻¹ at the Palatine sidewalk and 18.1 ± 12.2 and 2.4 ± 1.5 mAm² kg⁻¹ at the Circus Maximus sidewalk of VDC, respectively. Bc and Bcr were 9.7 ± 1.5 mT and 36.2 ± 1.6 mT at the Palatine side and 12 ± 2.0 and 39.1 ± 1.6 mT at the Circus Maximus side of VDC.

At the AS site, the mean Ms. and Mrs. of the five species collected, were 3.5 ± 1.4 and 0.4 ± 0.1 mAm² kg⁻¹ respectively, with the highest values for “No” (6.4 and 0.6 mAm² kg⁻¹) and the lowest one for “Es” (1.3 and 0.1 mAm² kg⁻¹). Bc ranged 8.1 – 9.8 mT with a mean value of 9.1 ± 0.7 mT and Bcr varied between 32.5 and 38.5 mT, in mean 35.5 ± 2.3 mT. The “Es” samples from PA showed mean Ms. and Mrs. 2.0 ± 0.3 and 0.3 ± 0.0 mAm² kg⁻¹, Bc and Bcr 10.4 ± 3.0 and 36.1 ± 0.5 mT. The concentration independent magnetic parameters (Bc, Bcr) and the low field saturation of hysteresis loops indicated that magnetite-like minerals dominate the ferrimagnetic properties of the bioaccumulated dusts at VDC, AS and PA sites.

The comparison between sites AS and VDC showed significant differences in χ (Fig. 2a) and no significant difference between the Circus Maximus and Palatine sides of VDC (Fig. 2b). The comparison between “Es” and “Qi” sampled on February 28th showed no significant differences in χ for the two species (Fig. 2c). In June, the magnetic susceptibility of “Qi” leaves was significantly higher than that of “Es” (Fig. 2d).

The magnetic susceptibility of “Qi” leaves collected at VDC during March 2023 at 4 m height was statistically higher than that of leaves collected at 2 m height, but the same was not true for leaves collected during June 2023 (Fig. 2e and f, respectively).

In June, the magnetic susceptibility of the “Qi” and “Ra” leaves sampled from trees in close contact and at the edge of AS, was respectively 17.4×10^{-8} and 2.1×10^{-8} m³/kg, with respect to $\chi = 0.78 \times 10^{-8}$ for “Ra” in the inner side of PA and $\chi = 3.1 \times 10^{-8}$ and 1.20×10^{-8} m³/kg for “Qi” leaves in AS and PA, respectively.

The magnetic susceptibility of the leaves covered by a dark layer, collected at the base of a “Qi” in VDC, was exceptionally high: 109×10^{-8} m³/kg, i.e. six times higher than that of “Qi” leaves collected at 2 m height at the same site.

3.2. Lichen magnetic properties

Unexposed lichens showed a mean $\chi = 1.9 \pm 0.5 \times 10^{-8}$ m³/kg, Ms.

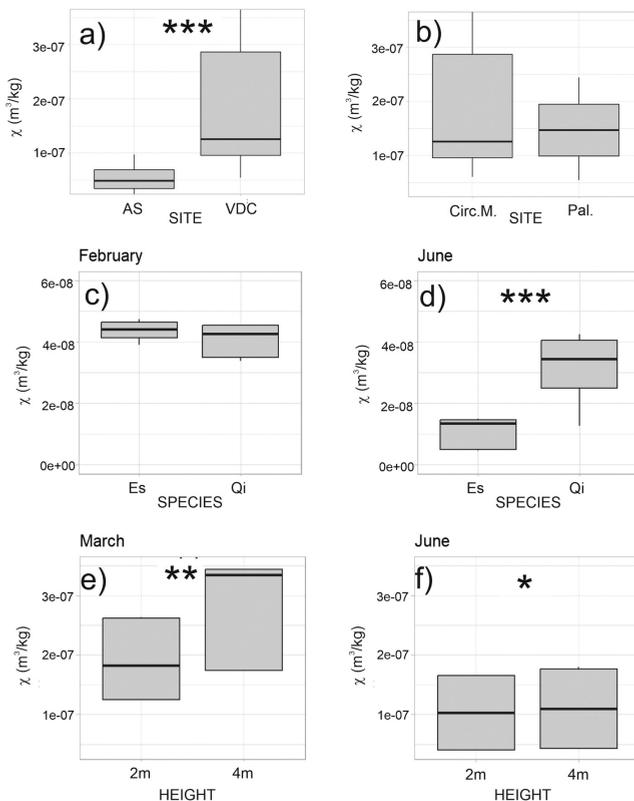


Fig. 2. Boxplots of leaf magnetic susceptibility with respect to site location, plant species and sampling height; statistically significant differences: * = $p < 0.05$, ** = $p < 0.01$, *** = $p < 0.001$.

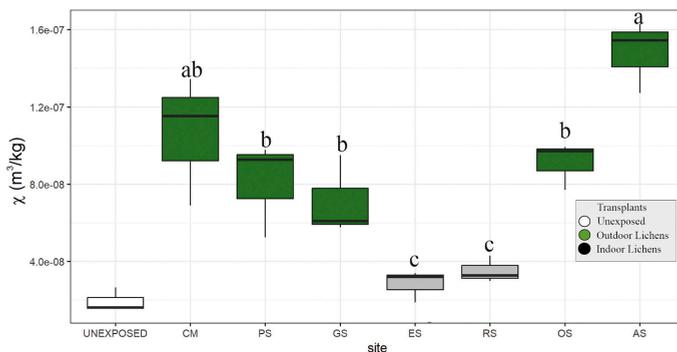


Fig. 3. Boxplots of magnetic susceptibility of lichen samples unexposed and exposed at each sampling site. Different letters indicate statistically significant ($p < 0.05$) differences among sites.

= 1.5 ± 0.6 and Mrs. = 0.2 ± 0.01 mAm²/kg, Bc = 8.9 ± 0.4 and Bcr = 33.3 ± 3.6 mT (Table 2s). Exposed lichen transplants showed a decreasing trend of χ from CM to the archaeological area at the ground level (Fig. 3): 10.6 ± 3.4 (CM) > 8.1 ± 2.5 (PS) > 7.1 ± 2.1 (GS) > 3.5 ± 0.7 (RS) > 2.8 ± 0.8 (ES) × 10⁻⁸ m³/kg. The OS site, overlooking the SP area, showed χ = 9.1 ± 1.2 × 10⁻⁸ m³/kg and higher values were on average revealed at the AS site, where χ = 14.8 ± 1.9 × 10⁻⁸ m³/kg. Ms. and Mrs. followed the same trend at the ground level, with a maximum value relative to the CM site, 7.8 ± 1.4 and 0.9 ± 0.2 mAm²/kg, respectively, and a minimum indoor value of 2.0 ± 0.3 and 0.20 ± 0.03 mAm²/kg, respectively. Bc and Bcr ranged from CM 10.7 ± 0.7 and 39.2 ± 1.1 mT to 8.7 ± 0.2 and 31.4 ± 2.8 mT indoors. The sites at the Palatine Hill reported Ms. = 7.2 ± 1.8 and Mrs. = 0.7 ± 0.1 mAm²/kg, Bc = 8.7 ± 0.3 and Bcr = 37.9 ± 0.7 mT at OS site. At AS site, Ms. = 12.6 ± 2.2 and Mrs. = 1.2 ± 0.2 mAm²/kg, Bc = 9.0 ± 0.4 and Bcr = 38.5 ± 0.3 mT. Likewise leaves, the concentration independent magnetic parameters (Bc and Bcr) of lichens highlighted the bioaccumulation of magnetite-like magnetic particles.

The magnetic susceptibility at the Palatine Hill was not statistically different from that at the outdoor ground level at 95 % confidence level (p = 0.45). At the same confidence level, the magnetic susceptibility of the unexposed sample was not statistically different from that of the indoor sites (p = 0.48 and p = 0.23 for ES and RS, respectively), while it was different from that outdoors, p values ranging from 0.00 to 0.03.

3.3. Magnetic grain-size of leaves and lichens

In the “Day Plot”, the site means for leaves, calculated as mean Bcr/Bc vs mean Mrs./Ms. ratios, were all but “Oe” clustered in the central PSD region of the diagram, (Fig. 4a). The same behaviour was confirmed for lichens (Fig. 4b), which fell in the same central part of the plot, with a modest linear spread of the points from the indoors (GS and RS, finer) to over Palatine sites (AS, OS, coarser).

In the FORC diagrams (Fig. 5), vortex features generally prevail for both leaves and lichens, with variable contributions of SD and MD components. The samples at the AS side of Palatine Hill and VDC (Fig. 5b and h, respectively) highlight, especially for leaves at the road level, a

vertical spreading of the distribution along the Bu axis, indicative of an increased contribution of MD grains. The leaf sample at the Circus Maximus side of VDC indicates a relevant presence of non-interacting SD particles (Fig. 5g). Vortex components are prevailing in the indoor and unexposed samples too, in general agreement with the Day Plot.

The Oe sample showed SD features, in coherence with its position in the Day Plot (Fig. 2s).

3.4. Trace element content of leaves and lichens

Leaf samples at VDC2 site were identified as outliers for Cu, Zn and Ba, and these elements were thus excluded from the calculations relative to VDC. Element concentrations in leaf samples collected at VDC showed a remarkable variability, with coefficients of variations exceeding 60 % for Al, Ba, Cr, Fe, Sb while on the Palatine Hill variability was much reduced, being <35 % for all elements (see Table 3 for “Qi” at VDC and “Es” at Palatine Hill). Irrespective of the plant species analyzed, trace elements exhibited lower concentrations on the Palatine Hill compared to VDC.

All trace elements investigated were accumulated by lichen transplants exposed for three months (Table 4 s), as shown by the ratios of values of exposed-to-unexposed samples (EU ratios; Table 2). Zinc at OS emerged as an outlier and was thus excluded from the calculations. Aluminium was the only element not showing statistically significant differences among sites. Although a decreasing trend was evident from CM to the SP, element accumulation was overall higher on the Palatine Hill (OS and AS) than at VDC. Inside the SP elements did not show any appreciable accumulation.

3.5. Relationship between magnetism and chemistry

The values of χ and Ms., as concentration dependent magnetic parameters, were tried for correlations with the concentration of TRES, both in leaves and lichens. In lichen transplants, magnetic parameters were strongly correlated with all trace elements with the remarkable exception of Al (Fig. 6). Noteworthy, all elements were strongly correlated among them, while Al showed only a weak correlation with Fe

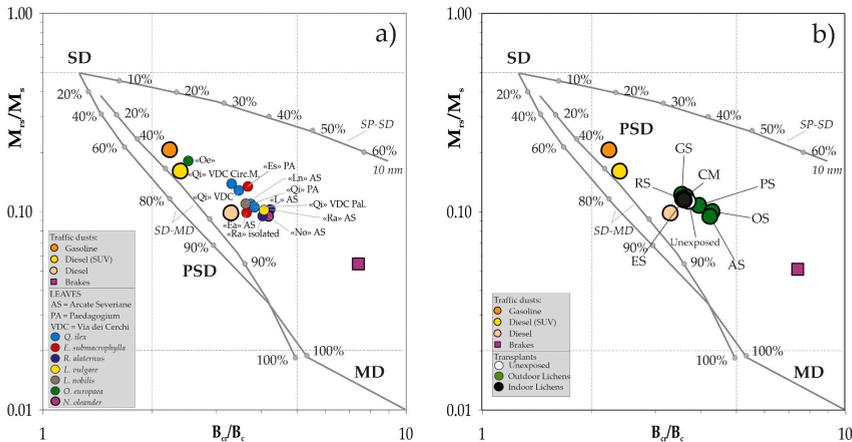


Fig. 4. Bilogarithmic “Day Plot” of the site mean hysteresis ratios for leaves collected in 2022 (a) and lichen transplants (b), reported together with the average points for different kinds of fuel exhaust (orange, yellow and pink circles) and brake dust emissions (purple square) calculated from Sagnotti et al. (2009). The SD (single domain), PSD (pseudo-single domain) and MD (multidomain) fields and the theoretical mixing trends for SD-MD and SP-SD pure magnetite particles (SP, superparamagnetic) are from Dunlop (2002a, 2002b).

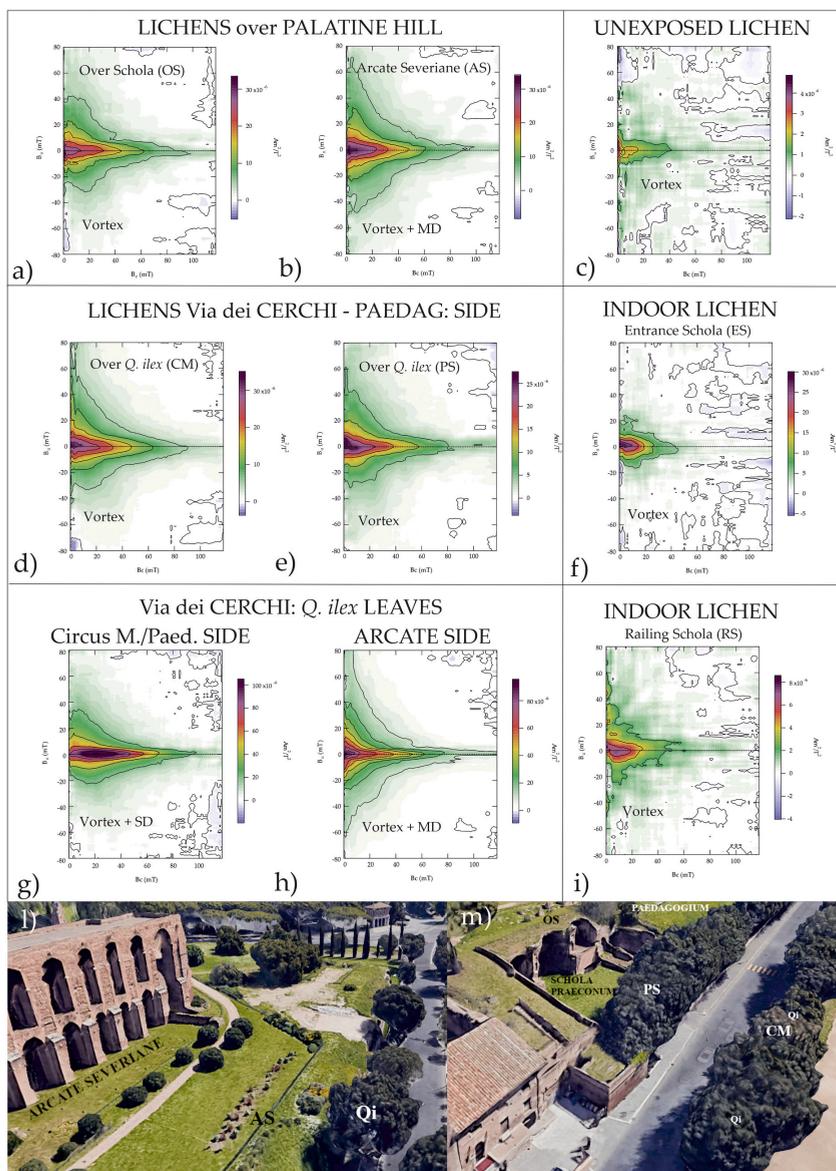


Fig. 5. FORC diagrams for selected lichen bags exposed over Palatine Hill (a, b), unexposed lichen (c), at VDC PA/SP side (d,e), Indoor (f, i) and “Qi” leaves from VDC PA/SP side (g) and AS side (h). Sampling locations in (l) and (m) for AS and PA/SP, respectively (modified from Google Earth). See text for the acronyms.

Table 2
Exposed to Unexposed (EU) ratios of trace element concentrations in lichen transplants at each exposure site. Different letters indicate statistically significant differences ($p < 0.05$) among sites.

	CM	PS	GS	ES	RS	OS	AS
Al	1.30 ± 0.19 ^a	1.02 ± 0.32 ^a	0.92 ± 0.21 ^a	0.95 ± 0.09 ^a	1.49 ± 0.50 ^a	0.93 ± 0.37 ^a	1.21 ± 0.37 ^a
Ba	1.72 ± 0.36 ^{ab}	1.50 ± 0.24 ^b	1.34 ± 0.25 ^{bc}	1.03 ± 0.09 ^c	1.29 ± 0.12 ^{bc}	1.57 ± 0.12 ^{ab}	2.20 ± 0.25 ^a
Cr	1.27 ± 0.17 ^{ab}	1.09 ± 0.19 ^{bc}	0.98 ± 0.12 ^{bc}	0.82 ± 0.04 ^c	1.20 ± 0.14 ^{ab}	1.27 ± 0.03 ^{ab}	1.58 ± 0.23 ^a
Cu	1.23 ± 0.05 ^{ab}	1.14 ± 0.13 ^{bc}	1.12 ± 0.04 ^{bc}	0.93 ± 0.03 ^d	1.05 ± 0.03 ^{cd}	1.24 ± 0.13 ^{ab}	1.55 ± 0.15 ^a
Fe	1.58 ± 0.21 ^{ab}	1.33 ± 0.31 ^{abc}	1.19 ± 0.21 ^{bc}	0.96 ± 0.03 ^c	1.49 ± 0.26 ^{ab}	1.36 ± 0.01 ^{abc}	1.88 ± 0.35 ^a
Sb	2.24 ± 0.44 ^{bc}	2.01 ± 0.34 ^{bc}	1.71 ± 0.28 ^{cd}	1.04 ± 0.07 ^d	1.30 ± 0.12 ^{de}	2.48 ± 0.47 ^{ab}	3.74 ± 0.55 ^a
Zn	1.27 ± 0.34 ^{bc}	1.10 ± 0.21 ^{cd}	1.64 ± 0.10 ^{ab}	0.96 ± 0.01 ^d	1.11 ± 0.11 ^{cd}	1.47 ± 0.13 ^{abc}	

(Fig. 3s).

In leaves, the relationship between magnetic parameters and trace elements (Fig. 6) depicted a different scenario, with susceptibility being correlated with Al, which was also strongly correlated with Fe (Fig. 3s). Cu and Zn were not correlated with magnetic parameters nor with any other element.

4. Discussion

4.1. Concentration dependent magnetic and chemical properties of leaves

The integration of magnetic and chemical analyses provided a comprehensive picture of the presence and distribution of metallic particles throughout the southern part of the archaeological area of the Palatine Hill. Several studies (e.g. Monaci et al., 2000; Sgrigna et al., 2015; Blanus et al., 2015; Fusaro et al., 2021) have underscored the efficacy of *Q. ilex* leaves in intercepting PM and accumulating trace elements. This efficacy has been attributed to the evergreen nature, the arrangement of leaves along the branches within the canopy, and specific features such as the epicuticular waxy layer and stellate trichomes on the leaf surface, that maximise the accumulation and immobilisation of particles (Quero et al., 2006; Muhammad et al., 2019). Although *Q. ilex* may not be recommended in urban greenery based on its peculiar feature of being a strong emitter of VOCs such as monoterpenes (Keenan et al., 2009), this species has been strongly recommended as a key feature of green infrastructures finalized to PM removal because of its high bioaccumulation potential and functional tolerance (Fusaro et al., 2021).

In order to test the ability of the plant species that are available over the Palatine Hill to immobilise traffic related particles, magnetic susceptibility was used as a proxy of the concentration of magnetic particles deposited over their leaves, as introduced for cultural heritage settings by Winkler et al. (2022). The average value of χ at VDC was $19.1 \pm 13.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; its highest value was 2.7 times higher than the mean and resulted from the “Qi” close to the traffic lights and positioned where vehicles are in stop-and-go regime. Differences in terms of χ did not statistically emerge between the two sides of the road, whereas a statistically significant difference was evident between the leaves collected at VDC and AS.

χ values at VDC were in the same range of those measured for “Qi” leaves sampled at other high traffic areas in Rome (Moreno et al., 2003;

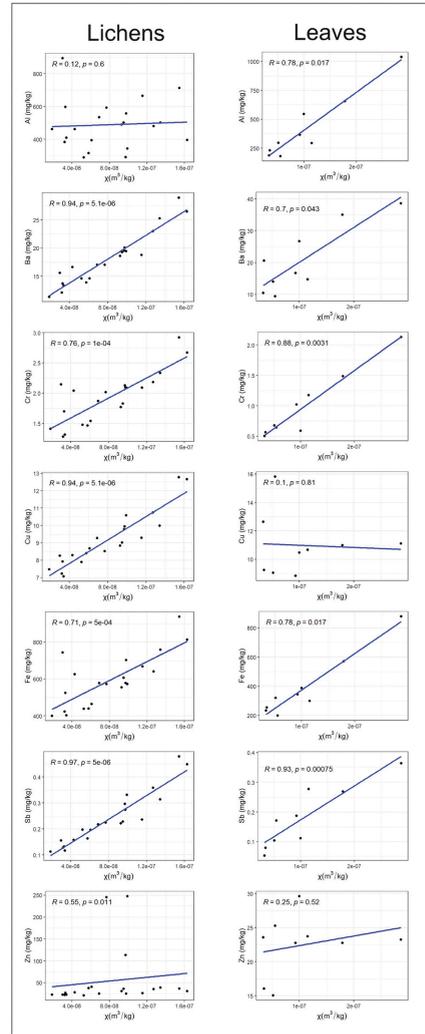


Fig. 6. Relationship between magnetic susceptibility and trace elements in lichens and tree leaves.

Fusaro et al., 2021; Szönyi et al., 2008), suggesting that the accumulation of metallic particles by “Qi” leaves remained roughly constant over the last 20 years of magnetic biomonitoring of airborne PM in Rome, under substantial changes of car models and policies of vehicular emissions (Euro 3 up to Euro 6), and even though nowadays the number Euro 4 to 6 vehicles is 4.6 times greater than that of Euro 0 to 3 (see https://www.comune.roma.it/web-resources/cms/documents/09_Mobilita_Annuario2023_ultimo.pdf).

The average interspecies χ value between AS and PA was 4.2×10^{-8}

m^3/kg , 4.5 times less than “Qi” at VDC, and on the same range of “Qi” leaves sampled at green areas by Fusaro et al. (2021). Despite the lack of recurrent and healthy “Qi” shrubs, that prevented the use of “Qi” for a systematic interspecies comparison over the Palatine Hill, the tests in February and June confirmed that χ values for “Qi” are in the same range as those of “Es” even when the difference between them is significant.

The average χ values at Palatine Hill were in the same range of “Oe” ($3.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$), sampled relatively far from any vehicular source since the nearest street is 225 m away in a straight line. Thus, it can be interpreted as a species-independent magnetic background, arising from the bioaccumulation of local soil and diffused PM.

χ is the fastest and most sensitive magnetic property (e.g. Petrovský et al., 2000; Winkler et al., 2020), while Ms. measures the total magnetic signal across all ferrimagnetic grain sizes (Sheikh et al., 2023). Moreover, Ms. is a grain-size independent magnetic parameter, and considering that the magnetic mineralogy of leaves is compatible with magnetite-like minerals with a mass Ms. value of $90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (Dunlop and Ozdemir, 1997), it was calculated the weight percentage (wt%) of magnetite in the samples. At VDC, $\text{wt}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1.74 \times 10^{-2}$, while over the Palatine Hill $\text{wt}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3.9 \times 10^{-3}$, implying a weight concentration of magnetite 4.5 times higher at VDC compared with the Palatine Hill, consistently with χ values. These results confirmed that magnetic susceptibility is a sensitive indicator of the concentration of magnetic particles and that, despite their smaller volume, gel caps are representative of the whole sample as well.

The maximum χ and wt% values of the whole dataset were measured in the leaves sampled in February 2023 at the trunk’s base of the tree at the Palatine side of VDC where $\chi = 109 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ and $\text{wt}\% = 0.1$ %, thus highlighting the impressive magnetic content in the dark grey layer deposited over the leaves. The highest value for “Qi” leaves was $\chi = 44.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ in a previous extensive study that covered different districts of Rome (Fusaro et al., 2021).

The trace elements were accumulated in relatively high concentration along the street. Indeed, Al was accumulated in higher concentration compared to other studies in urban settlements, i.e. $375 \text{ mg}/\text{kg}$ in Salerno (Baldantoni et al., 2020) and $309 \text{ mg}/\text{kg}$ in Abbazia San Salvatore (Monaci et al., 2023), $385\text{--}416 \text{ mg}/\text{kg}$ in Siena (Fantozzi et al., 2013; Monaci and Bargagli, 1997). Traffic-related tracers such as Ba, Cr, and Sb were detected in elevated levels compared to those recorded at the AS site. Ba concentrations in VDC “Qi”, $24.9 \text{ mg}/\text{kg}$, were akin to those reported in Abbazia San Salvatore, $23.0 \text{ mg}/\text{kg}$ (Monaci et al., 2023), in Siena, in fast-moving traffic areas, $23.1 \text{ mg}/\text{kg}$ (Monaci and Bargagli, 1997) and Florence, $22.6 \text{ mg}/\text{kg}$ (Monaci et al., 2000). However, Cr concentrations were found to be lower than those observed by Fantozzi et al. (2013) at $2.5 \text{ mg}/\text{kg}$ and Ugolini et al. (2013) at $3.1 \text{ mg}/\text{kg}$, yet higher than those documented by Monaci et al. (2023) at $1.06 \text{ mg}/\text{kg}$ and Baldantoni et al. (2020) at $1.11 \text{ mg}/\text{kg}$. Sb accumulation by leaves was quantified as three times higher along the street than in the Palatine area, where the amount of Sb was equal to that observed by Monaci et al. (2023), $0.08 \text{ mg}/\text{kg}$. All this evidence strongly suggests that the slow-moving vehicular traffic at VDC is an important source of airborne PTEs and causes street dust resuspension. However, there is also evidence that the Palatine area is only partly affected by the deposition of metallic particles.

In Fusaro et al. (2021), the element concentration of “Qi” leaves was reported for the soluble fraction of the dust deposited over the leaf surface. The ratios between the element concentration in VDC and the average values of the soluble fraction from the high traffic area described above were $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Ba} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Sb} > \text{Cu}$, indicating that Al is the most bioaccumulated element with respect to the soluble fraction (Fusaro et al., 2021). In fact, a strong correlation emerged between Fe and Al, highlighting that the leaves were contaminated by resuspended soils and road dusts (Loppi et al., 1999).

The bioaccumulation of metallic particles in plant leaves decreased from VDC to the Palatine Hill. It should anyway be noted that the rows of shrubs at AS and PA were at least 5 m from the edge of the hill. As a

qualitative comparison, in July 2022 χ of the isolated “Ra” at the edge of AS was 1.5 folds that of “Ra” inside AS. In June 2023, the leaves of the isolated “Qi” sampled at the edge of AS highlighted an impressive bioaccumulation of metallic particles. The χ value was 8 folds that of the adjacent “Ra”, that was in turn 3 folds higher than the “Ra” inside PA. These results confirmed that “Qi” is an efficient accumulator, especially when as a mature tree. Irrespective of the species, the accumulation of metallic particles from the road was largely abated across the longitudinal distance between the edge of the Palatine and the shrubs, as also qualitatively verified by the comparison of the χ values of “Ra” leaves at the edge and inside the Palatine hill.

The minor influence of the vertical distance from the road was confirmed by the χ values of “Qi” leaves sampled at 2 m above the ground, that resulted in lower (March) or similar (June) values to those at 4 m, as it was further investigated with lichens.

4.2. Concentration dependent magnetic and chemical properties of lichens

Given the close relationship between the magnetic susceptibility and the bioaccumulation of several TREs such as Fe, Sb, Cr, Cu and Zn (Winkler et al., 2020), the magnetic susceptibility of lichen transplants was measured to verify the diffusion of magnetic particles from VDC along seven exposure sites. Magnetic susceptibility values decreased from CM to the indoor transplants at SP, anyway, indicating accumulation compared with unexposed samples (1.64×10^{-3}) and highlighting a bioaccumulation of magnetite up to 5.3 folds with respect to unexposed samples. This result is consistent with the different types of traffic on the two lanes. On the Circus Maximus side, cars form a queue and slow down for turning left and parking on the only allowed lane. Conversely, on the Palatine side, cars proceed straight towards a large road.

The decrease in magnetic susceptibility at VDC was verified within 30 m separating Circus Maximus from inside Schola Praeconum. This result is in line with those found at Lungotevere Farnesina, where lichen transplants demonstrated that the lodges of Villa Farnesina were prevented from large inputs of vehicular emissions (Winkler et al., 2022). The $\text{wt}\%(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ ranged from 8.71×10^{-3} at CM to 2.47×10^{-3} as the average value for the indoor transplants at SP, anyway, indicating accumulation compared with unexposed samples (1.64×10^{-3}) and highlighting a bioaccumulation of magnetite up to 5.3 folds with respect to unexposed samples. This result is in the same range of the ratio between leaves sampled at VDC and AS. Noteworthy, $\text{wt}\%$ at VDC was 3.5 times higher than the maximum $\text{wt}\%$ determined outside the Guggenheim Collection in Venice, where the aquatic context prevented the diffusion of vehicular emissions (Grifoni et al., 2024).

Comparing EU ratios of trace elements measured in the present study with those recorded at Villa Farnesina (Winkler et al., 2022), it emerged that at the road sites, all trace elements were accumulated in higher amounts along Lungotevere Farnesina than at VDC. Bioaccumulation was approximately 4 folds (9.2 vs 2.2) higher for Sb, 3 folds higher for Cu (3.9 vs 1.2) and Cr (3.7 vs 1.3), 2 folds higher for Zn (2.7 vs 1.3) at Villa Farnesina than at VDC. Al and Cr bioaccumulations at the gardens of Villa Farnesina were twice those at PS (1.9 vs 0.9 and 2.2 vs 1.0 respectively), whereas Zn was similar at PS and Villa Farnesina’s garden (1.6 vs 1.4). These differences may be connected with experimental features (e. g. season and year of lichen exposure, topology and air circulation of the sites), but also with the different road characteristics. In fact, VDC is a 500 m long per 10 m wide road, where parking is allowed at a single lane portion, while Lungotevere Farnesina is 15 m wide and part of a long road that runs almost straight for $>1 \text{ km}$, where parking is allowed at both sides. So, these differences well explain why biomonitoring can provide site specific, time-averaged and high spatial resolution PTE diffusion and concentration patterns, that are tailored for preventive conservation services. This information cannot emerge from the available daily PM10 concentration data from instrumental monitoring, which is based just on one station located between the two sites.

The Palatine Hill, especially at AS, resulted as the most enhanced in

both χ and trace elements. Several lichen surveys have shown a decrease in the concentration of NOx and TREs within a few tens of meters from roads (e.g. Frati et al., 2006; Contardo et al., 2020), and that angular exposure on the tree trunk is not a key factor (Paoli et al., 2013). At the AS site the bioaccumulation was severe (according to the scale suggested by Frati et al., 2005) for TREs such as Fe, Ba and Sb. Despite the height of about 8 m with respect to the road, AS is a barrier-free area, open on three sides to air mass flows and separated from the street just by the crown of one “Qi” tree. Vehicular emissions by the cars passing in front of the area were intercepted by the lichens tied to “No” plants. This result was confirmed by the bioaccumulation of magnetite as deduced from its wt%, that was 2 folds at AS with respect to OS, with a possible influence also from the longer longitudinal distance from the road at OS. The intense bioaccumulation at AS demonstrated that lichens are much better biomonitors than leaves. In fact, the magnetic susceptibility for lichens exposed for three months at AS was 2.5 folds that of “No” evergreen leaves, whose χ value was among the highest for leaves, due to their position at the edge of the Palatine Hill.

The strong correlations emerged for lichens between magnetic parameters and elements such as Fe, Sb, Cu, Cr and Ba, which are well known tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emission (Hulskotte et al., 2007; Winkler et al., 2020), suggest that traffic flow in Rome is a remarkable source of atmospheric PM pollution. In addition, tire-wear particles are a known source of Zn, which is 1 % by weight of tire composition (Council et al., 2004; Jeong, 2022). Al, which has no known metabolic role in lichens and is commonly regarded as a tracer of soil input (Loppi et al., 1999), and the lack of correlation of this element with magnetic parameters suggests that soil has not or has only a very limited contribution to the metallic load of lichen samples. This is further confirmed by the modest relationship between the content of Al and Fe, which suggests that soil is responsible for about 25 % of the total load of lichen transplants.

Lichens better demonstrated what was supposed for leaves: the longitudinal distance with respect to the road influences the diffusion of vehicular emissions much more than the vertical distance above ground. Moreover, the lack of correlation between χ and Al in lichens is a clear indication that these organisms bioaccumulate airborne PM with no or very limited influence from soil and road dusts. Thus, the combined use of lichens and leaves may provide original and complementary data for disentangling airborne PM with respect to street dusts and resuspended soils. So, lichens are undoubtedly valuable biomonitors of airborne PM, while leaves accumulate and limit the diffusion of the airborne and the resuspended/soil fraction of PM.

4.3. A model based on the magnetic grain-size

In the “Day plot” all samples but “Oe”, irrespective of plant species and VDC or Palatine sites, were clustered in the central PSD region of the diagram, near to the theoretical trend for mixtures of SD and MD grains of pure magnetite. The points qualitatively approached those obtained for diesel emission and were far from the brake dust (Sagnotti et al., 2009). Conversely, in previous studies carried out near busy roads in Rome, leaves were placed near brake emissions (Sagnotti et al., 2009; Fusaro et al., 2021; Winkler et al., 2022). PM filters from air quality networks confirmed the same result (Winkler et al., 2021), demonstrating that near trafficked roads the metallic PM mainly arises from brake abrasion (Gonet et al., 2021a, 2021b). “Oe” was relatively removed from any vehicular source and its position as well as its FORC diagram may represent the prevailing SD features of soils and diffused PM in the area.

The “pure emissions” points in Sagnotti et al. (2009) and Sagnotti and Winkler (2012) were recently reviewed by Letaief et al. (2024), who demonstrated that for newer cars the positions in the “Day Plot” of brake dusts and diesel exhaust remained similar. Conversely, gasoline exhausts resulted more scattered as a function of the Euro emission categories. In Letaief et al. (2024) street dust falls in the central region of the Day Plot.

This result can explain the position of our leaves, that chemical analyses demonstrated to be contaminated by road dusts and resuspended soil particles.

Lichen transplants confirmed the same result of leaves, highlighting a general prevalence of PSD/Vortex features. In fact, the site means were all clustered in the PSD region of the plot, where also the unexposed and indoor bags were located.

Conversely to leaves, lichens were not, or very modestly contaminated by soil particles. Thus, lichens and leaves bioaccumulated metallic particles mostly in the PSD/Vortex grain-size range, or as combination of fine SD and coarser MD particles, with variable inputs of road dust and natural contributions from the soil and North African dust. In fact, in SW Europe, a minor part of the PSD/vortex and MD magnetite grains load is of Aeolian origin (Larrasoana et al., 2021).

FORC diagrams furtherly disentangled the magnetic grain-size. Within the prevalence of vortex components, a minor difference emerged between the Paedagogium/Schola Praeconum and the Arcate sides of VDC and Palatine Hill. In fact, the increased contribution of MD components at AS and at the south-eastern side of VDC could be related to the different traffic regime of the first half of the road, where brakes are used for slowing down the cars before reaching the queues due to the parking and the traffic light. In the second half of the road, slow or start and stop traffic prevail, with emission of SD and PSD finer particles linked to fuel exhaust (Fig. 7).

MD features and a sharp tail extending to higher coercivities were associated with brakes in Sagnotti et al. (2009). Conversely, SD and PSD features were attributed to gasoline and diesel exhaust emissions, respectively. Sheikh et al. (2022) concluded that FORC diagrams of brake-pad residue specimens show a combination of narrow central ridge and vertically spread signal, attributed to vortex behaviour of metallic Fe. Conversely, exhaust-pipe residue displays a more conventional “magnetite-like” signal and a tri-lobate signal attributed to vortex state. Finally, Letaief et al. (2024) confirmed that MD features are connected to brakes, with some difference between pads and dusts and for what concerns the exhaust pipes, variable contributions of MD particles according to the EURO rules. The same authors concluded that in the street dusts the magnetic particles are in the PSD + SD grain-size range, likewise the leaves sampled at Circus Maximus side of VDC (Fig. 5g).

As a summary, the combination of chemical and magnetic data pointed out that vehicular traffic in VDC is the main source of the magnetic particles bioaccumulated by lichen transplants and “Qi” leaves. The particles were mostly in the PSD/Vortex grain size range, as a combination of exhaust emissions and road dusts, the latter influencing only leaves.

FORC diagrams well reflected the different traffic regimes between the smoother traffic conditions of the first half of VDC (AS) and the congested situation at the second half (PA), according to the different occurrence of MD particles connected to brakes and to SD particles from fuels (Fig. 7). The contribution of brake emissions was highlighted by the concentration of tracers such as Sb and Ba.

For what concerns the provision of preventive ecosystem services, *Q. ilex* leaves demonstrated, once more, to be an efficient accumulator (Muhammad et al., 2019), when compared to other Mediterranean plant species sampled over the Palatine Hill. Moreover, the longitudinal distance from the road was a key element, with respect to the height from ground. This is a key point that suggests installing green barriers as close as possible to the road for providing the most effective protection service and to maximise the interception and immobilisation of the vehicular metallic particles. This suggestion is in agreement with Sheikh et al., 2023, who concluded by means of magnetic measurements that properly designed tregdes (i.e., in terms of species, leaf density, and height) installed close to the locally derived PM source can effectively mitigate exposure to airborne PM.

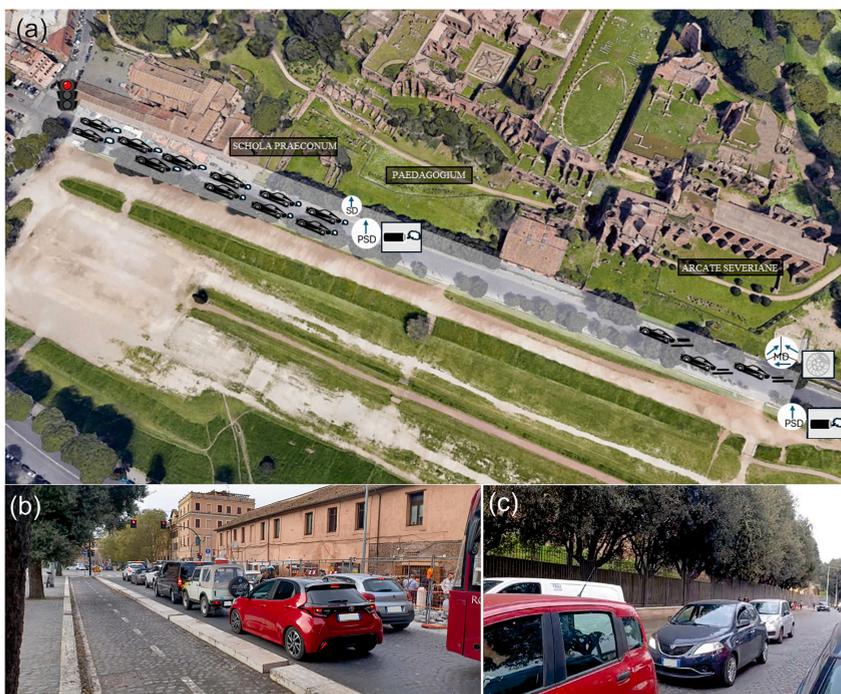


Fig. 7. (a) Grain-size model of the vehicular emissions at Via dei Cerchi: car queues from the traffic light to the Paedagogium and Schola Praeconum sides of the road: prevalence of Single Domain (SD) and Pseudo Single Domain (PSD) fine particles connected to exhaust emissions (modified from Google Earth). Smooth traffic conditions at the Arcate Severiane side of the road mixture of MD and PSD particles respectively connected to brakes and fuel emissions. (b) A queue at the traffic light. The delimited lane is reserved for bikes. (x) The queue forming between the Paedagogium and Arcate sides of Via dei Cerchi.

5. Conclusions

In this study, a multidisciplinary biomonitoring approach was applied for testing the diffusion of vehicular metallic particles from Via dei Cerchi, a busy road coasting the Circus Maximus, towards the Palatine Hill, an archaeological area elevated about 8 m with respect to the road level.

The main conclusions of this study are:

- 1) Metallic particles bioaccumulated by lichens and leaves are related to vehicular traffic, their concentration being dependent on the longitudinal distance from the road, with no or limited influence of the height with respect to the road level. Consequently, for the provision of the best preventive ecosystem services, trees should be placed at the shortest longitudinal distance from the road.
- 2) Vehicular metallic particles accumulated by leaves and lichens arise from a mixture of exhaust and non-exhaust emissions, which depend on the different types of traffic regimes at Via dei Cerchi. Leaves highlighted the relevant contribution of road dusts among the overall PM, while lichens bioaccumulated airborne PM with no or very limited influence from the soil. The multidisciplinary approach outlined that the physicochemical nature of particulate matter at the archaeological site of Palatine Hill was related to the complex pattern of diffusion and resuspension of vehicular emissions. The

results indicated that leaves accumulate the overall fractions of PM, thus limiting the adverse effects of all its components, be they airborne or related to soil and resuspension, while lichens are better biomonitors of the airborne component of PM.

CRediT authorship contribution statement

Lisa Grifoni: Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Aldo Winkler:** Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Francesca Boldrighini:** Supervision, Investigation, Conceptualization. **Luigi Antonello Di Lella:** Formal analysis, Data curation. **Alfonsina Russo:** Supervision, Investigation, Conceptualization. **Antonio Sgamellotti:** Supervision, Conceptualization. **Lilla Spagnuolo:** Validation, Investigation, Data curation. **Gabriella Strano:** Supervision, Investigation, Conceptualization. **Stefano Loppi:** Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This research was funded by INGV Project “Pianeta Dinamico” (Ministry of University and Research), research line 2023-2025 “CHIOMA”, Cultural Heritage Investigations and Observations: a Multidisciplinary Approach.

The Lakeshore 8604 VSM was funded by the Ministry of University and Research, project PON GRINT, code PIR01_00013.

The authors are grateful to the Editor and the anonymous reviewers for carefully handling the paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174358>.

References

- Baldantoni, D., De Nicola, F., Alfani, A., 2020. Potentially toxic element gradients in remote, residential, urban and industrial areas, as highlighted by the analysis of Quercus ilex leaves. *Urban For. Urban Green*. 47 <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2019.126522>.
- Belfiore, C.M., Barca, D., Bonazza, A., Comite, V., la Russa, M.F., Pezzino, A., Ruffolo, S. A., Sabbioni, C., 2013. Application of spectrometric analysis to the identification of pollution sources causing cultural heritage damage. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (12), 8848–8859. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1810-y>.
- Blanusca, T., Fantozzi, F., Monaci, F., Bargagli, R., 2015. Leaf trapping and retention of particulates by holm oak and other common tree species in Mediterranean urban environments. *Urban For. Urban Green*. 14 (4), 1095–1101. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2015.10.004>.
- Bonazza, A., Sabbioni, C., Ghedini, N., 2005. Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage. *Atmos. Environ.* 39 (14), 2607–2618. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.040>.
- Canha, N., Almeida-Silva, M., Freitas, M.C., Almeida, S.M., Wolterbeek, H.T., 2012. Lichens as biomonitors at indoor environments of primary schools. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 291 (1), 123–128. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1259-8>.
- Chaparro, M.A.E., Lavernia, J.M., Chaparro, M.A.E., Sinito, A.M., 2013. Biomonitoring of urban air pollution: magnetic studies and SEM observations of corticolous foliose and microfoliose lichens and their suitability for magnetic monitoring. *Environ. Pollut.* 172, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.08.006>.
- Contardo, T., Vannini, A., Sharma, K., Giordani, P., Loppi, S., 2020. Disentangling sources of trace element air pollution in complex urban areas by lichen biomonitoring. A case study in Milan (Italy). *Chemosphere* 256. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127155>.
- Councell, T.B., Duckenfield, K.U., Landa, E.R., Callender, E., 2004. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environ. Sci. Technol.* 38 (15), 4206–4214. <https://doi.org/10.1021/es034631f>.
- Day, R., Fuller, M., Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence. *Phys. Earth Planet. Inter.* 13, 260–267. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(77\)90108-X](https://doi.org/10.1016/0031-9201(77)90108-X).
- Demková, L., Bobulská, L., Oboňa, J., 2018. The Risk Elements Biomonitoring in the Ambient Air of an Underground Parking Lot. <https://www.researchgate.net/publication/329811164>.
- Demková, L., Bobulská, L., Bobulská, L., Jančo, I., 2019. Section Air Pollution and Climate Change. <https://doi.org/10.5593/sgem2019/4.1>.
- Dunlop, D.J., 2002a. Theory and application of the Day plot (M_r / M_s versus H_r / H_c) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 107 (B3). <https://doi.org/10.1029/2001j000486>.
- Dunlop, D.J., 2002b. Theory and application of the Day plot (M_r / M_s versus H_r / H_c) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 107 (B3). <https://doi.org/10.1029/2001j000487>.
- Dunlop, D.J., Özdemir, O., 1997. Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers. Cambridge University Press, Cambridge.
- European Environment Agency, 2022. Air Quality in Europe, Report n. 5 (ISBN 978-92-9480-515-7. ISSN 1977-8449. doi:10.2800/488115).
- Fantozzi, F., Monaci, F., Blanusca, T., Bargagli, R., 2013. Holm Oak (*Quercus ilex* L.) canopy as interceptor of airborne trace elements and their accumulation in the litter and topsoil. *Environ. Pollut.* 183, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.037>.
- Frati, L., Brunialti, G., Loppi, S., 2005. Problems related to lichen transplants to monitor trace element deposition in repeated surveys: a case study from central Italy. *J. Atmos. Chem.* 52 (3), 221–230. <https://doi.org/10.1007/s10874-005-3483-5>.
- Frati, L., Caprasseca, E., Santoni, S., Gaggi, C., Guttova, A., Gaudino, S., Pali, A., Rosamilia, S., Pirintoso, S.A., Loppi, S., 2006. Effects of NO₂ and NH₃ from road traffic on epiphytic lichens. *Environ. Pollut.* 142 (1), 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.09.020>.
- Fusaro, L., Salvatori, E., Winkler, A., Frezzini, M.A., De Santis, E., Sagnotti, L., Canepari, S., Manes, F., 2021. Urban trees for biomonitoring atmospheric particulate matter: an integrated approach combining plant functional traits, magnetic and chemical properties. *Ecol. Indic.* 126 <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107707>.
- Gonçalves Da Silva, L., Ramos, C., Nunes, O., de Oliveira Costa, R., Eugénia, Pereira, C., Canela, M.C., 2021. Formaldehyde Exposure and Atmospheric Biomonitoring With Lichen *Cladonia verticillaris* in an Anatomy Laboratory. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14036-9>.
- Gonet, T., Maher, B.A., Kukutschová, J., 2021a. Source apportionment of magnetite particles in roadside airborne particulate matter. *Sci. Total Environ.* 752 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141828>.
- Gonet, T., Maher, B.A., Nyíró-Kósa, I., Pósfai, M., Vackulí, M., Kukutschová, J., 2021b. Size-resolved, quantitative evaluation of the magnetic mineralogy of airborne brake-wear particulate emissions. *Environ. Pollut.* 288 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117808>.
- Grifoni, L., Winkler, A., Lella, L.A. di, Buemi, L.P., Sgamellotti, A., Spagnuolo, L., Loppi, S., 2024. Magnetic and chemical biomonitoring of particulate matter at cultural heritage sites: the Peggy Guggenheim Collection case study (Venice, Italy). *Environ. Adv.* 15 <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100455>.
- Harrison, R.J., Feinberg, J.M., 2008. FORCline: an improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 9 (5) <https://doi.org/10.1029/2008GC001987>.
- Hulskotte, J.H.J., van der Gon, H.A.C.D., Visschedijk, A.J.H., Schaap, M., 2007. Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution. *Water Sci. Technol.* 56 (1), 223–231. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.456>.
- International Atomic Energy Agency, 1999. Reference material IAEA-336 - trace and minor elements in lichen. In: Reference Sheet (4 pp).
- Jeong, H., 2022. Toxic metal concentrations and Cu-Zn-Pb isotopic compositions in tires. *J. Anal. Sci. Technol.* 13 (1) <https://doi.org/10.1186/s40543-021-00312-3>.
- Keenan, T., Niinemets, U., Sabate, S., Gracia, C., Penuelas, J., 2009. Process based inventory of isoprenoid emissions from European forests: model comparisons, current knowledge and uncertainties. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4053–4076.
- Larrasoána, J.C., Pey, J., Zhao, X., Heslop, D., Mochales, T., Mata, P., Beaud, E., Reyes, J., Cerro, J.C., Perez, N., Castillo, S., 2021. Environmental magnetic fingerprinting of anthropogenic and natural atmospheric deposition over southwestern Europe. *Atmos. Environ.* 261, 118568 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118568>.
- Letiaef, S., Carvalho, C., Franke, C., Isambert, A., Camps, P., 2024. Contributions and limitations of environmental magnetism to characterize traffic-related particulate matter sources. *Geophys. J. Int.* 237 (3), 1505–1525. <https://doi.org/10.1093/gji/ggae108>.
- Loppi, S., 2019. May the diversity of epiphytic lichens be used in environmental forensics? Diversity 11 (3). <https://doi.org/10.3390/D11030036> [MDPI AG].
- Loppi, S., Pirintoso, S.A., De Dominicis, V., 1999. Soil Contribution to the Elemental Composition of Epiphytic Lichens (Tuscany, Central Italy).
- Maher, B.A., Moore, C., Matzka, J., 2008. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmos. Environ.* 42 (2), 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.013>.
- Monaci, F., Bargagli, R., 1997. Barium and other trace metals as indicators of vehicle emissions. *Water Air Soil Pollut.* 100, 89–98.
- Monaci, F., Moni, F., Lanciotti, E., Grechi, D., Bargagli, R., 2000. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environ. Pollut.* 107 (2000), 321–327. www.elsevier.com/locate/envpol.
- Monaci, F., Ancora, S., Paoli, L., Loppi, S., Franzangeli, J., 2023. Air quality in post-mining towns: tracking potentially toxic elements using tree leaves. *Environ. Geochem. Health* 45 (3), 843–859. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01252-6>.
- Moreno, E., Sagnotti, L., Dinaris-Turell, J., Winkler, A., Casella, A., 2003. Biomonitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. *Atmos. Environ.* 37 (21), 2967–2977. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00244-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00244-9).
- Mori, J., Sabo, A., Hanslin, H.M., Teani, A., Ferrini, F., Fini, A., Burchi, G., 2015. Deposition of traffic-related air pollutants on leaves of six evergreen shrub species during a Mediterranean summer season. *Urban For. Urban Green*. 14 (2), 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2015.02.008>.
- Muhammad, S., Wuyts, K., Samson, R., 2019. Atmospheric net particle accumulation on 96 plant species with contrasting morphological and anatomical leaf characteristics in a common garden experiment. *Atmos. Environ.* 202, 328–344. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.015>.
- Ozga, I., Ghedini, N., Giosué, C., Sabbioni, C., Tittarelli, F., Bonazza, A., 2014. Assessment of air pollutant sources in the deposit on monuments by multivariate analysis. *Sci. Total Environ.* 490, 776–784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.084>.
- Paoli, L., Macrelli, C., Guarnieri, M., Vannini, A., Loppi, S., 2019. Lichens “travelling” in smokers’ cars are suitable biomonitors of indoor air quality. *Ecol. Indic.* 103, 576–580. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.04.058>.
- Paoli, L., Bandoni, E., Sanità di Toppi, L., 2023. Lichens and Mosses as Biomonitors of Indoor Pollution. In *Biology* (Vol. 12, Issue 9). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/biology12091248>.

- Paoli, L., Munzi, S., Fiorini, E., Gaggi, E., Loppi, S., 2013. Influence of angular exposure and proximity to vehicular traffic on the diversity of epiphytic lichens and the bioaccumulation of traffic-related elements. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 250–259. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0893-1>.
- Petrovský, E., Kapická, A., Jordanova, N., et al., 2000. Low-field magnetic susceptibility: a proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems. *Environ. Geol.* 39, 312–318. <https://doi.org/10.1007/s002540050010>.
- Pike, C.R., Roberts, A.P., Verosub, K.L., 1999. Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves. *J. Appl. Phys.* 85, 6660–6667.
- Quero, J.L., Villar, R., Marañón, T., Zamora, R., 2006. Interactions of drought and shade effects on seedlings of four *Quercus* species: physiological and structural leaf responses. *New Phytol.* 170 (4), 819–834. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2006.01713>.
- R Core Team, 2024. R: a language and environment for statistical computing. In: R Foundation for Statistical Computing. <https://www.R-project.org>.
- Roberts, A., Pike, C.R., Verosub, K.L., 2000. First-order reversal curve diagrams: a new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *J. Geophys. Res.* 105, 28461–28475.
- Sagnotti, L., Taddeucci, J., Winkler, A., Cavallo, A., 2009. Compositional, morphological, and hysteresis characterization of magnetic airborne particulate matter in Rome, Italy. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 10 (8) <https://doi.org/10.1029/2009GC002563>.
- Sagnotti, L., Winkler, A., 2012. On the magnetic characterization and quantification of the superparamagnetic fraction of traffic-related urban airborne PM in Rome, Italy. *Atmos. Environ.* 59, 131–140. <https://doi.org/10.3390/app10062073>.
- Sgrigna, G., Sæbo, A., Gawronski, S., Popek, R., Calafapietra, C., 2015. Particulate matter deposition on *Quercus ilex* leaves in an industrial city of central Italy. *Environ. Pollut.* 197, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.030>.
- Sheikh, H.A., Maher, B.A., Karloukovi, V., Lampronti, G.L., Harrison, R.J., 2022. Biomagnetic characterization of air pollution particulates in Lahore, Pakistan. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 23, e2021GC010293 <https://doi.org/10.1029/2021GC010293>.
- Sheikh, H.A., Maher, B.A., Woods, A.W., Tung, P.Y., Harrison, R.J., 2023. Efficacy of green infrastructure in reducing exposure to local, traffic-related sources of airborne particulate matter (PM). *Sci. Total Environ.* 903 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166598>.
- Smith, B.J., Gomez-Heras, M., McCabe, S., 2008. Understanding the decay of stone-built cultural heritage. *Prog. Phys. Geogr. Earth Environ.* 32 (4), 439–461. <https://doi.org/10.1177/0309133308098119>.
- Szónyi, M., Sagnotti, L., Hirt, A.M., 2007. On leaf magnetic homogeneity in particulate matter biomonitoring studies. *Geophys. Res. Lett.* 34, L06306. <https://doi.org/10.1029/2006GL029076>.
- Szónyi, M., Sagnotti, L., Hirt, A.M., 2008. A refined biomonitoring study of airborne particulate matter pollution in Rome, with magnetic measurements on *Quercus ilex* tree leaves. *Geophys. Res. Lett.* 35, L12701. <https://doi.org/10.1029/2007GL031715>.
- Tittarelli, F., Moriconi, G., Bonazza, A., 2008. Atmospheric deterioration of cement plaster in a building exposed to an urban environment. *J. Cult. Herit.* 9 (2), 203–206. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.09.005>.
- Ugolini, F., Tognetti, R., Raschi, A., Bacci, L., 2013. *Quercus ilex* L. as bioaccumulator for heavy metals in urban areas: effectiveness of leaf washing with distilled water and considerations on the trees distance from traffic. *Urban For. Urban Green.* 12 (4), 576–584. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2013.05.007>.
- Varotsos, C., Tzani, C., Cracknell, A., 2009. The enhanced deterioration of the cultural heritage monuments due to air pollution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16 (5), 590–592. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0114-8>.
- Winkler, A., Caricchi, C., Guidotti, M., Owczarek, M., Macri, P., Nazzari, M., Amoroso, A., di Giosa, A., Listrani, S., 2019. Combined magnetic, chemical and morphoscopic analyses on lichens from a complex anthropic context in Rome, Italy. *Sci. Total Environ.* 690, 1355–1368. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.526>.
- Winkler, A., Contardo, T., Vannini, A., Sorbo, S., Basile, A., Loppi, S., 2020. Magnetic emissions from brake wear are the major source of airborne particulate matter bioaccumulated by lichens exposed in Milan (Italy). *Appl. Sci. (Switzerland)* 10 (6). <https://doi.org/10.3390/app10062073>.
- Winkler, A., Amoroso, A., Di Giosa, A., Marchegiani, G., 2021. The effect of Covid lockdown on airborne particulate matter in Rome, Italy: a magnetic point of view. *Environ. Pollut.* 291, 118191 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118191>.
- Winkler, A., Contardo, T., Lapenta, V., Sgamellotti, A., Loppi, S., 2022. Assessing the impact of vehicular particulate matter on cultural heritage by magnetic biomonitoring at Villa Farnesina in Rome, Italy. *Sci. Total Environ.* 823 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153729>.

Studio della componente biogena sulle pareti di Villa Farnesina

Chiara Anselmi¹, Claudia Mattioni¹, Antonio Sgamellotti^{2,3}, Paola Pollegioni¹

¹Istituto CNR di Ricerca sugli Ecosistemi Terrestri, CNR-IRET, via G. Marconi2, 05010 Porano (TR), Italia

²Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Chimiche, CNR-SCITEC, via Elce di Sotto 8, 06123, Perugia, Italia

³Accademia Nazionale dei Lincei, via della Lungara 10/230, 00165 Roma, Italia.

Keywords: Microbioma, Villa Farnesina, Popolazioni batteriche, Alpha- e Beta-diversity, Matrice lapidea

Riassunto

Di seguito vengono esposti i risultati preliminari di uno studio condotto sulle pareti di Villa Farnesina con la finalità di caratterizzarne la popolazione batterica e fungina. Da una prima elaborazione dei dati raccolti, emerge che il tipo di matrice da cui viene estratto il DNA ambientale influenza i *phyla* batterici ivi presenti, più di quanto non faccia l'ambiente circostante.

Le pareti della villa mostrano tra loro una similarità in termini di *phyla* batterici determinata da luce e temperatura. Infatti in estate tre pareti su quattro –quelle più esposte all'irradiazione solare e quindi ad una temperatura maggiore– risultano molto simili tra loro, mentre la parete nord risulta la più differente dalle altre sia in estate che in inverno.

L'impatto del traffico veicolare in prossimità di due delle quattro pareti, non rappresenta un fattore di correlazione tra i *phyla* batterici presenti sulle stesse ma ne influenza piuttosto la biodiversità che comunque in inverno – su queste due pareti– risulta non equamente distribuita.

In estate, a causa di un maggiore rimescolamento dell'aria, si assiste ad un equilibrio nella distribuzione delle popolazioni batteriche.

La parete nord sia in estate che in inverno emerge come quella con una maggiore differenza in termini di *Phyla* e di specie batteriche.

Abstract

The preliminary results of a study conducted on the walls of Villa Farnesina to characterize the bacterial and fungal population are presented below. From an initial elaboration of the collected data, it emerges that the type of matrix from which the environmental DNA is extracted influences the bacterial *phyla* which are present, more than the surrounding environment.

The main similarity factors between the walls of the villa for the bacterial *phyla* are light and temperature. In fact, in summer three out of four walls - those most exposed to solar radiation and therefore with a higher temperature - are closely similar, while the north wall is the most different from the others both in summer and in winter.

The impact of vehicular traffic near two of the four walls does not represent a correlation factor between the bacterial *phyla* present on them but rather affects their biodiversity which, in any case, in winter - on these two walls - is not equally distributed.

In summer, due to the greater mixing of the air, there is a balance in the distribution of bacterial populations.

The north wall in both summer and winter emerges as the most different from the others with a relatively low diversity of *phyla* and bacterial species.

Introduzione

Il presente studio, i cui risultati preliminari vengono qui di seguito esposti, prende le mosse da uno precedente volto ad indagare la composizione delle comunità batteriche e fungine in dipendenza del livello di inquinamento da attività antropica. Lo studio precedente è stato condotto su tre siti della città di Roma caratterizzati da differente attività antropica. Per ogni sito, la popolazione batterica e fungina è stata analizzata su tre matrici biologiche differenti: filtro PM10, superficie fogliare e pavimentazione stradale⁽¹⁾.

L'attuale studio ha una triplice finalità:

- valutare una matrice diversa da quelle acquisite nello studio precedente per confrontarne le caratteristiche di popolazione batterica e fungina;
- valutare una matrice che possiede caratteristiche costanti nel tempo per individuare i fattori che maggiormente influenzano la composizione della popolazione batterica e fungina;
- valutare la variazione della popolazione batterica e fungina al variare delle stagioni per individuare una tendenza nella variazione delle medesime.

Per il presente studio è stato scelto un edificio storico nella città di Roma e ne è stata studiata la popolazione batterica e fungina presente sulle pareti esterne, effettuando due campionamenti; uno in inverno ed uno in estate.

L'edificio scelto è la Villa Farnesina, sede di rappresentanza dell'Accademia Nazionale dei Lincei che possiede - per la sua ubicazione- caratteristiche proprie sia di un'area verde che di un'area esposta al traffico. Infatti, come si vede dalla Fig.1, due lati della Villa sono esposti al traffico veicolare seppure di intensità differente: il Lungotevere Farnesina ad est e via della Lungara ad ovest. I lati nord e sud sono invece caratterizzati da ampi spazi di vegetazione.

Gli esempi di studio di comunità batteriche e fungine su matrici lapidee in letteratura hanno una casistica così varia per ubicazione geografica e tipologia del supporto che risulta difficoltoso disporre di termini di comparazione. Inoltre la mancanza di campionamenti ripetuti, in particolare al variare delle stagioni, preclude qualsiasi interpretazione della composizione del microbioma lapideo in dipendenza delle condizioni di luce e temperatura.

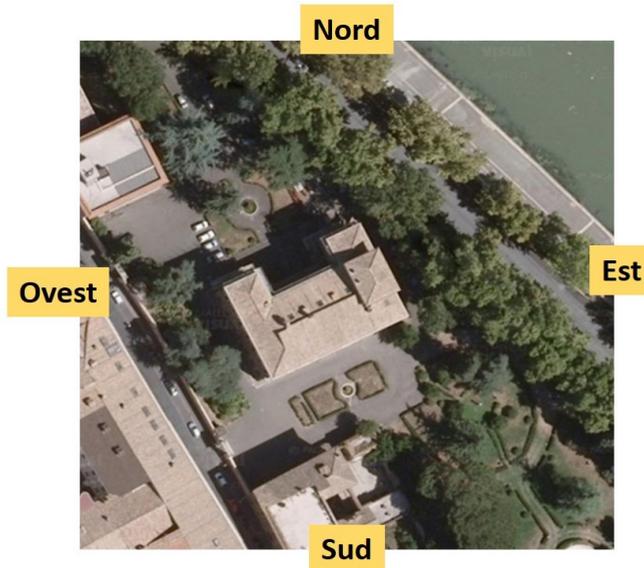


Figura 1. Veduta aerea di Villa Farnesina con evidenziata l'orientazione delle pareti.

La scelta di studiare il microbioma delle pareti di un edificio con campionamenti stagionali consente di disporre di una matrice lapidea con caratteristiche "fisse" come l'ubicazione e l'alternanza di temperatura ed illuminazione, per riuscire ad ipotizzare una tendenza nella composizione del microbioma presente. Per distinguere meglio le eventuali variazioni nelle comunità batteriche e fungine si è scelto di condurre i campionamenti in estate ed inverno per studiarne le caratteristiche in condizioni molto differenti di temperatura ed illuminazione. Di seguito vengono esposti i primi risultati ottenuti sulle comunità batteriche.

2 Materiali e metodi

Sono stati condotti due campionamenti sulle quattro pareti di Villa Farnesina in due differenti periodi (febbraio e luglio 2022).

Ogni campionamento è stato condotto raccogliendo, in una provetta da 50ml, il particolato depositato sulla superficie di ciascuna delle pareti mediante un pennello. Il pennello e la provetta, differenti per ciascuna parete sono stati precedentemente sterilizzati mediante raggi UV. Le provette raccolte sono state poste in una borsa termica a 4°C e poi processati entro 3 giorni dal campionamento. L'estrazione del DNA ambientale da ciascun campione ed il successivo 16S / ITS metabarcoding analisi sono state effettuate secondo il protocollo riportato in Pollegioni et al. ⁽¹⁾. Il materiale raccolto sulla parete sud in inverno non si è rivelato sufficiente ad ottenere informazioni sul microbioma ivi presente.

3 Risultati e discussione

Nella figura 2a è riportata la variazione, dall'inverno all'estate, dell'abbondanza relativa dei *phyla* batterici presenti sulle pareti di Villa Farnesina. Dal confronto con il precedente lavoro (Fig 2b) si nota anzitutto che la composizione delle comunità batteriche sulle pareti di Villa Farnesina è differente da ciascuna di quelle campionate nello studio precedente e che ogni tipologia di matrice sembra essere caratterizzata da una peculiare composizione di popolazioni batteriche.

Nel passaggio da inverno ad estate, sulle pareti di Villa Farnesina aumenta globalmente il numero di *phyla* batterici presenti, passando da una media di 27.33 ± 7.01 ad 30.5 ± 3.32 . Inoltre si osserva un aumento in abbondanza relativa dei Proteobacteria, ed una diminuzione dei Cyanobacteria seguita da una sostanziale sparizione di Tenericutes. Se si analizza l'effetto della variazione stagionale –da inverno ad estate– su ogni singola parete, si nota una riduzione in abbondanza relativa di Cyanobacteria, una distribuzione più omogenea di Actinobacteria e Proteobacteria ed una sparizione di Tenericutes.

Considerando la singola stagione (Fig.3), in inverno si rileva la presenza di Tenericutes con una abbondanza relativa variabile tra il 3 ed il 6% sulle pareti Ovest ed Est rispettivamente e si osserva una maggiore presenza di Cyanobacteria sulle pareti Nord (~26%) ed est (~27%). In estate non si rilevano Tenericutes in nessuna delle quattro pareti e i Cyanobacteria diminuiscono ovunque tranne sulla parete Nord (~27%). Sempre in estate si assiste ad un generalizzato aumento in numero dei *phyla* batterici ed una omogeneità nella loro distribuzione e abbondanza relativa tra le quattro pareti analizzate. La parete nord si differenzia maggiormente in termini di abbondanza e tipologia di *phyla* batterici,

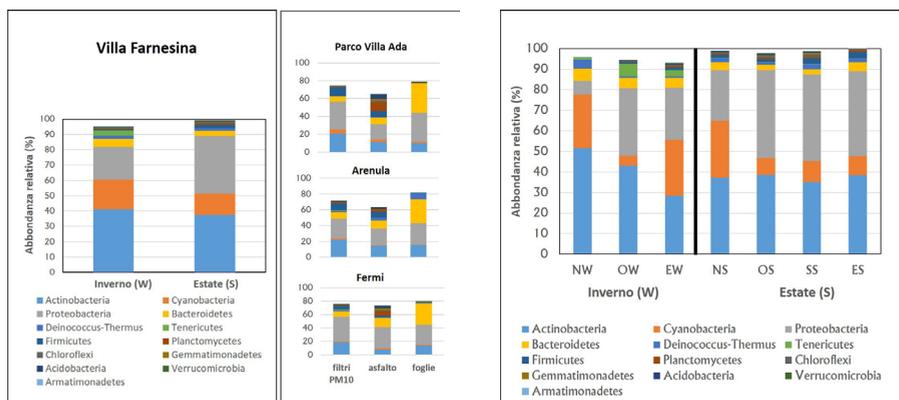


Figura 2. a) Variazione stagionale delle comunità batteriche presenti sulle pareti di Villa Farnesina. b) Variazione delle comunità batteriche (phyla) presenti su tre tipi di matrici, campionate in tre siti di Roma (Villa Ada, Arenula, Piazzale Ffermi).

Figura 3. Variazione stagionale delle comunità batteriche (phyla) presenti sulle singole pareti di Villa Farnesina (NW=Nord Inverno; OW=Ovest Inverno; EW=Est Inverno; NS=Nord Estate; OS=Ovest Estate; SS= Sud Estate; ES=Est Estate).

caratteristica questa che in inverno risulta molto più evidente.

Alla luce di queste variazioni si può ipotizzare che la maggiore ricchezza in termini di phyla batterici e la maggiore omogeneità tra le pareti riscontrate in estate sia dovuta ad un maggiore risolleamento dell'aria - meno umida e più secca - che, sottoposta ad una aumentata circolazione, equilibra tra loro le pareti in termini di tipologia ed abbondanza relativa delle popolazioni batteriche. Allo stesso modo si può ipotizzare una preferenza dei Cyanobacteria per ambienti umidi e poco illuminati come si evince dalla loro abbondanza, in inverno, sulle pareti nord ed est, e dalla loro drastica diminuzione - tranne sulla parete nord - in estate. Anche i Tenericutes, che spariscono completamente in estate, sembrano essere correlati alle basse temperature ed elevate umidità con una preferenza per il traffico veicolare dal momento che le pareti dove compaiono in quantità maggiore, sono quelle ad esso esposte.

Nella matrice riportata in Fig 4 è rappresentata la beta-diversità (Bray-Curtis distance), cioè il grado di relazione tra i campioni analizzati - in questo caso le pareti della Villa - per i phyla batterici rinvenuti. Come atteso, è presente una forte similarità, in estate, tra le pareti Sud, Est e Ovest, cioè: in estate, le comunità batteriche presenti sulle pareti Sud Est e Ovest sono molto simili tra loro per tipologia ed abbondanza relativa. La parete Nord si caratterizza come differente dalle altre sia in estate che in inverno.

La differenza tra la parete Nord e le pareti Sud, Est e Ovest è più evidente in inverno, indicando quindi in luce e temperatura i principali fattori che determinano la tipologia e la diversità delle popolazioni batteriche. Questa evidenza è in accordo - e fornisce ulteriore supporto - con quanto emerso dalle misure di suscettività magnetica condotte sulla cortina arborea che circonda la Villa Farnesina ⁽²⁾. Da tali misure è emersa la capacità degli alberi presenti nel giardino della Villa di schermare in maniera efficace il particolato proveniente dal traffico intenso del Lungotevere Farnesina che si trova sul lato est della Villa e tale schermo risulta così efficiente che, dai nostri dati, il traffico non costituisce un fattore di correlazione tra le pareti. Risultati parzialmente contrastanti emergono considerando la ricchezza in termine di specie batteriche presenti.

	NW	EW	NS	OW	OS	SS	ES
NW	0	0,281	0,226	0,346	0,4	0,413	0,404
EW	0,281	0	0,108	0,258	0,291	0,281	0,269
NS	0,226	0,108	0	0,259	0,219	0,21	0,207
OW	0,346	0,258	0,259	0	0,161	0,208	0,181
OS	0,4	0,291	0,219	0,161	0	0,055	0,056
SS	0,413	0,281	0,21	0,208	0,055	0	0,035
ES	0,404	0,269	0,207	0,181	0,056	0,035	0

Figura 4. Matrice indicante la beta- diversità (Bray-Curtis distance) per Phylum delle pareti di Villa Farnesina (NW=Nord Inverno; OW=Ovest Inverno; EW=Est Inverno; NS=Nord Estate; OS= Ovest Estate; SS= Sud Estate; ES=Est Estate). In rosso sono evidenziate le correlazioni, in giallo le differenze.

La figura 5 riporta la alpha diversity, cioè la quantificazione della abbondanza e della diversità di specie batteriche presenti sulle pareti, attraverso il calcolo di tre indici, numero di specie osservate (Observed), Chao1 e Shannon.

Dall'analisi di questi indici si nota in inverno:

- un decremento nella ricchezza di specie sia a livello numerico che di abbondanza (tre indici) per ogni singola parete rispetto all'estate, in accordo con quanto già visto in fig.2;
- una più alta diversità delle specie batteriche presenti (Shannon) nelle pareti esposte al traffico (Est e Ovest);
- La più alta diversità di specie sia a livello numerico che di abbondanza (Chao1 ed Shannon) solo per la parete Est, quella esposta al traffico più intenso del Lungotevere Farnesina con presenza anche di specie a bassa abbondanza relativa, in confronto con la parete Ovest -esposta al traffico di via della Lungara- caratterizzata da un numero inferiore di specie (Chao1) ma con una abbondanza relativa più alta ed omogenea (Shannon).

Samples	Observed	Chao1	Shannon
NW	1275	2028.377	3.75664
OW	1164	1601.659	4.88134
EW	2544	3592.057	4.99301
NS	2253	2979.592	5.03626
OS	3220	4416.742	5.44032
SS	2508	3342.953	5.46745
ES	3203	4271.897	5.65050

Figura 5. Tabella che mostra i coefficienti di Alpha-diversity (Observed, Chao1, e Shannon index) per le specie batteriche presenti sulle pareti di Villa Farnesina (NW=Nord Inverno; OW=Ovest Inverno; EW=Est Inverno; NS=Nord Estate; OS= Ovest Estate; SS= Sud Estate; ES=Est Estate).

In estate analogamente:

- una elevata diversità d
- delle specie batteriche presenti (Shannon) per ogni parete studiata;
- un maggior numero di specie presenti (Observed e Chao1) sulle pareti esposte al traffico (Est ed Ovest).

Indipendentemente dalla stagione, non possiamo escludere che il risolleamento di polveri stradali dovuto al traffico veicolare particolarmente intenso presso il Lungotevere possa in parte influenzare la ricchezza in specie batteriche presenti nelle due pareti Est ed Ovest della palazzina Farnesina.

Conclusioni

I risultati preliminari emersi dallo studio della componente biogena delle pareti di Villa Farnesina mostrano che la distribuzione dei *phyla* batterici è ampiamente dipendente dalla tipologia di matrice considerata più che dall'ambiente circostante. Infatti la matrice lapidea oggetto di questo studio è caratterizzata da popolazioni batteriche differenti da quelle riscontrate in un nostro precedente studio su tre matrici non lapidee e differenti tra loro, campionate in tre aree di Roma a differente impatto antropico.

In estate si riscontra una maggiore omogeneità nei *phyla* batterici delle pareti Est, Ovest e Sud.

Il fattore correlante più forte tra le pareti risulta essere il binomio luce+temperatura che prevale rispetto al traffico veicolare e vale per phylum e specie. La parete Nord risulta essere la meno correlata con le altre sia in inverno che in estate. Sulla parete Est si riscontra una maggiore ricchezza di specie, soprattutto in estate, dovuta al risolleamento delle polveri unito al traffico veicolare.

Il traffico veicolare presente sui lati Est e Ovest di Villa Farnesina non costituisce fattore di correlazione tra queste due pareti, ma il suo impatto si percepisce nella maggiore diversità di *phyla* e di specie che caratterizzano le pareti ad esso esposte.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare la dott.ssa Virginia Lapenta e tutto lo staff della Villa Farnesina per il supporto e la collaborazione

Bibliografia

- 1) Pollegioni, P.; Mattioni, C.; Ristorini, M.; Occhiuto, D.; Canepari, S.; Korneykova, M.V.; Gavrichkova, O. Diversity and Source of Airborne Microbial Communities at Differential Polluted Sites of Rome. Atmosphere 2022, 13, 224. <https://doi.org/10.3390/atmos13020224>
- 2) Winkler A., Contardo T., Lapenta V., Sgamellotti A., Loppi S. Assessing the impact of vehicular particulate matter on cultural heritage by magnetic biomonitoring at Villa Farnesina in Rome, Italy. Sci Total Environ. 2022 Jun 1;823:153729. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153729>

Analisi magnetiche e chimiche di foglie e licheni per delineare e ridurre l'impatto del particolato atmosferico inquinante nei beni culturali

Winkler, A.¹, Loppi, S.², Grifoni, L.^{1,2}, Boldrighini, F.⁴, Chaparro, M.A.E.³, Di Lella, L. A.², Lapenta, V.⁵, Marte, F.⁶, Pensabene Buemi, L.⁷, Russo, A.⁴, Spagnuolo, L.¹, Strano, G.⁴, Tascon, M.⁶, Sgamellotti, A.⁵

¹ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Roma, Italia

² Università di Siena, Dipartimento di Scienze della Vita, Italia

³ Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires, UNCPBA-CONICET, Tandil, Argentina

⁴ Parco Archeologico del Colosseo, Roma, Italia

⁵ Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, Italia

⁶ Centro de Estudios sobre Patrimonio y Ambiente, CEPyA, National University of General San Martín, Buenos Aires, Argentina

⁷ Collezione Peggy Guggenheim, Venezia

1 Riassunto

Vengono presentati i risultati degli studi di biomonitoraggio chimico e magnetico in contesti di beni culturali appartenenti ad aree fortemente urbanizzate, relativi al progetto CHIOMA (Cultural Heritage Investigations and Observations: a Multidisciplinary Approach). Tali indagini sono state svolte in contesti urbani molto diversi: il Parco Archeologico del Colosseo a Roma, la Collezione Peggy Guggenheim a Venezia e musei selezionati di Buenos Aires. Lo scopo era quello di indagare il ruolo del biomonitoraggio con foglie e licheni nel controllo e nella riduzione delle polveri atmosferiche inquinanti.

We present the results of the chemical and magnetic biomonitoring studies in contexts of cultural heritage belonging to highly urbanized areas, related to the CHIOMA project (Cultural Heritage Investigations and Observations: a Multidisciplinary Approach). These investigations were carried out in very different urban contexts: the Colosseum Archaeological Park in Rome, the Peggy Guggenheim Collection in Venice and selected museums in Buenos Aires. The aim was to investigate the role of biomonitoring with leaves and lichens in the control and reduction of polluting atmospheric dust.

2 Introduzione

Il patrimonio culturale è fortemente insidiato dal particolato atmosferico (PM), che crea, sulle superfici, strati scuri, abrasione e deterioramento, con conseguente perdita artistica. In Winkler et al. (2022) è stato introdotto l'utilizzo di tecniche di biomonitoraggio chimico e magnetico per la conservazione preventiva di Villa Farnesina (Roma, Italia), impiegando foglie e licheni come bioaccumulatori di particolato atmosferico (PM), le cui proprietà magnetiche derivano da particelle ferrimagnetiche simili alla magnetite, spesso associate a metalli in traccia, di cui i veicoli a motore, e particolarmente gli impianti frenanti, rappresentano la principale sorgente (Winkler et al., 2020).

L'esposizione lichenica, che ha dimostrato il modesto impatto delle polveri automobilistiche sulle logge affrescate, è stata preceduta dal campionamento delle foglie delle piante presenti all'esterno della Villa e all'interno dei suoi giardini storici, per delinearne il ruolo nella rimozione degli inquinanti atmosferici. Infatti, le foreste urbane e le infrastrutture verdi forniscono importanti servizi ecosistemici, limitando la diffusione e l'impatto nocivo del PM sul patrimonio culturale sito in contesti urbani.

Lo studio di Villa Farnesina ha fatto da prologo a un progetto di ricerca multidisciplinare avviato di recente (CHIOMA - Cultural Heritage Investigations and Observations: a Multidisciplinary Approach), che coinvolge Istituti di ricerca internazionali, Università, Musei e operatori culturali nella valutazione e mitigazione dell'impatto del PM veicolare sul patrimonio culturale all'interno dei contesti urbani.

Vengono qui mostrati i primi risultati delle indagini di biomonitoraggio chimico e magnetico condotte presso il Parco Archeologico del Colosseo, la Collezione Peggy Guggenheim di Venezia, il Museo Nacional de Bellas Artes (MNBA) e il Museo Histórico Nacional di Buenos Aires (MHN), ottenuti attraverso misure su foglie di piante arboree e arbustive ed esponendo per tre mesi trapianti lichenici, nel loro comune ruolo di bioaccumulatori di polveri metalliche inquinanti.

3 Metodi: analisi chimiche e magnetiche

I campioni di foglie e i trapianti lichenici, a seguito dell'esposizione, sono stati essiccati a 40 °C e disposti in appositi portacampioni, per valutarne la suscettività magnetica di massa (χ) e, come proprietà di isteresi magnetica, la forza coercitiva (Bc), la coercitività della rimanenza (Bcr), la magnetizzazione rimanente di saturazione (Mrs) e la magnetizzazione di saturazione (Ms), determinando queste ultime per unità di peso. Sono stati inoltre ricavati, su campioni selezionati, i diagrammi FORC (First Order Reversal Curves), per delineare le distribuzioni del campo magnetico di interazione (Bu) e della coercitività magnetica dei campioni.

La granulometria magnetica dei campioni è stata confrontata con quella della magnetite teorica con i rapporti di isteresi Mrs/Ms vs. Bcr/Bc nel "Day plot" (Dunlop et al. 2002 a, b).

Le proprietà d'isteresi sono state misurate con un magnetometro VSM Lakeshore 8604; la suscettività magnetica con un Agico KLY5. Le misure di suscettività magnetica in-situ sono state effettuate con strumenti ZH SM30.

La quantificazione del contenuto di elementi in traccia è stata effettuata mediante spettrometria di massa (ICP-MS, Sciex Elan 6100, Perkin Elmer) e a emissione ottica (ICP-OES, Optima 2000 DV, Perkin Elmer) dopo avere opportunamente solubilizzato i campioni tramite attacco acido.

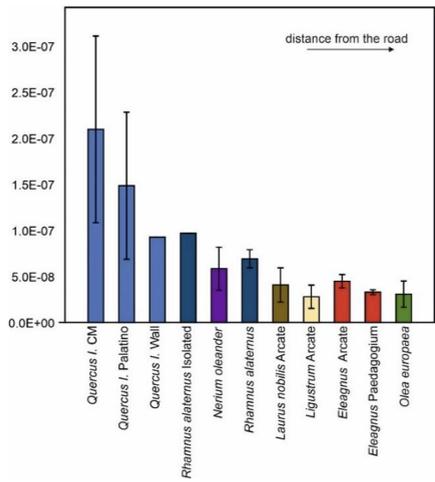
4 Risultati e discussione

4.1 Colle Palatino e Via dei Cerchi

Il Parco archeologico del Colosseo è inserito in un contesto metropolitano complesso, caratterizzato dalla coesistenza di aree fortemente antropizzate e verde urbano. Per definire l'impronta del traffico veicolare sulla zona archeologica, a luglio 2021, è stato effettuato un primo test pilota, attraverso campionamenti mirati di lecci a Via dei Cerchi e sulle pendici meridionali del Palatino (Winkler et al, 2023). In data 5 luglio 2022, è stato effettuato un ulteriore, e più denso, campionamento fogliare, che ha riguardato 36 esemplari di alberi e siepi, ossia 13 lecci su Via dei Cerchi, di cui 9 sul lato del Circo Massimo e 4 sul lato del Palatino. Il lato del Circo Massimo è adibito, per quasi tutta la sua lunghezza, a parcheggio, con le automobili separate dal marciapiede da una pista ciclabile di recente costruzione (Fig. 1). All'interno del Palatino sono stati campionati 3 ligustri, 3 allori e 4 eleagni in prossimità delle Arcate Severiane, 2 oleandri, 3 alaterni disposti sulla recinzione sul lato San Gregorio, un ulteriore alaterno a metà quota tra Via dei Cerchi e area archeologica, 4 eleagni in prossimità del Paedagogium e un leccio prospiciente via dei Cerchi, nella zona dei servizi igienici. Inoltre, sono stati campionati 3 olivi nel tragitto tra Arco di Tito e Palatino. La quota topografica dei campioni sul Palatino può essere indicativamente stimata a 35 m.



Figura 1: Campionamenti fogliari tra Via dei Cerchi e Palatino, luglio 2022: *Quercus ilex* L. (azzurro), *Laurus nobilis* L. (marrone), *Nerium oleander* L. (viola), *Ligustrum vulgare* L. (giallo), *Rhamnus alaternus* L. (blu), *Olea europaea* L. (verde), *Eleagnus x ebbingei* Limelighy (rosso)



In figura 2, sono riportati i valori medi di χ , per sito e specie campionata: in media, la suscettività magnetica di olivi, Arcate Severiane e Paedagogium si assesta su circa il 20% del valore medio di via dei Cerchi, indipendentemente dalla specie arborea: si suppone che tale valore possa rappresentare il contributo magnetico di background, dovuto principalmente a polveri atmosferiche naturali e/o suoli. La suscettività magnetica dei campioni di alaterno e di leccio prelevati in prossimità dei servizi, di alaterni e oleandri sul bordo del Palatino è risultata intermedia tra quella di Via dei Cerchi e delle Arcate/Paedagogium. A Via dei Cerchi, i valori di χ sul lato Palatino risultano mediamente inferiori a quelli riscontrati lungo il Circo Massimo, probabilmente per lo stazionamento dei veicoli in prossimità dell'incrocio con Via dell'Ara Massima di Ercole.

Figura 2: Istogramma dei valori medi di suscettività magnetica di massa, rappresentati per sito e specie. I lecci indicati "CM" sono stati campionati sul lato Circo Massimo di Via dei Cerchi, quelli "Palatino" sul lato opposto della strada. I "baffi" (whiskers) rappresentano l'intervallo di confidenza al 95% della suscettività magnetica media del sito

Dai cicli d'isteresi sono stati ricavati i parametri utili a collocare le medie per specie e sito nel "Day Plot" (Fig. 3). Non vengono evidenziate, come emissioni prevalenti, quelle da freni veicolari; prevalgono bensì componenti attribuibili a miscele di sorgenti emittive combuste, da abrasione e naturali, corrispondenti a mix di polveri stradali, PM e suoli, anche in considerazione di fattori logistici, quali, per via dei Cerchi, l'interposizione di una pista ciclabile tra sede stradale e marciapiede.

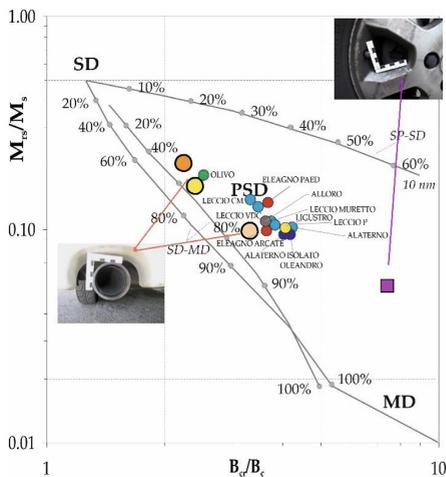


Figura 3: "Day plot" dei rapporti di isteresi mediati per sito, computati per le foglie campionate a Via dei Cerchi e in area Palatina, riportati insieme ai punti medi per diversi tipi di particolati magnetici esausti (i cerchi in arancione, giallo e rosa) e freni veicolari (il quadrato porpora), calcolati da Sagnotti et al. 2009. I campi SD (singolo dominio), PSD (pseudo-singolo dominio) e MD (multidominio) e le linee teoriche di tendenza per la miscelazione di granuli di magnetite SD-MD e SP-SD (SP, superparamagnetiche) sono da Dunlop 2002 a, b.

Il 28 febbraio 2023 è stato effettuato un nuovo sopralluogo dell'area, finalizzato alla pianificazione di un design di esposizione lichenica nell'area della Schola Praeconum, che si affaccia su Via dei Cerchi. Inoltre, sono stati raccolti alcuni esemplari arbustivi di lecci a via dei Cerchi, che hanno messo in luce importanti accumuli di materiale a scaglie, intensamente magnetico, di presumibile origine automobilistica e/o legata al manto stradale, rinvenuti anche a quote superiori – circa 3 m – sulla chioma dei lecci del lato Circo Massimo.

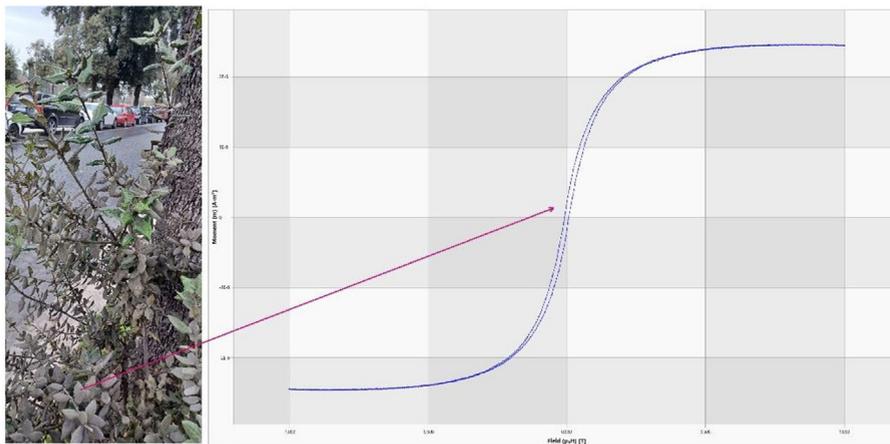


Figura 4.: Ciclo di isteresi magnetica di foglie campionate da un arbusto di leccio affiorante su Via dei Cerchi, ricoperto di scaglie di colore antracite, fortemente magnetiche

Come fase conclusiva del lavoro, il 23 marzo 2023 sono stati esposti i trapianti di lichene Evernia prunastri (L.) Ach. secondo il design visibile in fig. 5, pianificato per delineare l'influenza della distanza dalla strada degli accumuli di metalli in traccia e particolato metallico.

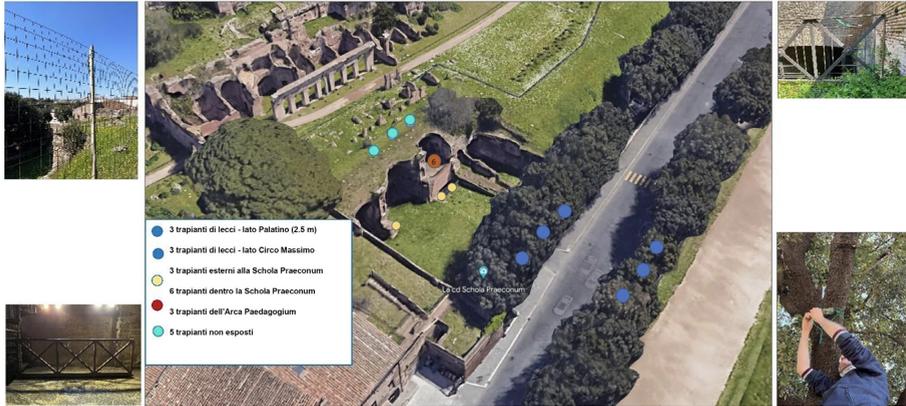


Figura 5: Trapianti lichenici esposti all'esterno e all'interno della Schola Praeconum, affacciata su Via dei Cerchi

Le analisi chimiche, operate su foglie selezionate da tutte le categorie di campione già menzionate, hanno confermato la dipendenza degli accumuli elementari dalla collocazione su strada o Palatino, con concentrazioni almeno doppie per tutti gli elementi, tranne Zn, nei campioni di Via dei Cerchi, rispetto a quelle dal Palatino (Fig. 6). L'abbondante concentrazione di Sb, traccianti dei freni veicolari, dimostra la rilevante presenza di componenti non esauste, per quanto non evidenziate dal "Day Plot". Gli accumuli di Al hanno evidenziato la presumibile compresenza di componenti legate ai suoli.

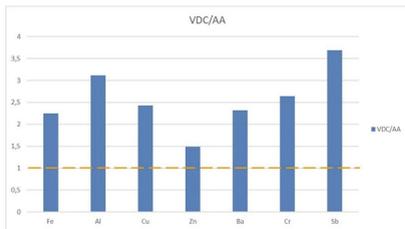


Figura 6: Concentrazioni chimiche elementari riscontrate a Via dei Cerchi (VDC), normalizzate ai valori dei campioni dal Palatino (Area Archeologica, AA). Tutti gli elementi, tranne Zn, risultano a concentrazione più che doppia, rispetto a quella riscontrata sulle foglie su Via dei Cerchi

4.2 Collezione Peggy Guggenheim, Venezia

La collezione Peggy Guggenheim di Venezia rappresenta un contesto museale inserito in un ambito urbano acquatico, con caratteristiche peculiari di mobilità. Il campionamento di *Pittosporum tobira* (Thunb.) W.T. Aiton ssp e l'esposizione del lichene *Evernia prunastri* L. Ach. sono stati curati, a novembre 2022, individuando nel Canal Grande la principale sorgente emissiva limitrofa, da cui delineare gli accumuli di particolato inquinante in funzione della distanza, secondo lo schema in Fig. 7



A febbraio 2023, in un periodo di persistenti condizioni meteorologiche caratterizzate da alta pressione atmosferica, sono stati ricampionati gli arbusti di *Pittosporum* e recuperati i trapianti lichenici. Le foglie di pitosforo hanno messo in risalto valori particolarmente modesti di suscettività magnetica, comunque evoluti, nell'arco di tre mesi, da prevalentemente diamagnetici a paramagnetici.

Per quanto riguarda i trapianti lichenici, la suscettività magnetica dei campioni esposti all'esterno della Collezione Peggy Guggenheim è risultata, in media, pressoché doppia di quella delle bags

Figura 7: A sinistra, campionamenti di pitosfori (indicati con P e numero progressivo) ed esposizioni licheniche (CG – Canal Grande; ME – Muro Esterno; ES – Esterno Sale; S1 – Sala 1; S2 – Sala 2; T1 – Tigli Esterni; T – Terrazzo); in rosso, i campioni di pitosfori e licheni sul terrazzo. A destra, lichen bag esposto su "Lo Studio", di Pablo Picasso.

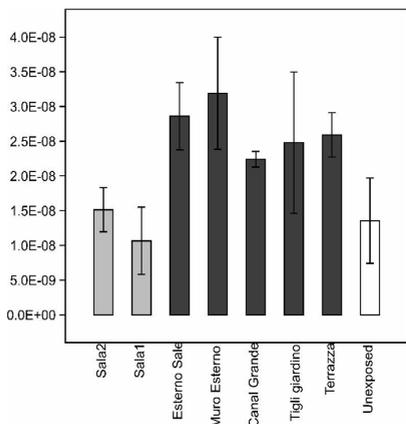


Figura 8: Suscettività media di massa per sito, espressa in m^3/kg , per i trapianti esposti in aree indoor (grigio chiaro), outdoor (grigio scuro) e unexposed (bianco). I "baffi" (whiskers) rappresentano l'intervallo di confidenza al 95% della suscettività magnetica media del sito.

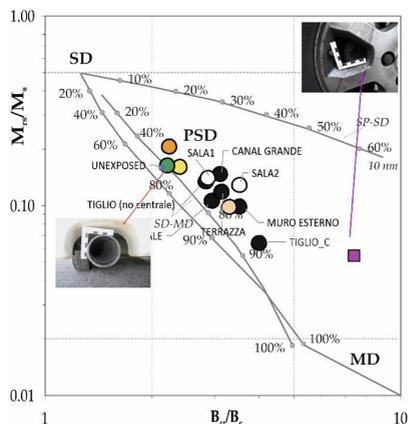


Figura 9: "Day plot" dei rapporti di isteresi mediati per sito, computati per i licheni trapiantati all'esterno (nero) e all'interno (bianco) della Collezione Peggy Guggenheim, comparati ai punti medi di diversi tipi di particolati magnetici esausti (vd. didascalia di Fig. 3).

esposte all'interno delle sale, rimaste, a loro volta, in linea con i valori dei campioni unexposed (Fig. 8)

Nel "Day Plot", i campioni unexposed si collocano, in media, in una posizione compatibile con quella delle miscele di magnetite teorica SD (60%) e MD (40%); i campioni, dopo l'esposizione, sono migrati nella zona centrale tipica delle emissioni combuste e/o dovute a impatto ambientale modesto, comunque confermando l'irrelevante impatto delle emissioni non esauste.

Si precisa altresì che nelle media di Fig. 8 e nel "Day plot" di Fig. 9 è stato escluso ed estrapolato, rispettivamente, il trapianto lichenico collocato sul tiglio in posizione centrale rispetto all'ingresso della Collezione, risultato aberrante per valori di magnetismo e concentrazioni elementari. I rapporti tra le concentrazioni elementari dei campioni esposti e quelle dei campioni unexposed sono riportati in Fig. 10: spicca, per le sale indoor, quella di Zn e, per i siti outdoor, quella di Sb. In questo caso, escludendo che la presenza di Sb possa essere legata ad emissioni da freni, coerentemente con quanto osservato nel "Day plot", si suppone che la sua abbondanza sia legata all'ampio utilizzo che viene fatto di questo elemento nelle vetture artistiche diffuse in tutto il territorio. La presenza di zinco indoor si fa invece risalire all'utilizzo di ZnO, solitamente impiegato nelle tinture murarie e nei filtri di protezione delle opere.

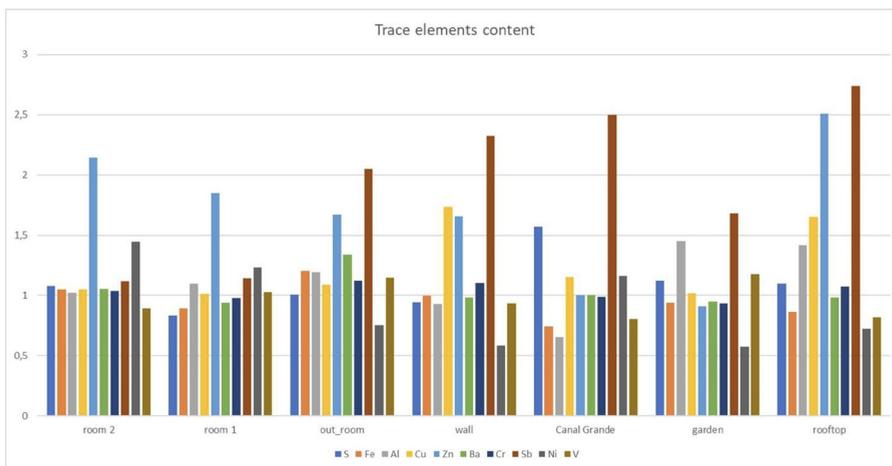


Figura 10: Concentrazioni elementari medie per sito di esposizione lichenica alla Collezione Guggenheim di Venezia, normalizzate a quelle dei campioni unexposed: in area indoor, spicca la concentrazione di Zn, in azzurro. In aree outdoor, quella di Sb, in marrone.

4.3 Museo Nacional de Bellas Artes e Museo Histórico Nacional, Buenos Aires

A Buenos Aires, i campionamenti fogliari sono stati effettuati il 29 novembre 2022, presso la strada Defensa, in prossimità di MHN, dove sono stati campionati 6 esemplari di *Fraxinus americana* L., e presso la Avenida del Libertador, ove sorge MNBA, con il campionamento di 9 alberi della specie locale *Jacaranda mimosifolia* D.Don

Nei giorni immediatamente successivi, i licheni sono stati esposti presso le aree indoor e outdoor di entrambi i musei; lo schema di campionamento è rappresentato in Fig. 11; nella maggior parte dei siti sono stati esposti sia licheni fruticosi di provenienza italiana - E. prunastri – che esemplari foliosi argentini con corteccia - *Parmotrema* sp. - per raffrontarne le capacità di bioaccumulo a parità di collocazione e tempo di esposizione, e con l'ulteriore scopo di stabilire un protocollo comune di misurazioni magnetiche.

Per quanto riguarda i valori di suscettività magnetica delle foglie di *Jacaranda*, i massimi valori sono stati riscontrati sugli alberi disposti sul lato della Avenida del Libertador opposto rispetto a quello del MNBA, in prossimità del cui ingresso, peraltro, è stato misurato il valore massimo di χ , tra i campioni prelevati nel suo stesso marciapiede. I campioni prelevati a circa 13 m di distanza dalla strada sono risultati, in media, 4.8 volte inferiori, per i valori di χ , rispetto a quelli su strada. Le foglie di frassino americano campionate a MHN sono risultate generalmente meno intense, in un contesto di strada

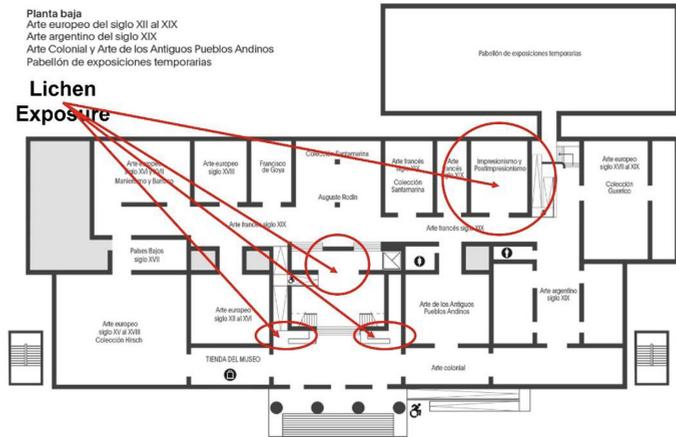
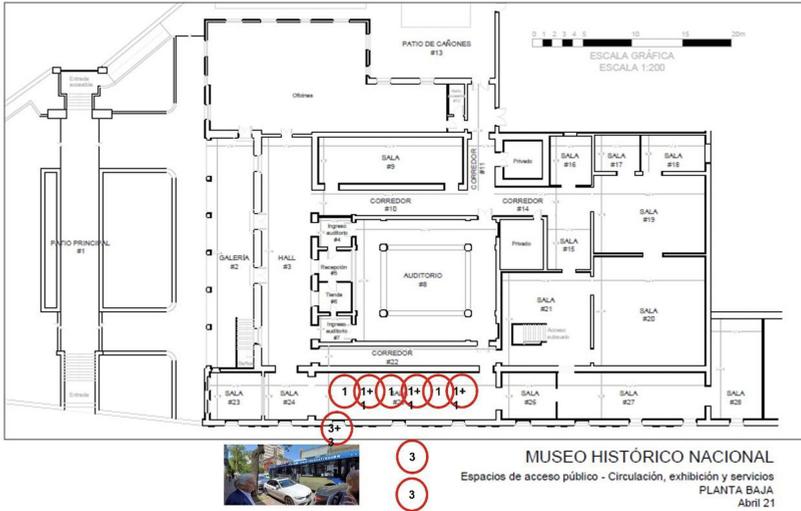


Figura 11: Esposizioni licheniche al MHN e nelle aree indoor del MNBA, Buenos Aires.

più stretta ma nondimeno trafficata, specialmente nelle ore diurne, mettendo in rilievo la possibile minore capacità di ritenzione del PM, rispetto alla Jacaranda (Fig. 12).

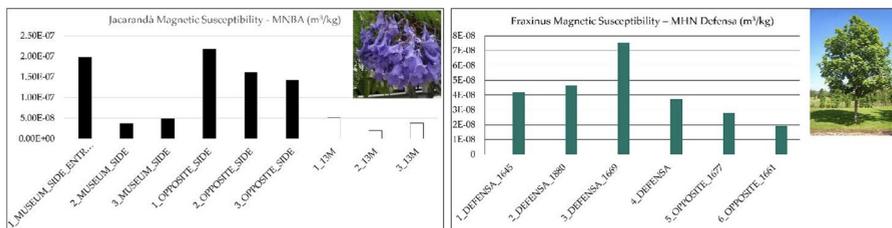


Figura 12: Suscettività magnetica delle foglie di Jacaranda, presso MNBA, e di Frassino americano, presso MHN.

Per quanto riguarda il “Day Plot” (Fig. 13), è emerso un comportamento tipico da traffico veicolare, con predominio di componenti magnetiche assimilabili a prodotti da frenatura per le foglie esposte su strada nel MNBA, e collocazione verso i settori da traffico moderato per i campioni di foglia prelevati a 13 m dalla sede stradale per MNBA e nei pressi di MHN.

Sui licheni del genere Parmotrema sp., sono stati inoltre determinati i valori della suscettività magnetica differenziale di volume in situ (Δk_{is}), calcolati come la differenza tra valori post e pre-esposizione. Tali valori sono rappresentati in fig. 14, mediati per sito di esposizione, secondo il metodo in Chaparro, 2021.

Dai valori di Δk_{is} , emerge la chiara influenza della vicinanza dalla sede stradale sul bioaccumulo di particolato magnetico, la cui stima varia da 32 e 424 μg passando dalla sala Impressionismo – la più lontana dalla strada – a siti esterni, secondo il metodo in Chaparro, 2021.

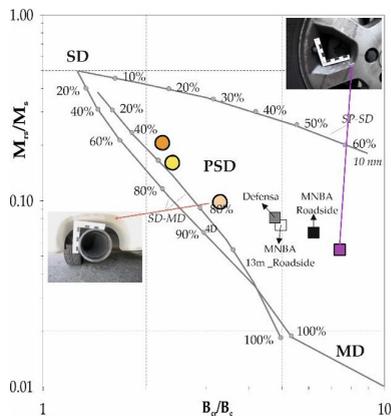


Figura 13: “Day plot” dei rapporti di isteresi mediati per sito, computati per le foglie di Fraxinus americana campionate nei pressi del MHN (in grigio) e per la specie Jacaranda Juss campionata vicino al MNBA, presso la Avenida del Libertador (in nero) e a 13 m di distanza, in bianco. I punti migrano, in funzione della distanza dalla strada e dell’entità dei bioaccumuli, da prevalenza di componenti da freni, a posizioni intermedie, tipiche di contaminazioni modeste (per i simboli, vd. didascalia di Fig. 3).

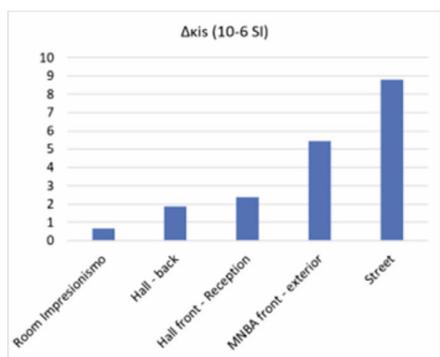


Figura 14: A sinistra, valori di suscettività differenziale di volume per sito di campionamento fogliare, in 10⁻⁶ SI, disposti al diminuire della distanza dalla strada. A destra, fase di esposizione lichenica su “Portrait d’Ernest Hoschedé et sa fille Marthe”, di Edouard Manet.

5. Conclusioni

I primi risultati derivanti dall'applicazione di tecniche di biomonitoraggio magnetico e chimico a contesti museali collocati in area urbana indicano le principali conclusioni riportate di seguito:

1. In ambiti da traffico veicolare, la distanza dalla sede stradale è il principale fattore che influenza i valori di suscettività magnetica delle foglie, come riscontrato sia al Parco Archeologico del Colosseo che ai Musei Nacional de Bellas Artes e Histórico Nacional di Buenos Aires. Le importanti differenze di bioaccumulo intercorse tra le foglie di diverse specie mettono in evidenza le sostanziali differenze nella fornitura di servizi ecosistemici di protezione ambientale. L'interpretazione del "Day Plot" è risultata maggiormente articolata, dipendendo dal contesto emissivo: ai Musei di Buenos Aires, è stato possibile riscontrare la consueta prevalenza di emissioni da freni nei siti stradali. Di converso, a Via dei Cerchi e al Palatino, la posizione dei campioni ha messo in luce componenti magnetiche attribuibili a molteplici componenti emmissive, siano esse polveri naturali, road dust e PM veicolare.
2. In attesa di misurare i trapianti lichenici esposti al Parco Archeologico del Colosseo e ai Museo di Buenos Aires, si riportano gli esiti delle esposizioni presso la Collezione Guggenheim di Venezia, in cui i parametri dipendenti dalla concentrazione di minerali magnetici sono risultati doppi rispetto a quelli dei siti indoor, a loro volta in linea con i campioni unexposed. Il "Day plot", a Venezia, ha messo in evidenza componenti presumibilmente da combustione, in un contesto di impatto ambientale moderato. A Buenos Aires, le prime misure operate su specie licheniche locali hanno mostrato una ottima dipendenza dei bioaccumuli dalla distanza della sede stradale, che ha permesso di stimare la variabilità degli accumuli tra strada e interno del museo in oltre un ordine di grandezza, in unità di massa.
3. Le analisi chimiche integrano in maniera sostanziale quelle magnetiche, che, a loro volta, sono rapide e a basso costo. A Venezia, gli accumuli di Zn, per i trapianti lichenici indoor, e di Sb, per quelli outdoor, hanno consentito di riconoscere nelle tinture murarie, nei filtri per l'aria e nella lavorazione artistica dei vetri le presumibili sorgenti emmissive. Al Parco Archeologico del Colosseo, le analisi chimiche hanno confermato gli importanti bioaccumuli sulle foglie di Via dei Cerchi, rispetto a quelle sul Palatino, già riscontrati con metodi magnetici. Dal punto di vista del riconoscimento delle sorgenti, le analisi chimiche possono fornire chiavi di lettura fondamentali quando le analisi magnetiche, quali il "Day plot", risultano di interpretazione complessa o non univoca.
4. L'uso di metodologie integrate e multidisciplinari è decisamente consigliato per delineare il ruolo di piante e licheni nel controllo e nella riduzione del particolato atmosferico inquinante in contesti museali inseriti in aree urbane complesse.

6. Bibliografia

- ¹⁾ A. Winkler, F. Boldrighini, T. Contardo, V. Lapenta, S. Loppi, A. Russo, G. Strano, A. Sgamellotti. Inquinamento Atmosferico e Magnetismo delle Polveri Sottili nella Villa e nei Giardini, in Atti dei Convegni Lincei, 349 (2023)
- ²⁾ A. Winkler, T. Contardo, V. Lapenta, A. Sgamellotti, S. Loppi. Assessing the impact of vehicular particulate matter on cultural heritage by magnetic biomonitoring at Villa Farnesina in Rome, Italy. *Sci. Total Environ.*, 823, 153729 (2022)
- ³⁾ A. Winkler, T. Contardo, T., A. Vannini, S. Sorbo, A. Basile, S. Loppi. Magnetic Emissions from Brake Wear are the Major Source of Airborne Particulate Matter Bioaccumulated by Lichens Exposed in Milan (Italy). *Appl. Sci.*, 10, 2073 (2020)
- ⁴⁾ D. J. Dunlop, Theory and application of the Day plot (MRS/MS versus HCR/HC) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J. Geophys. Res.*, 107 (2002)
- ⁵⁾ D. J. Dunlop, Theory and application of the Day plot (MRS/MS versus HCR/HC) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. *J. Geophys. Res.* 107 (2002)
- ⁶⁾ M.A.E. Chaparro, Airborne particle accumulation and loss in pollution-tolerant lichens and its magnetic quantification. *Environ. Pollut.* 288, 117807 (2021)

CHIARA ANSELMI^(*), MANUELA VAGNINI^(**),
MICHELA AZZARELLI^(**), ANTONIO SGAMELLOTTI^(***,****)

INDAGINI DIAGNOSTICHE NON-INVASIVE IN VILLA FARNESINA LA SALA DELLE NOZZE DI ALESSANDRO E ROXANE

Le indagini diagnostiche spettroscopiche non-invasive sono un potente strumento conoscitivo per ottenere informazioni sui materiali delle opere d'arte e sulla loro tecnica di esecuzione. I progressi tecnologici mettono oggi a disposizione strumenti portatili per effettuare analisi *in situ*, evitando in tal modo la movimentazione delle opere fragili e consentendo altresì di analizzare quelle inamovibili.

I risultati di queste analisi riguardano le proprietà chimico-fisiche dei materiali studiati e per questo motivo sono state solitamente dirette ad un pubblico piuttosto ristretto e costituito per lo più da restauratori e scienziati (chimici, fisici, geologi, ingegneri).

Tuttavia, è nostra profonda convinzione che la platea dei fruitori possa e debba essere estesa, poiché le informazioni che si ottengono dai materiali artistici non hanno solamente una valenza scientifica ma, in molti casi, presentano una forte connotazione storica al pari delle fonti documentali. Con il potenziamento delle strumentazioni, infatti, un numero sempre maggiore di informazioni diventa accessibile e queste, caratterizzando maggiormente i materiali, forniscono anche elementi relativi al loro processo di produzione, cioè circoscritti nel tempo e nello spazio, e dunque, informazioni di tipo storico. Inoltre, dall'analisi dei materiali si ottengono anche informazioni riguardanti la tecnica esecutiva, un aspetto fortemente caratterizzante per ciascun artista e che talvolta può fornire elementi determinanti nello studio di opere di incerta attribuzione e collocazione temporale. Naturalmente

^(*) Istituto CNR-IRET; via G. Marconi 2 - 05010 Porano (TR).

^(**) Laboratorio di Diagnostica per i beni culturali, Piazza Campello 2 - 06049 Spoleto (PG).

^(***) Accademia Nazionale dei Lincei, via della Lungara, 10 - 00165 Roma.

^(****) Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia, via Elce di sotto 8 - 06123, Perugia.

ciò vale per tutti quei pigmenti che nel corso dei secoli hanno sperimentato qualche forma di discontinuità: discontinuità nell'uso, cioè pigmenti che dalla loro scoperta non sono stati sempre usati e/o discontinuità compositiva, cioè pigmenti che pure usati con continuità mostrano variazioni di composizione associabili ai processi di produzione e/o alle zone di provenienza delle materie prime.

Un esempio molto recente in tal senso è l'identificazione del blu egizio nell'affresco di Raffaello "il Trionfo di Galatea", nella loggia omonima di Villa Farnesina (Anselmi *et al.* 2020). Questo ritrovamento, del tutto inatteso dopo secoli di oblio, e primo esempio tra i pochissimi a tutt'oggi noti nel Rinascimento, pone almeno due questioni: se l'uso di tale pigmento si sia interrotto dall'ultimo ritrovamento risalente al 1100, o abbia continuato sottotraccia interessando produzioni artistiche minori, e se gli altri tre esempi di uso rinascimentale attualmente noti e ad opera di pittori fortemente influenzati da Raffaello (J. Bredal-Jørgensen *et al.* 2011, G.S. de Vivo *et al.* 2019, M. Spring *et al.* 2019), siano collegati a questo precedente e senza dubbio illustre impiego.

Lo studio che viene qui presentato riguarda proprio la valenza storico-artistica delle analisi spettroscopiche non-invasive sulle opere d'arte, illustrando il caso della Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane in Villa Farnesina a Roma.

La Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane, al primo piano di Villa Farnesina, era la camera nuziale del proprietario, il banchiere senese Agostino Chigi, che ne fece decorare le pareti est e nord da Giovanni Antonio Bazzi, detto il Sodoma, nel secondo decennio del Cinquecento. La Sala prende il nome dall'affresco principale che si estende su tutta la parete nord e che raffigura le nozze di Alessandro Magno con Roxane. Sulla parete est è invece raffigurata la magnanimità di Alessandro verso la famiglia di Dario, sempre ad opera del Sodoma. La parete ovest non fu affrescata contemporaneamente alle altre due poiché vi era collocato il talamo dei coniugi Chigi e dunque la sua decorazione fu condotta successivamente alla loro morte, avvenuta per entrambi nel 1520.

Il tema scelto per la parete ovest è in continuità con quanto raffigurato sulle altre due pareti e rappresenta la doma del cavallo Bucefalo da parte di Alessandro Magno giovinetto.

Della parete ovest non si conosce né l'autore, né l'epoca in cui fu decorata e pertanto, in occasione di un restauro che ha coinvolto la parete est, è stato deciso di condurre una campagna di analisi spettroscopiche non-invasive sulle pareti nord, est ed ovest per studiare i materiali utilizzati e la tecnica esecutiva ed evidenziarne comunanze e differenze al fine di comprendere meglio la genesi della parete ovest alla luce delle pareti nord ed est.

Le tecniche impiegate per le analisi sono state la fluorescenza a raggi X (XRF) che fornisce informazioni sugli elementi chimici presenti sull'area di analisi e la riflettanza nel visibile (R-Vis) che fornisce informazioni sul "colore" dello strato superficiale dell'area di analisi; a queste due tecniche principali sono state affiancate, per ottenere conferme su alcuni pigmenti, la spettroscopia nel medio infrarosso (FT-MIR) e la spettroscopia Raman (RS).

Le analisi sono state condotte sulle parti non restaurate delle pareti nord ed est e sulle aree cromatiche comuni alle tre pareti.

PIGMENTI UTILIZZATI

Dalle analisi condotte è emerso che i pigmenti utilizzati sono gli stessi per ciascuna delle tre pareti, a meno di poche eccezioni che riguardano la sola parete nord, quella raffigurante le Nozze di Alessandro e Roxane.

Tra i pigmenti comuni si possono distinguere due categorie: quelli a base di ferro (Fe) e quelli non a base di ferro.

I pigmenti a base di ferro sono i più utilizzati nella pittura a fresco poiché molto stabili nei confronti di questa tecnica pittorica, quindi, non è sorprendente la loro presenza diffusa su tutte le pareti studiate. In particolare, sono stati identificati ocra gialla nei gialli/arancio, ocra/terra rossa per i rossi/arancio ed ematite nei viola.

La presenza di grandi quantità di ematite nei viola e la contemporanea assenza di coloranti organici è un dato degno di nota. Il ritrovamento sistematico di ematite nei viola lascia ipotizzare l'uso del *Caput Mortuum* un pigmento viola inorganico, per molti aspetti ancora poco conosciuto, ottenuto da pigmenti ricchi di ferro sottoposti a trattamento termico. Non era facile ottenere all'epoca una tonalità viola senza l'uso di coloranti organici ed evitando miscele di rosso e blu (Castagnotto *et al.* 2021). Il *Caput Mortuum* rappresentava l'unica soluzione "inorganica" per disporre di un pigmento viola.

Il dato che risulta ancora più interessante è la comunanza di quei pigmenti non a base di ferro che si ritrovano ugualmente impiegati sulle tre pareti.

Tali pigmenti sono gli azzurri e i gialli, e in particolare l'azzurro di smalto e l'antimoniato di piombo (o giallo di Napoli) e il giallo di piombo.

L'azzurro di smalto o smaltino, è un pigmento costituito da un vetro silico-potassico contenente ossidi metallici il cui colore blu è dovuto alla presenza di Cobalto (Co). Lo spettro di riflettanza è molto caratteristico

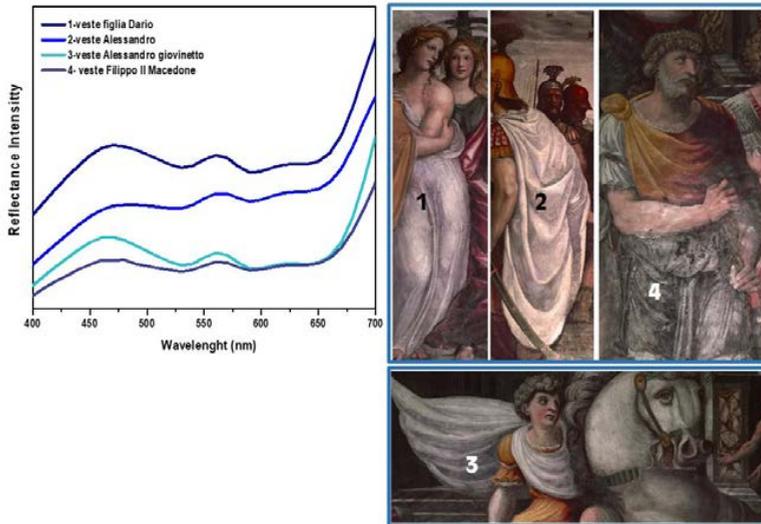


Fig. 1 – Spettri di riflettanza nel visibile che mostrano la presenza dell’azzurro di smalto sulle pareti della Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane.

(fig. 1) e, unitamente all’individuazione di Co all’XRF, permette una identificazione univoca.

Il suo uso è stato rilevato in tutte e tre le pareti della Sala delle Nozze. Ciò che rende questo risultato interessante è la presenza di arsenico (As) e bismuto (Bi) in tutti i punti ove sia stata riscontrata la presenza di questo pigmento. Questo tipo di impurezze, soprattutto il bismuto, sono associate al metodo di produzione dello smaltino, e nel caso particolare sono riconducibili alla produzione di smaltino che veniva effettuata in Germania estraendo la materia prima da miniere dove al cobalto era associato anche questo elemento (Haldi, Seccaroni 2016). Lo smaltino contenente arsenico e bismuto si diffuse in pittura per tutto il XVI sec, quindi la presenza di questa specifica impurezza nell’azzurro di tutte e tre le pareti, ne colloca la decorazione all’interno del XVI sec. Inoltre, lo stesso tipo di smaltino, si ritrova anche nel cielo della Loggia di Amore e Psiche, al primo piano di Villa Farnesina, affrescata da Raffaello e bottega negli stessi anni in cui il Sodoma decorava la sala al primo piano (Seccaroni *et al.* 2018).

Altre informazioni interessanti sono state ricavate dai pigmenti gialli non a base di Fe.

Ne sono stati identificati due: un giallo a base di piombo e antimonio (antimoniato di piombo) detto anche Giallo di Napoli ed un giallo a base di piombo. Il cosiddetto Giallo di Napoli, identificato univocamente mediante XRF e spettroscopia Raman, è uno dei pigmenti artificiali più antichi insie-

me al blu egizio a cui ne contende il primato. Il suo utilizzo prevalente, sin dalla sua invenzione, è stato nell'ambito vetrario e nella ceramica, tanto che la prima testimonianza nel mondo occidentale dell'impiego di un antimoniato di piombo come pigmento è riconducibile ad un dipinto del 1630 ca. (Agresti 2013).

Bisogna quindi notare come la presenza di Giallo di Napoli nella Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane rappresenti un caso estremamente precoce dell'uso di questo pigmento in pittura.

Anche il giallo di Napoli è stato individuato nella Loggia di Amore e Psiche su alcuni dei frutti ivi raffigurati. Poiché l'esecuzione degli affreschi sulla volta della Loggia risale agli stessi anni in cui il Sodoma affrescava le pareti della Sala delle Nozze, e vista la coincidenza di due pigmenti (smaltino con bismuto e arsenico, e giallo di Napoli), si può ipotizzare una circolazione comune – e allo stesso tempo connotata da forte sperimentazione- dei materiali pittorici all'interno dei cantieri artistici della Villa.

Nella Sala delle Nozze ritroviamo il Giallo di Napoli in tutte le sfumature più chiare di questa tonalità. Ad esempio, nella veste di Roxane che si prepara alle nozze, nella veste della figlia di Dario nella parete est e sulle vesti di Alessandro giovinetto e del padre Filippo II Macedone, nella parete ovest.

Un altro pigmento giallo – un ossido di piombo (PbO), chiamato litargirio – è stato individuato in tutte e tre le pareti. La sua caratterizzazione univoca non è sempre semplice poiché il piombo (Pb) è molto diffuso come componente principale di un pigmento bianco (biacca) molto usato in pittura – anche se sconsigliato nell'affresco – e dunque la sua presenza non è immediatamente associata a tonalità diverse dal bianco.

L'individuazione del litargirio è stata possibile grazie ad una zona nel paesaggio in cui esso è utilizzato in superficie e senza giallo di Napoli, così da ottenere uno spettro di riflettanza caratteristico e non distorto da miscele con altri gialli.

Infatti, come si vede nella figura (Fig. 2) le due zone analizzate sulla parete nord presentano gli stessi elementi chimici (Ca, Fe, Pb) ma in proporzioni differenti. Poiché stiamo studiando un affresco, la presenza di calcio (Ca) è ovviamente ubiquitaria e sovrasta gli altri elementi ma non va considerata, quindi la nostra attenzione si concentra sulle quantità relative degli altri elementi diversi dal Ca: ferro (Fe) e piombo (Pb). La prima area gialla, raffigurante la veste di un'ancella di Roxane mostra un quantitativo di Fe superiore a quello di Pb. Viceversa, nella seconda area, raffigurante un paesaggio sullo sfondo, la quantità di Pb è maggiore di quella di Fe.

Le derivate degli spettri di riflettanza misurati su queste zone restituiscono due spettri totalmente diversi. Lo spettro della veste è quello di un giallo a base di ferro, mentre lo spettro del paesaggio è differente: poiché in quest'area la quantità di piombo è maggiore e lo spettro non è quello di un

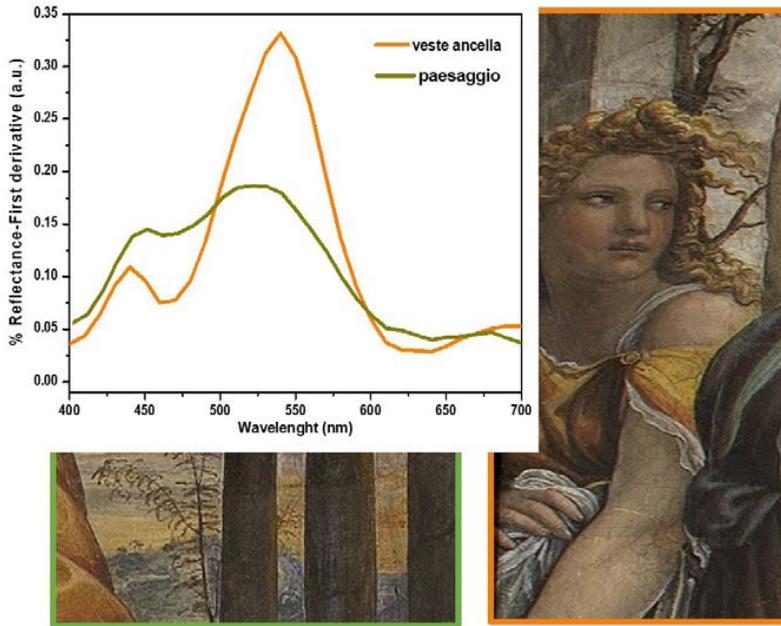


Fig. 2 – Confronto tra le derivate prime degli spettri di riflettanza misurati su una zona del paesaggio e sulla veste di un'ancella di Roxane, nella parete nord.

giallo a base di ferro, è ipotizzabile la presenza di un giallo a base di piombo, in particolare di litargirio come indicato dalla derivata prima (Toffoletto 2015). In questo caso particolare, l'impiego di due tecniche non-invasive che lavorano a profondità diverse ci permettono di ottenere una "stratigrafia non invasiva" partendo dagli elementi chimici presenti nell'area di misura (XRF) e raffinando il risultato con la tecnica di riflettanza che dà informazioni sullo strato superficiale. Unendo i dati di queste due misure possiamo stabilire se siamo in presenza di strati sovrapposti, o di miscele, o di singoli strati di pigmento.

TECNICA ESECUTIVA

Alcuni elementi interessanti sono emersi riguardo la tecnica di esecuzione delle tre pareti.

Anzitutto l'importanza che, all'interno della sala, è stata riservata alla parete nord, quella raffigurante le Nozze di Alessandro e Roxane, attraverso l'impiego da parte del Sodoma di materiali più ricercati e preziosi rispetto alla parete est.

Infatti in questa parete, e solo in questa parete, sono stati individuati lapislazzuli, cinabro e finiture in oro sugli elementi architettonici e di arredo raffigurati, come lo specchio e le colonne.

In particolare, il lapislazzuli, confermato dalla spettroscopia nel medio infrarosso (FT-MIR), pigmento particolarmente prezioso e costoso, è stato utilizzato sia da solo che in miscela o sovrammesso all'azzurro di smalto, come hanno univocamente mostrato le analisi XRF congiuntamente alla spettroscopia di riflettanza nel visibile. Tracce di cinabro sono state individuate nelle tende del baldacchino di Roxane.

Le altre campiture rosse delle tre pareti risultano essere composte dagli stessi pigmenti e realizzate con la medesima tecnica pittorica, cioè quella di utilizzare come pigmento principale una terra/ocra rossa che viene addizionata di ematite per ottenere toni più scuri.

Il dato più interessante riguardo la tecnica di esecuzione è senz'altro quello che riguarda i gialli.

Come già detto, i pigmenti gialli utilizzati sono gli stessi per tutte e tre le pareti, un dato questo già di per sé particolarmente rilevante vista la natura – non comune - dei gialli rinvenuti. Un ulteriore, interessante aspetto, risiede nel modo in cui sono state dipinte queste aree gialle.

Nella parete est e nella parete nord si ritrova lo stesso *modus operandi* nella realizzazione di queste campiture e cioè, una base di ocra gialla e giallo di piombo e, nello strato superficiale, la presenza di giallo di Napoli laddove si trova una sfumatura più chiara e “fredda” di questa tonalità.

Nella parete ovest sono stati rinvenuti gli stessi tre pigmenti gialli, ma con una sostanziale differenza nel modo di usarli. Infatti nella parete ovest si nota in superficie non più la presenza del giallo di Napoli, ma del litargirio. La presenza del giallo di Napoli nell'area di misura risulta tuttavia evidente dalle analisi XRF dei gialli della parete ovest, a testimoniare che i materiali di partenza sono gli stessi e che la differenza riguarda la sola tecnica esecutiva. Per visualizzarla meglio sono riportati (Fig. 3) le derivate degli spettri di riflettanza dei gialli delle tre pareti. È evidente la diversità tra la parete ovest dove prevale la forma spettrale del litargirio dalle due pareti nord ed est dove invece lo spettro prevalente è quello del giallo di Napoli con evidenze di ocra gialla.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Dalle analisi spettroscopiche non-invasive condotte sulle tre pareti principali (nord, est e ovest) della Sala delle Nozze di Alessandro e Roxane, sono emersi elementi riguardanti i materiali pittorici e la tecnica esecutiva

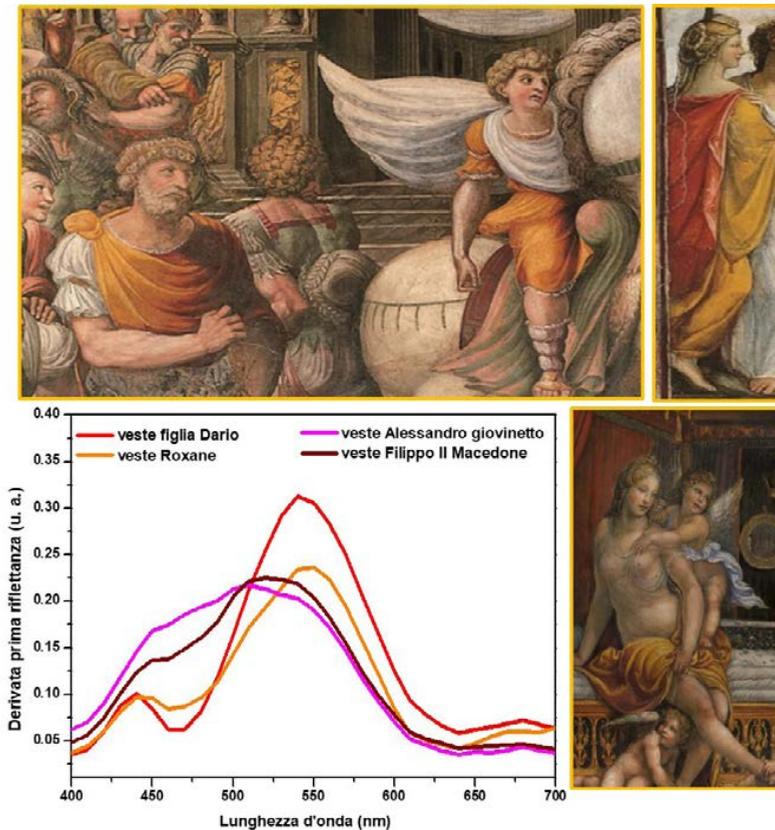


Fig. 3 – Confronto tra le derivate prime degli spettri di riflettanza misurati sui gialli delle tre pareti.

che si sono rivelati utili per una migliore comprensione della genesi decorativa della parete ovest, finora sconosciuta.

Infatti tutto ciò che si sa riguardo questa parete, raffigurante *La doma di Bucefalo*, è che la sua esecuzione risale a dopo il 1520 e che l'autore non è il Sodoma per un'evidente difformità stilistica rispetto alle altre due pareti. La comunanza dei pigmenti utilizzati in tutte e tre le pareti – e soprattutto di alcuni in particolare - lascia pensare che il periodo di esecuzione sia molto ravvicinato al 1520. Anzitutto la presenza di azzurro di smalto contenente impurezze di arsenico e bismuto colloca l'esecuzione all'interno del XVI secolo; ma è la quantità e la tipologia dei pigmenti gialli che fornisce l'elemento più importante per circoscrivere la datazione della parete ovest.

Il Sodoma usa tre tipi di gialli per affrescare le pareti nord ed est: oca gialla, litargirio e giallo di Napoli. Gli stessi tre gialli si trovano anche sulla

parete ovest di cui si sa per certo che non è opera del Sodoma e che è stata affrescata successivamente.

Questo dato è di per sé sorprendente perché, coincidendo tre gialli su tre – due dei quali poco comuni – non ha certo il carattere di un evento casuale e significa almeno due cose:

1. che la parete ovest è stata affrescata poco dopo il 1520, dal momento che sono stati usati gli stessi pigmenti delle altre due pareti i quali, dunque, erano ancora disponibili ed utilizzabili. Dai dati raccolti finora infatti, si nota che le forniture dei pigmenti utilizzati per decorare Villa Farnesina non sono uniformi poiché nel corso degli anni si assiste ad una variazione nelle formulazioni dei materiali utilizzati. Ad esempio l'azzurro di smalto della Sala delle Nozze è lo stesso della Loggia di Amore e Psiche ed ha una composizione differente rispetto a quello che è stato utilizzato da Sebastiano del Piombo per le lunette nella Loggia di Galatea (dati non pubblicati) dipinta circa 6/7 anni prima. Inoltre anche il giallo di Napoli è stato individuato sia nella Loggia di Amore e Psiche che nella Sala delle Nozze. Sembra quindi che i pigmenti utilizzati dal Sodoma, e quelli utilizzati dalla bottega di Raffaello per la Loggia di Amore e Psiche appartenessero alla medesima fornitura di materiali. Affinché questi pigmenti potessero essere ancora disponibili per un intervento di decorazione successivo a quello del Sodoma, è ragionevole pensare che esso debba avere avuto luogo almeno prima del sacco di Roma (maggio 1527), quando le devastazioni ad opera dei lanzichenecchi – le cui tracce in Villa Farnesina sono ancora ben visibili – non avrebbero potuto consentire la conservazione di tali materiali che verosimilmente sarebbero andati perduti e dunque, nel caso dell'esecuzione di un nuovo affresco, si sarebbero dovuti rimpiazzare *ex novo* con pigmenti che realisticamente avrebbero avuto, a parità di tono cromatico, diversa composizione chimica;
2. chi li ha utilizzati doveva necessariamente conoscere il *modus operandi* del Sodoma. Infatti la particolarità tecnica rilevata dalle analisi non-invasive è che i tre tipi di gialli si ritrovano sempre tutti mescolati nelle aree di questa tonalità. Cioè, le aree gialle vengono costruite a partire da tre pigmenti diversi mescolati tra loro.

Questa coincidenza nella tecnica esecutiva può aiutare a far luce sull'autore della parete ovest in quanto solo una persona che conosceva la tecnica pittorica del Sodoma poteva sapere della sua scelta di mescolare tre tipi ben precisi di pigmenti gialli per costruire la volumetria di queste aree.

Quindi verosimilmente si tratta di un artista che conosceva e frequentava anche “artisticamente” il Sodoma, tanto da conoscerne la tecnica esecutiva e replicarla, seppure non eguagliandolo nelle finzze tecniche come

quella di porre il giallo di Napoli come rifinitura di superficie nelle aree gialle più chiare.

È interessante sulla base di queste evidenze ottenute dalle analisi non-invasive, menzionare il ruolo di almeno due artisti coevi del Sodoma e da lui ben conosciuti che la letteratura riferisce essere vicini sia ad Agostino Chigi che al fratello Sigismondo il quale, dopo la morte di Agostino e della moglie di lui Francesca Ordeaschi, si trasferì da Siena nella Villa Farnesina: siamo alla fine del 1520.

Il primo è Bartolomeo di David a cui attualmente risulta attribuita la “Bataglia di Isso”, nella parete sud della Sala delle Nozze e che sembra sia stato aggregato dal Sodoma stesso alla commissione (Sricchia-Santoro 1982), elemento questo che spiegherebbe la precisa conoscenza dei materiali impiegati già dal Sodoma. Poco è noto del soggiorno romano di questo artista a cui appartiene anche un “Corteo di soldati” attualmente alla Galleria Colonna, ma è probabile che tale soggiorno abbia avuto luogo tra il 1514 ed il 1527, unico periodo della vita del pittore attualmente non documentato. Prima del 1514 e dopo il 1527, il pittore risulta attivo tra Siena e dintorni (Sricchia-Santoro 1982).

Un interessante studio (Bartalini 2014) sulla Sala delle Nozze e sulle vicende del Sodoma negli anni successivi alla sua realizzazione, getta luce anche sulla figura di un pittore amico di vecchia data del Sodoma e già padrino del figlio di questi nel 1511, cioè Girolamo Genga, presente a Roma tra il 1521 e il 1523.

Nel 1521 il Sodoma torna a Roma per aprirvi una bottega come testimonia un documento in cui il pittore si impegna a tenere presso di sé, come garzone, il figlio di un giudice folignate. Negli stessi anni Girolamo Genga si trova a Roma, inserito nella cerchia di relazioni del Sodoma ed in particolare intrattiene rapporti stretti con Sigismondo Chigi. Fu infatti proprio Sigismondo Chigi a procurare, a più riprese, pietre ed altri materiali preziosi a Girolamo Genga per inviarli al duca Francesco Maria della Rovere impegnato nel progetto della pesarese villa dell'imperiale (Bartalini 2014). Questi materiali pregiati vennero presi dal patrimonio del fratello Agostino tanto da far nascere un contenzioso per aver intaccato l'eredità dei nipoti. Nel 1522 è attestata, da fonti epistolari, la presenza a Roma di Genga e, in una lettera dello stesso Genga al duca di Urbino, datata 4 luglio 1523, egli afferma: “Ho fatto pratica a casa Chigi e credo esser servito, perché ieri meser Gismondo venne a vedermi lavorar de una bona voglia e fra doi di spero saperne quello n'abbia a esser”. L'esito di questa visita sarà poi una ulteriore fornitura di materiali pregiati.

Rimane il dubbio su quale potesse essere l'attività svolta tra il 1522 e l'agosto del 1523 per conto di Sigismondo Chigi e che lo stesso Genga descrive, nel luglio 1523, essere avvenuta presso “casa Chigi”. Dal settembre 1523 Genga non è più a Roma ma risulta stabilmente impegnato nella villa dell'Imperiale a Pesaro (Bartalini 2014).

BIBLIOGRAFIA

- AGRESTI 2013 = G. AGRESTI, *I gialli di piombo, stagno, antimonio: colore e materia dell'opera d'arte*. PhD Thesis, Viterbo 2013.
- ANSELMINI et al. 2020 = C. ANSELMINI, M. VAGNINI, C. SECCARONI, M. AZZARELLI, T. FRIZZI, R. ALBERTI, M. FALCIONI, A. SGAMELLOTTI, *Imaging the antique: unexpected Egyptian blue in Raphael's Galatea by non-invasive mapping*. Rend. Fis. Acc. Lincei, 31, 913-917, 2020.
- BARTALINI 2014 = R. BARTALINI, *Sulla camera di Alessandro e Rossane alla Farnesina e sui soggiorni romani del Sodoma (con una nota su Girolamo Genga a Roma e le sue relazioni con i Chigi)*, Prospettiva, 153, 39-73, 2014.
- BREDAL-JØRGENSEN et al. 2011 = J. BREDAL-JØRGENSEN, J. SANYOVA, V. RASK, M.L.SARGENT, R.H. THERKILDSSEN, *Striking presence of Egyptian blue identified in a painting by Giovanni Battista Benvenuti from 1524*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 401, 1433-1439, 2011.
- CASTAGNOTTO et al. 2021 = E. CASTAGNOTTO, F. LOCARDI, S. SLIMANI, D. PEDDIS, L. GAGGERO, M. FERRETTI, *Characterization of the Caput Mortuum purple hematite pigment and synthesis of a modern analogue*. Dyes and Pigments, 185, 108881-108889, 2021.
- DE VIVO et al. 2019 = G.S. DE VIVO, A.VAN LOON, P. NOBLE, P. HIRAYAMA, Y. ABE, I. NAKAI, D. BULL, *An Unusual Pigment in 16th-century Ferrara: 'Egyptian Blue' in Garofalo's Adoration of the Magi and Ortolano's St Margaret*, in *Trading paintings and painters' materials 1550-1800*, 136-148, Londra 2019.
- HALDI, SECCARONI 2016 = J.-P.HALDI, C. SECCARONI, *Cobalto, zaffera, smalto dall'antichità al XVIII secolo*, ENEA, Roma 2016.
- LLUVERAS et al. 2010 = A. LLUVERAS, A. TORRENTS, P. GIRÁLDEZ, M. VENDRELL-SAZ, *Evidence for the use of egyptian blue in an 11th century mural altarpiece by SEM-EDS, FTIR and SR-XRD (church of Sant Pere, Terrassa, Spain)*, Archaeometry 52, 2, 308-319, 2010.
- SECCARONI et al. 2018 = C. SECCARONI, N. ARESI, T. FRIZZI, C. ANSELMINI, A. SGAMELLOTTI, *Raphael's workshop at Villa Farnesina in Rome: the frescoed vault of Cupid and Psyche investigated by macro-X-ray fluorescence scanning*. Rend. Fis. Acc. Lincei 29, 499-510, 2018.
- SPRING et al 2019 = M. SPRING, R. BILLINGE, G. VERRI, *A Note on an Occurrence of Egyptian Blue in Garofalo's The Holy Family with Saints Elizabeth, Zacharias, John the Baptist (and Francis?)*, «National Gallery Technical Bulletin», 40, 74-85, 2019.
- SRICCHIA-SANTORO 1982 = F. SRICCHIA-SANTORO, *Bartolomeo di David?*, Prospettiva, 29, 32-40, 1982.
- TOFFOLETTO 2015 = E. TOFFOLETTO, *Analisi non Invasive per la Caratterizzazione di Dipinti ad Olio su tela, Conservati nel Museo Ca' Rezzonico di Venezia*, Degree Thesis, Università Ca' Foscari, Venezia 2015.
- VAGNINI et al. 2021 = M. VAGNINI, C. ANSELMINI, M. AZZARELLI, A. SGAMELLOTTI, *Things Always Come in Three: Non-Invasive Investigations of Alexander and Roxane's Wedding Room in Villa Farnesina*, Heritage, 4, 2792-2809, 2021.

ANTONIO COSTANZO^(*), SERGIO FALCONE^(*), CARMELO LA PIANA^(*),
VIRGINIA LAPENTA^(**), MASSIMO MUSACCHIO^(***), ANTONIO
SGAMELLOTTI^(**), MARIA FABRIZIA BUONGIORNO^(***)

VIBRAZIONI INDOTTE DAL TRAFFICO SUI BENI CULTURALI IN AREA URBANA: IL CASO DI VILLA FARNESINA A ROMA

ABSTRACT – Lo studio è stato mirato ad analizzare le vibrazioni indotte dal traffico sulla Villa Farnesina. La villa fu progettata ed eretta dall’architetto Baldassarre Peruzzi e le pareti, le volte e le logge furono decorate con affreschi attribuibili a Raffaello e ad altri importanti pittori del Rinascimento italiano. Tutto questo dimostra l’elevato valore del patrimonio culturale rappresentato dalla villa, non solo per la sua valenza storico-architettonica, ma anche per i singoli affreschi che la decorano. Tuttavia, la Villa Farnesina, trovandosi nei pressi del Lungotevere, subisce un’elevata esposizione alle pericolose vibrazioni dovute al traffico urbano anche con il passaggio di mezzi pesanti, tanto che nei primi anni Settanta è stata realizzata una pavimentazione antivibrante per la sua salvaguardia. Un monitoraggio geofisico della durata di sei mesi ha consentito di analizzare la propagazione delle onde sull’edificio, caratterizzando le vibrazioni dovute all’attuale livello di traffico. I risultati mostrano i livelli di vibrazione registrati sui diversi piani dell’edificio, che seppur con valori inferiori alla soglia indicata dalle normative nazionali ed internazionali, vanno tenuti sotto controllo data l’elevata vulnerabilità degli affreschi.

INTRODUZIONE

La villa di Agostino Chigi — denominata “la Farnesina” quando divenne proprietà dei Farnese — progettata dal senese Baldassarre Peruzzi e affrescata da artisti del calibro di Raffaello, Sebastiano del Piombo, Sodoma e lo stesso Peruzzi, è una delle più alte espressioni del Rinascimento italiano. Divenne presto un modello in tutta Europa anche per le sue peculiari

^(*) Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Rende (CS).

^(**) Accademia Nazionale dei Lincei, Roma.

^(***) Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Roma.

caratteristiche di villa suburbana, circondata da un giardino ricco di piante esotiche, fungendo da "*hortus conclusus*".

Tuttavia, anche a causa del fiume Tevere, che la lambisce, la villa ha subito nel corso dei secoli diverse modifiche: le Logge di Amore e Psiche e di Galatea, poste al piano terra e aperte sul giardino, sono state chiuse per proteggere gli affreschi dalle avverse condizioni meteorologiche e dall'allagamento del Tevere. A seguito dell'alluvione di Roma del 28 dicembre 1870 con incrementi del livello dell'acqua del fiume fino a 17 m, si procederà alla regolarizzazione dell'alveo fino a 100 m e alla realizzazione degli argini del Tevere, demolendo anche gli edifici preesistenti sulla sponda del fiume e gran parte dei giardini a nord di Villa Farnesina. La realizzazione delle muraure metteva già a dura prova la resilienza dell'edificio, tanto che il duca di Ripalda, proprietario della villa nell'Ottocento, riuscì a sostituire i battenti per la realizzazione delle fondazioni con aria compressa per evitare che le forti vibrazioni provocassero il distacco degli intonaci affrescati. Verso il 1950 si concretizzò ciò che il duca di Ripalda aveva temuto: con l'aumento del traffico motorizzato pesante sul tratto di Lungotevere adiacente alla Villa Farnesina, iniziò a manifestarsi un'accentuazione del danno agli elementi che decorano l'esterno dell'edificio e negli intonaci affrescati che decorano l'interno.

Dal 1953 al 1956, per mezzo di oscillografi, furono organizzate tre campagne di rilevamento per rilevare le vibrazioni che arrivavano alla Farnesina. Una commissione di specialisti fu nominata dall'Accademia dei Lincei presieduta dal Prof. Ing. Gustavo Colonnetti, con lo scopo di studiare il piano di difesa della Farnesina. Dopo l'analisi delle potenziali opere sulla villa, al fine di evitare eventuali effetti negativi tenendo conto delle condizioni geologiche e ambientali, la commissione propose un intervento sull'infrastruttura stradale per ridurre le vibrazioni che impattano sull'antico edificio (COLONNETTI 1959). La struttura di intercettazione assumeva la forma di un complesso oscillante costituito dalla massa di un nuovo manto stradale poggiante su elementi elastici: "una piastra galleggiante" che aveva lo scopo di ridurre ad un quinto l'ampiezza residua delle vibrazioni, limite totalmente compatibile con la conservazione degli affreschi. I lavori iniziarono nell'agosto del 1970 — oltre dieci anni dopo la proposta — grazie all'intervento del Comune di Roma e si conclusero in soli quattro mesi. La struttura raggiunge una profondità di 1,65 m e si estende in lunghezza lungo l'asse stradale per 64,52 m con una larghezza di 13,50 m. La carreggiata è stata suddivisa lungo l'asse della strada in due metà indipendenti, ciascuna delle quali è un blocco monolitico oscillante del peso di circa 400 tonnellate poggiante su poco più di 1000 tamponi di gomma. Alle due testate, per evitare lo sbalzo dei veicoli dove la nuova struttura elastica incontra la vecchia zavorra statica, è stato inserito un comune giunto a ponte lungo 2 metri. Si

trattava quindi di una robusta piastra in cemento armato collegata da un lato con un cardine alla struttura elastica oscillante e, dall'altro, in corrispondenza del vecchio fondo stradale tramite un cuscino bituminoso. Rappresenta il primo caso in Europa (e non solo) di ristrutturazione di una strada per salvaguardare un monumento danneggiato dal traffico intenso.

Sia per la natura alluvionale del terreno di fondazione che per la realizzazione degli argini fluviali (e per il conseguente innalzamento della falda acquifera), l'edificio continua ancora oggi a subire, nelle sue varie parti, progressive micro-deformazioni a seguito delle quali, inevitabilmente si producono micro-fessure sia sui dipinti che sulle pareti.

In questo contesto di elevata vulnerabilità, il progetto di ricerca ancora in corso a Villa Farnesina da parte dell'INGV nell'ambito del Progetto Pianeta Dinamico ha avuto anche lo scopo di misurare l'effetto delle vibrazioni al giorno d'oggi, così da considerare l'aumento del traffico veicolare, ma anche il miglioramento dell'arteria stradale sia in termini strutturali che di materiali.

RETE TEMPORANEA DI REGISTRAZIONE DELLE VIBRAZIONI

Una rete sismica temporanea è stata temporaneamente installata all'interno e intorno alla villa Farnesina tra ottobre 2020 e marzo 2021, al fine di registrare continuamente le vibrazioni ambientali. La rete è stata progettata per indagare gli effetti sulla villa, in termini di vibrazioni indotte dal traffico veicolare transigente sia sul Lungotevere, che su via della Lungara. La prima di queste due strade rappresenta la principale fonte di rumore essendo una delle arterie più importanti che attraversano il centro storico di Roma, inoltre è caratterizzata dal passaggio anche di mezzi pesanti.

La rete sismometrica è stata costituita da dieci stazioni sismiche: due poste nel giardino, a piano terra lato Lungotevere (T1184 in figura 1) e dal lato opposto in prossimità di via della Lungara (T1186 in figura 1); due al piano interrato, anche qui su entrambi i lati (T1192 e T1189 in figura 1); tre al primo piano (T1191, T1181, T1188 in figura 1); tre al secondo piano (T1190, T1182, T1185 in figura 1).

Da notare che particolare attenzione è stata dedicata al monitoraggio della Loggia di Galatea, che ospita il famoso affresco di Raffaello e risulta maggiormente esposta essendo sul lato Lungotevere. Infatti, prima della realizzazione del progetto Colonnati, la loggia subì distacchi dell'intonaco affrescato sia durante la seconda metà dell'Ottocento, quando si dovette sostituire i deleteri battipalo con bombole d'aria durante la costruzione degli argini del Tevere (TESTA 2002), che nella seconda metà del Novecento



Fig. 1 – Distribuzione delle stazioni sismometriche componenti la rete temporanea installata all'interno della Villa Farnesina: nell'immagine a sinistra quelle nel giardino ed al piano seminterrato; nei riquadri a destra quelle al primo ed al secondo livello della villa (planimetrie da CUNDARI 2017).

a causa dell'aumento del traffico urbano, tanto che il direttore dell'Istituto Centrale del Restauro decise di mettere delle reti sotto le volte per evitare che le parti distaccate impattassero sul pavimento (Accademia dei Lincei 2020). Pertanto, per analizzare come le onde si propagano ai diversi livelli dell'edificio, sono state collocate tre stazioni lungo la verticale che attraversa la loggia: nel seminterrato (T1192), a pavimento (T1191) e sopra la volta (T1192), oltre a quella installata in giardino sullo stesso lato (T1184). Gli altri sensori sono stati collocati in corrispondenza della Loggia di Amore e Psiche e sul lato opposto della villa, al fine di valutare come le vibrazioni diminuiscono allontanandosi dalla sorgente principale.

Le stazioni erano composte da digitalizzatori CENTAUR (Nanometrics 2021a), ciascuno dotato di sismometro a banda larga TRILLIUM (Nanometrics 2021b) e accelerometro TITAN (Nanometrics 2021c). Le storie temporali sono state registrate nelle tre direzioni ortogonali orientate lungo il nord-sud, est-ovest e su-giù. I dati sono stati campionati a 500 Hz utilizzando convertitori analogico-digitali a 24 bit. Il sincronismo temporale è stato assicurato dal sistema GPS integrato in ciascuna stazione (COSTANZO 2019). È stata implementata una rete Wireless locale per la trasmissione dei dati grazie ad un set di antenne, che ha permesso di collegare le stazioni alla linea internet messa a disposizione dall'Accademia dei Lincei. In questo modo le registrazioni delle stazioni sismiche sono state trasmesse in tempo reale al server situato nel Laboratorio dei Beni Culturali della sede dell'INGV di Rende (fig. 2), consentendo di tenere sotto controllo il funzionamento delle stazioni e di intervenire nel caso di malfunzionamenti.

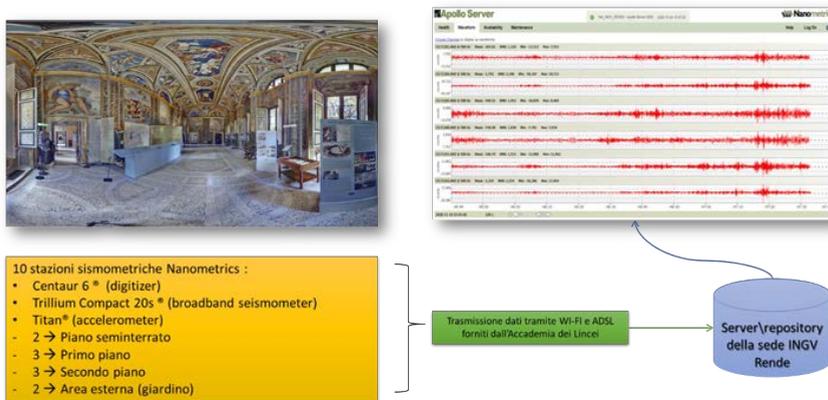


Fig. 2 – Immagini di alcune postazioni di installazione all'interno della Villa Farnesina e schema di funzionamento del sistema di trasmissione dati al server INGV.

Per analizzare le vibrazioni indotte dal traffico sono state effettuate analisi nel dominio del tempo e della frequenza. In questo lavoro sono riportati i risultati preliminari ottenuti dalle registrazioni di 24 ore il 26 ottobre 2020. Le registrazioni orizzontali sono state ruotate in via preliminare lungo le due principali direzioni ortogonali dell'edificio (longitudinale e trasversale). I valori di velocità sono tracciati nel dominio del tempo per analizzare il movimento delle particelle; mentre le analisi statistiche sono state eseguite nel dominio della frequenza mediante la Densità spettrale di potenza (Power Spectral Density — PSD), al fine di descrivere come l'energia si distribuisce sul contenuto di frequenza. Le PSD sono state ottenute elaborando i segnali registrati attraverso finestre temporali di 250 s nell'intervallo 0,1-50 Hz (con 256 passi di frequenza in scala logaritmica), quindi sono stati calcolati i valori medi e le deviazioni standard sulle registrazioni giornaliere.

PRINCIPALI RISULTATI

Nella figura 3 sono tracciate le PSD per i due siti al piano terra situati all'esterno dell'edificio. Sul sito nei pressi del Lungotevere è mostrata un'energia significativa nella gamma di frequenza compresa tra 10 e 30Hz, con le ampiezze massime in direzione trasversale quasi parallele al tratto dell'arteria stradale. Questo contenuto di frequenza identifica le vibrazioni indotte dal traffico urbano. Infatti, un contenuto di frequenza coerente con quello riscontrato fu rilevato attraverso le misure condotte sotto la guida di Colonnetti, a seguito delle prove di impatto effettuate dalla Società Saga tra il 1953

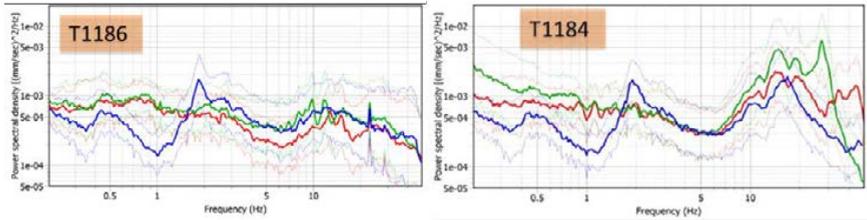


Fig. 3 – Densità spettrali di potenza calcolate su registrazioni continue di 24h nei due siti posti nel giardino della Villa Farnesina: lato di Via della Lungara (T1186) e lato Lungotevere (T1184). Le curve blu, rossa e verde rappresentano rispettivamente le componenti verticale, longitudinale e trasversale.

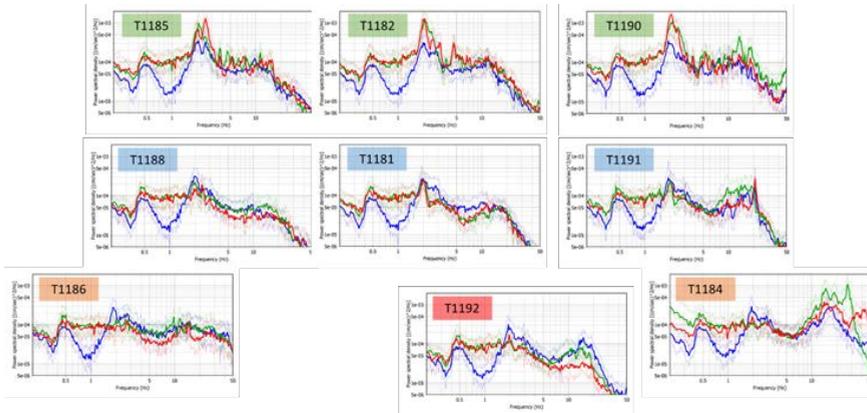


Fig. 4 – Densità spettrali di potenza calcolate su registrazioni continue di 24h all'interno ed all'esterno della Villa Farnesina (cf. Fig. 1 per le posizioni di registrazione). Le curve blu, rossa e verde rappresentano rispettivamente le componenti verticale, longitudinale e trasversale.

e il 1956 per caratterizzare le vibrazioni dovute al traffico sul Lungotevere. Si evidenzia che l'ampiezza massima nella stessa fascia di frequenza è di un ordine di grandezza inferiore per la stazione lato via della Lungara.

Il confronto con le PSD all'interno della Villa mostrano come venga attenuato il contenuto energetico relativo al traffico stradale (fig. 4); infatti, seppur sono ancora rilevabili nell'intervallo tra 10Hz e 20Hz una serie di picchi, che hanno ampiezze di densità di potenza decisamente inferiori a quelli ottenuti nelle registrazioni esterne sul lato Lungotevere. Inoltre, gli stessi picchi di potenza fino a 20Hz non si rilevano più spostandosi

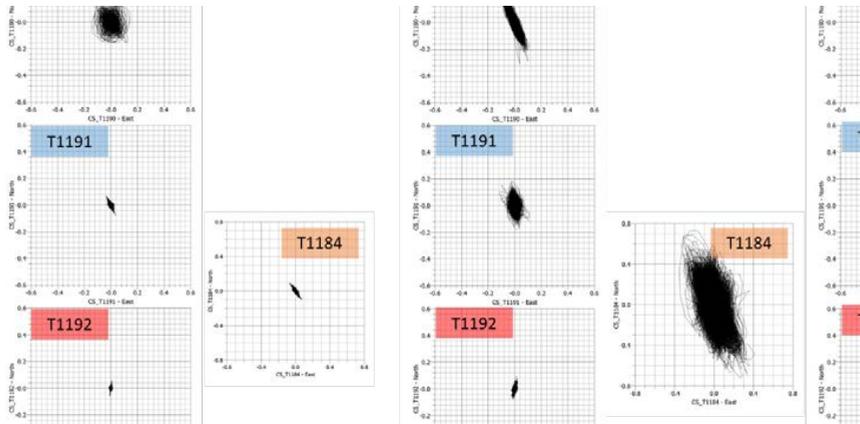


Fig. 5 – Moto in termini di velocità nel tempo combinando le registrazioni orizzontali continue su 24h all’interno ed all’esterno della Villa Farnesina sul lato Lungotevere (cf. Fig. 1 per le posizioni di registrazione).

verso via della Lungara. Da notare che le ampiezze della densità di potenza sono generalmente inferiori nel seminterrato rispetto ai livelli superiori dell’edificio.

Inoltre, le componenti orizzontali mostrano picchi di potenza nel contenuto di frequenza intorno ai 2Hz (fig. 5), che aumentano dal piano interrato al 2° piano. Due picchi, più in dettaglio, sono rilevabili dalle curve a circa 2,15Hz e 2,52Hz lungo tutte le verticali di registrazione all’interno della villa. Queste frequenze probabilmente rappresentano quelle naturali legate a modi strutturali dell’edificio.

Tuttavia, un picco di potenza intorno ai 2Hz persiste anche nelle componenti verticali di tutte le registrazioni sia all’interno che all’esterno della villa. Le ampiezze di potenza relative a questo contenuto di frequenza sono praticamente comparabili in tutti i siti e probabilmente relative al muro di argine sul fiume Tevere (CLEMENTE 1998), tuttavia una specifica indagine sarebbe utile per confermarlo.

Analizzando 24h di dati registrati nel dominio del tempo, si riscontra un picco di movimento in termini di velocità inferiore a 1mm/s nelle registrazioni filtrate con un filtro di tipo Butterworth del quarto ordine nei tre range di frequenza 1-10Hz, 10-40Hz e 40-100Hz, sia in giardino che all’interno dell’edificio sul lato del Lungotevere. Tutti i valori riscontrati sono al di sotto della soglia (1.5 – 3.0 mm/s) fornita dagli standard e raccomandazioni internazionali per edifici storici e siti archeologici. Il picco massimo si riscontra all’esterno della villa nel range tra 1Hz e 40Hz, che contiene il grosso del contenuto energetico prodotto dal carico stradale. Tuttavia, la

velocità ottenuta dalle registrazioni, filtrate nello stesso range di frequenza, sembra attenuarsi significativamente in ampiezza nel piano orizzontale quando ci si sposta ai piani inferiori all'interno dell'edificio.

CONCLUSIONI

Il monitoraggio geofisico ha consentito di valutare i livelli di vibrazione all'interno e all'esterno della Villa Farnesina. Il confronto tra le registrazioni in giardino e ai diversi piani dell'edificio, in termini di densità spettrali di potenza, mostra il decadimento dell'energia relativo al traffico veicolare transitante sul Lungotevere nel range di frequenze tra 10 e 30Hz. Inoltre, i risultati sembrano indicare frequenze naturali (intorno ai 2Hz) legate a modi strutturali dell'edificio storico. In conclusione, la storica pavimentazione antivibrante e le nuove metodologie e materiali applicati nella costruzione stradale sembrano aver consentito di limitare i livelli di vibrazione; infatti, i risultati preliminari mostrano il picco di movimento delle particelle significativamente inferiore alla soglia proposta dagli standard internazionali. Tuttavia, data l'elevata vulnerabilità della Villa Farnesina, soprattutto per i potenziali effetti negativi che le vibrazioni potrebbero avere sugli affreschi già soggetti a fessurazioni nel recente passato, sarebbe auspicabile un monitoraggio continuo anche a singola stazione di misura che consenta di valutare repentinamente eventuali variazioni nei livelli di vibrazione indotti dal traffico veicolare, e dalle azioni antropiche più in generale.

Gli autori ringraziano l'Accademia Nazionale dei Lincei e il suo staff per il supporto nella fase di installazione del sistema di monitoraggio. Le attività della ricerca sono state parzialmente finanziate dal "Progetto MIUR 2020-2029 Pianeta Dinamico: Geoscienze per la comprensione dei meccanismi di funzionamento della Terra e dei rischi naturali – Working Earth: geosciences and Understanding of the earth dynamics and natural hazards" (CUP D53J19000170001).

BIBLIOGRAFIA

- CLEMENTE 1998 = P. CLEMENTE, D. RINALDIS, *Protection of a monumental building against traffic-induced vibrations*, Soil Dynamics and Earthquake Engineering, 17(5), 289-296, 1998.
- COLONNETTI 1959 = G. COLONNETTI, *Relazione per lo studio dei danni arrecati dal traffico pesante alla Farnesina*. Rapporto all'Accademia Nazionale dei Lincei, Roma 1959.
- COSTANZO 2019 = A. COSTANZO, A. CASERTA, *Seismic response across the Tronto Valley (at Acquasanta Terme, AP, Marche) based on the geophysical monitoring of the 2016 Central Italy seismic sequence*, Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 78, 5599-5616, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10064-019-01514-1>
- CUNDARI 2017 = C. CUNDARI, G.M. BAGORDO, G.C. CUNDARI, *La Villa Farnesina a Roma. L'invenzione di Baldassarre Peruzzi*, Roma 2017.
- NANOMETRICS 2021a = NANOMETRICS Inc., CENTAUR technical specifications. Nanometrics, Inc., Kanata, Ontario, Canada 2021, <https://www.nanometrics.ca/products/digitizers/centaur-digital-recorder>
- NANOMETRICS 2021b = NANOMETRICS Inc., TRILLIUM COMPACT technical specifications. Nanometrics, Inc., Kanata, Ontario, Canada 2021. <https://www.nanometrics.ca/products/seismometers/trillium-compact>
- NANOMETRICS 2021c = NANOMETRICS Inc., TITAN technical specifications. Nanometrics, Inc., Kanata, Ontario, Canada 2021, available online = <https://nanometrics.ca/products/accelerometers/titan>
- PETERSON 1993 = J. PETERSON, *Observations and modelling of seismic background noise*, U.S. Geol.Surv.Open-File Rep., 93-322, 1993.
- TESTA 2002 = L. TESTA, *Le vicende storiche della loggia attraverso le ricerche documentarie*, in Raffaello. *La Loggia di Amore e Psiche alla Farnesina*, Milano 2002.
- A resilience laboratory. Le vibrazioni del traffico stradale: il progetto del socio linceo Prof. Ing. Gustavo Colonnetti (1886 – 1968)*” Accademia dei Lincei, Roma 2020. <http://www.villafarnesina.it/wp-content/uploads/2020/12/TotemTraffico3.pdf>

ALDO WINKLER^(*), FRANCESCA BOLDRIGHINI^(**), TANIA CONTARDO^(***),
VIRGINIA LAPENTA^(****), STEFANO LOPPI^(***), ALFONSINA RUSSO^(**),
GABRIELLA STRANO^(**), ANTONIO SGAMELLOTTI^(****)

INQUINAMENTO ATMOSFERICO E MAGNETISMO DELLE POLVERI SOTTILI NELLA VILLA FARNESINA E NEI SUOI GIARDINI

ABSTRACT. – Questo contributo vuole introdurre le metodologie di biomonitoraggio magnetico applicate a Villa Farnesina, con lo scopo di valutare l'impatto del particolato atmosferico di origine veicolare sulle sue splendide logge affrescate.

A settembre e dicembre 2020 sono state campionate foglie di alberi e arbusti appartenenti ai giardini della villa e alla principale strada limitrofa a intenso traffico veicolare, Lungotevere Farnesina.

Inoltre, da ottobre 2020 a inizio di gennaio 2021, sono stati esposti trapianti lichenici a distanze crescenti dal Lungotevere, introducendo un campionamento combinato con esposizioni sia *outdoor* che *indoor*.

Le proprietà magnetiche di foglie e licheni hanno mostrato che il bioaccumulo di particolato magnetico analogo alla magnetite, associato a metalli in traccia indicativi di emissioni da freni veicolari, è diminuito esponenzialmente con la distanza crescente dalla strada. Le sale affrescate, ad almeno 30 m dal Lungotevere, sono risultate sostanzialmente preservate dalle emissioni metalliche automobilistiche. Le foglie, in qualità di bioaccumulatori di particolato atmosferico, hanno ulteriormente limitato l'ingresso di polveri atmosferiche nelle sale della villa, fornendo un rilevante servizio ecosistemico di protezione delle opere.

Infine, sono brevemente esposti gli studi di biomonitoraggio pilota effettuati su piante e alberi di via dei Cerchi e colle Palatino, per verificare l'impatto delle emissioni automobilistiche in quella specifica direttrice del Parco Archeologico del Colosseo.

L'uso congiunto di analisi magnetiche e chimiche è risultato utile per valutare l'impatto dell'inquinamento da particolato veicolare sul patrimonio culturale inserito in contesti metropolitani complessi, caratterizzati dalla coesistenza di aree fortemente antropizzate e verde urbano.

^(*) Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia – Roma.

^(**) Parco Archeologico del Colosseo – Roma.

^(***) Dipartimento di Scienze della Vita – Università di Siena.

^(****) Accademia Nazionale dei Lincei – Roma.

1. INTRODUZIONE

Il patrimonio culturale è fortemente insidiato dall'inquinamento atmosferico: nello specifico, il particolato atmosferico (PM), agisce sulle superfici, creando sporcizia, abrasione dei materiali e scolorimento, che possono provocare danni irreversibili alle opere. Al fine di preservare il patrimonio culturale, il Centro Internazionale per lo Studio della Conservazione e Restauro dei Beni Culturali (ICCROM) ha promosso l'approccio alla "conservazione preventiva", intesa come l'insieme delle misure atte a evitare e ridurre al minimo il deterioramento delle opere, tutelandole nel loro insieme, con indubbi vantaggi economici, rispetto al restauro del singolo manufatto (LAMBERT 2010). In quest'ottica, il monitoraggio della qualità dell'aria assume un ruolo centrale nei musei collocati in aree urbane, ove l'inquinamento atmosferico può penetrare all'interno delle sale attraverso la normale circolazione dell'aria e gli impianti di riscaldamento e ventilazione.

Il biomonitoraggio lichenico è una tecnica ormai consolidata per la valutazione della qualità dell'aria (CONTI e CECCHETTI 2001): i licheni sono in grado di accumulare elementi in traccia proporzionalmente alla deposizione atmosferica umida e secca (LOPPI e PAOLI 2015). Queste tecniche sono state utilizzate sia in contesti *outdoor* (es. LOPPI 2014; CONTARDO *et al.* 2020), che *indoor* (PAOLI *et al.* 2019). Essendo indipendenti dal substrato di supporto, i licheni possono essere facilmente prelevati da un'area remota, per poi esporli nella zona di studio, seguendo un *design* idoneo di campionamento, con tempo di esposizione e concentrazioni elementari iniziali note.

In area urbana, i metalli in traccia accumulati da foglie e licheni sono spesso associati alle frazioni magnetiche antropiche del PM, di cui la magnetite è il principale minerale ferrimagnetico (es. FLANDERS 1994; GEORGEAUD *et al.* 1997, HUNT *et al.* 1984), derivante principalmente da sorgenti emissive da abrasione, quali i freni veicolari (WINKLER *et al.* 2020, GONET *et al.* 2021 a, b), o da processi di combustione. Pertanto, il biomonitoraggio magnetico fornisce indicatori rapidi e affidabili della frazione antropica del PM (HOFMAN *et al.* 2017).

In questo lavoro, le tecniche di biomonitoraggio lichenico sono state applicate alla conservazione preventiva di Villa Farnesina, con l'obiettivo di valutare la dinamica dell'inquinamento atmosferico dall'esterno verso l'interno dell'edificio, particolarmente per quanto concerne l'influenza del traffico veicolare.

L'esposizione dei trapianti lichenici è stata preceduta da uno studio effettuato sulle foglie di piante e alberi campionati all'esterno della villa e all'interno dei suoi giardini. Un secondo campionamento fogliare è stato ef-

fettuato prima della rimozione dei licheni, per monitorare la variazione del bioaccumulo di PM magnetico dopo tre mesi di esposizione, a condizioni di traffico ripristinate dopo la fine delle restrizioni pandemiche più severe e dopo le vacanze estive. Pertanto, questo lavoro ha esplorato la possibilità di combinare l'uso di licheni e foglie per il biomonitoraggio del PM in contesti misti *outdoor* e *indoor*.

Il ruolo di alberi e arbusti è stato anche studiato per quanto concerne la rimozione dei particolati inquinanti: le infrastrutture verdi forniscono infatti servizi ecosistemici fondamentali, tra cui la purificazione dell'aria (MANES *et al.* 2016), contribuendo così alla limitazione dell'impatto del particolato sul patrimonio culturale inserito in contesti urbani.

Il campionamento è stato svolto in regime di parziali restrizioni pandemiche: per la maggior parte del periodo di esposizione dei licheni, i musei sono stati chiusi al pubblico, comportando l'assenza di visitatori, vettori importanti di PM *indoor*.

Infine, si menzionano i risultati introduttivi del campionamento pilota operato su lecci e altre specie disposte su Via dei Cerchi e colle Palatino, con lo scopo di estendere le indagini di biomonitoraggio magnetico al Parco Archeologico del Colosseo, e confrontarne gli esiti con quelli relativi a Villa Farnesina.

Si precisa che questi atti costituiscono un sunto esteso di quanto esposto in maniera esaustiva in WINKLER *et al.* 2022.

2. METODI

2.1 Campionamenti di foglie

Il primo campionamento di foglie è stato effettuato il 3 settembre 2020 e ha riguardato foglie raccolte da filari di alberi e arbusti allineati a distanze crescenti dalla sede stradale, selezionando le specie con almeno tre alberi ravvicinati. In dettaglio, sono state campionate le foglie di 11 alberi *Platanus* sp. sul marciapiede di Lungotevere Farnesina e, proseguendo all'interno dei giardini della villa, 7 *Cupressus sempervirens* a ridosso dei platani, 3 arbusti di *Nerium oleander* in posizione intermedia tra cipressi ed edificio e 4 alberi di *Myrtus communis* davanti a una finestra della Loggia di Galatea. Le foglie sono state prelevate a circa 2-3 m dal suolo, per lo più sul lato rivolto verso la strada (fig. 1a).

Il secondo campionamento, effettuato il 18 dicembre 2020, ha riguardato le foglie non ancora cadute di 7 platani, insieme a 6 cipressi, 3 oleandri e 4 mirti, con uno schema di campionamento simile a quello di settembre.

In questo caso le foglie di platano, di difficile reperibilità, sono state campionate anche dal lato opposto, rispetto alla villa, del Lungotevere, strada a senso unico di marcia.

2.2 *Trapianti lichenici*

Il lichene *Evernia prunastri* (L.) Ach. è stato selezionato in qualità di specie idonea alle indagini di biomonitoraggio (LOPPI *et al.* 2019). Il materiale lichenico è stato raccolto in un'area incontaminata nei pressi di Siena, selezionando talli da rami di alberi ad almeno 1.5 m dal suolo, per evitare possibili contaminazioni.

I campioni di lichene sono stati organizzati in pacchetti (*lichen bags*) di dimensioni omogenee, la cui esposizione è durata quasi tre mesi, dal 12 ottobre 2020 all'8 gennaio 2021.

Sono stati selezionati sei siti all'esterno e al piano terra della villa, e tre siti al primo piano, tracciando un transetto lineare ortogonale al Lungotevere Farnesina e diretto fino all'interno dell'edificio.

In particolare, al piano terra, i licheni sono stati esposti su platani disposti su entrambi i lati di Lungotevere Farnesina e, all'interno del complesso della villa, a distanza crescente dalla strada e verso le logge, su un oleandro e un mirto a stretto contatto e allineati parallelamente alla strada, su un mirto davanti alla finestra della Loggia di Galatea, sul suo serramento esterno, all'interno della loggia, per poi proseguire nella Loggia di Amore e Psiche (fig. 1b). Al primo piano, i licheni sono stati esposti sul serramento esterno e all'interno di un disimpegno, e nella Sala delle Nozze di Alessandro e Rossane (fig. 1c).

Per ogni sito, sono state esposte tre repliche; inoltre, sono stati utilizzati due diversi lotti di tre campioni non esposti: campioni portati al sito di campionamento e conservati senza essere esposti, per verificare l'influenza del viaggio verso il sito di esposizione (*unexposed*) e campioni conservati in laboratorio immediatamente dopo la raccolta (*pre-transplant*).

2.3 *Analisi chimiche e magnetiche*

I campioni di licheni sono stati trattati opportunamente, per quantificare il contenuto degli elementi Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Sb, Sn, Zn, mediante ICP-MS (Sciex Elan 6100, Perkin Elmer).

I campioni di foglie e licheni sono stati essiccati e disposti in appositi portacampioni per valutarne la suscettività magnetica di massa (χ) e, come proprietà di isteresi magnetica, la forza coercitiva (Bc), la coercitività della rimanenza (Bcr), la magnetizzazione rimanente di saturazione (Mrs) e la magnetizzazione di saturazione (Ms), determinando queste ultime per uni-

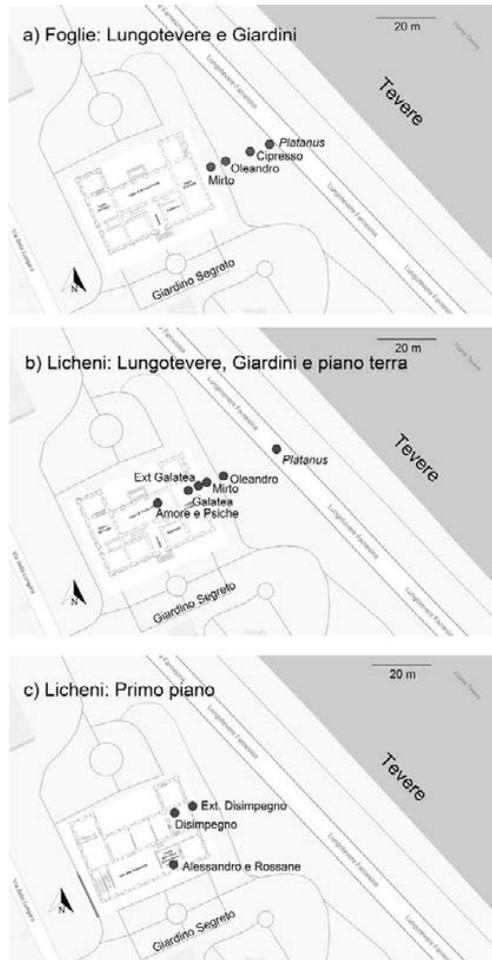


Fig. 1 – (a) Campionamento di piante e alberi; ogni punto rappresenta un filare di esemplari della stessa specie, equidistanti rispetto alla strada. (b) Esposizione dei trapianti lichenici su strada, Giardini e piano terra della Villa. (c) Esposizione dei trapianti lichenici al primo piano della Villa. (modificato da WINKLER *et al.*, 2022).

tà di peso. Sono stati inoltre ricavati, su campioni selezionati, i diagrammi FORC (First Order Reversal Curves).

I diagrammi FORC sono utilizzati per delineare le distribuzioni del campo magnetico di interazione (B_u) e della coercitività magnetica nei campioni, distinguendo così tra comportamenti singolo dominio (SD), multidominio (MD) e pseudo-singolo dominio (PSD), come illustrato in ROBERTS *et al.*, 2000.

Lo stato di dominio e la granulometria magnetica dei campioni sono stati confrontati con quelli della magnetite teorica mediante i rapporti di isteresi Mrs/Ms vs. Bcr/Bc nel “Day plot” (DUNLOP *et al.* 2002 a, b).

Le proprietà d’isteresi sono state misurate con magnetometri VSM Micromag 3900 e Lakeshore 8604; la suscettività magnetica con un misuratore Agico KLY5.

3. RISULTATI

3.1 Proprietà magnetiche di foglie e licheni

I parametri dipendenti dalla concentrazione di minerali magnetici nelle foglie campionate a settembre sono risultati decrescenti nella sequenza χ , Ms, Mrs (cipresso) $>$ χ , Ms, Mrs (*Platanus*) $>$ χ , Ms, Mrs (oleandro) $>$ χ , Ms, Mrs (mirto), con cicli d’isteresi facilmente saturi e coercitività modeste.

A dicembre, le foglie caduche di *Platanus*, alla fine del loro ciclo vitale, hanno mostrato valori di suscettività magnetica mediamente superiori a quelli riscontrati a settembre, superando quelli delle foglie sempreverdi di cipresso (fig. 2a).

Nel “Day plot” (fig. 3), le foglie sono ricadute nella parte centrale destra del grafico, tra le curve teoriche calcolate per miscele di magnetite SD e MD e quella per una miscela di particolati SD e superparamagnetici (SP).

I diagrammi FORC delle foglie di *Platanus* e di cipresso, selezionate per le loro intense proprietà magnetiche, sono risultati simili, con caratteristiche tipiche dei granuli MD (fig. 4a, c).

Per i licheni, i valori calcolati a livello di sito, come media delle tre repliche, sono risultati decrescenti nella sequenza c, Ms, Mrs (*Platanus*) $>$ χ , Ms, Mrs (oleandro + mirto) $>$ χ , Ms, Mrs (mirto Galatea) $>$ χ , Ms, Mrs (ext. finestra Galatea) $>$ χ , Ms, Mrs (Galatea) $>$ χ , Ms, Mrs (Loggia di Amore e Psiche), coerentemente con la distanza crescente dalla strada.

Al primo piano, χ , Ms, Mrs (ext. finestra disimpegno) $>$ χ , Ms, Mrs (disimpegno) $>$ χ , Ms, Mrs (Sala delle nozze di Alessandro e Rossane).

È stato inoltre calcolato il valore della suscettività magnetica dei licheni esposti normalizzata per la media dei valori *unexposed*, risultando tale rapporto 39.3, 10.6, 6.1, 3.9, 1.6, 1.5 per il piano terra e 2.9, 1.2 e 1.1 per il primo piano, elencati secondo la stessa sequenza di siti precedentemente. La decrescita esponenziale dei valori di tali rapporti, in funzione della distanza dalla sede stradale, è riportata in fig. 2b.

La distanza dei siti dalla strada è stata valutata con gli strumenti appositi di *Google maps*, e verificata *in situ* con un telemetro laser.

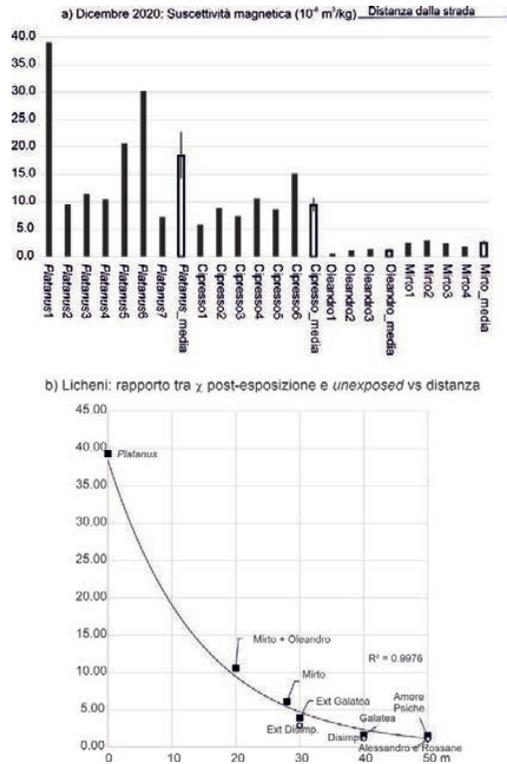


Fig. 2 – (a) Istogramma dei valori di suscettività magnetica misurati sulle foglie campionate a dicembre 2020; le barre nere sono riferite agli alberi individuali, quelle bianche, con riportato l’errore standard, alle medie per specie. (b) Decremento esponenziale della suscettività magnetica normalizzata per la media dei valori dei campioni *unexposed*, in funzione della distanza dalla strada (modificato da WINKLER *et al.*, 2022). I quadrati neri si riferiscono ai licheni esposti al piano terra, i cerchi bianchi a quelli al primo piano.

Nel “Day plot” (fig. 3), i licheni, all’aumentare della distanza dalla sede stradale, tendono a migrare dal lato centrale-destro del plot, lo stesso dove si sono collocate le foglie, verso la parte centrale del plot, avvicinandosi così alle linee di tendenza per le miscele teoriche di magnetite pura SD-MD e ai campioni non esposti.

I licheni esposti vicino alla strada e quelli *indoor* formano due gruppi ben distinti con, in posizione intermedia, i campioni trapiantati appena all’esterno dell’edificio e a media distanza dalla strada.

I campioni non esposti sono risultati non “incontaminati magneticamente”, ossia non diamagnetici o paramagnetici: nel “Day Plot”, i loro punti medi sono ricaduti nella stessa regione centro-superiore occupata dai trapianti esposti nelle Logge.

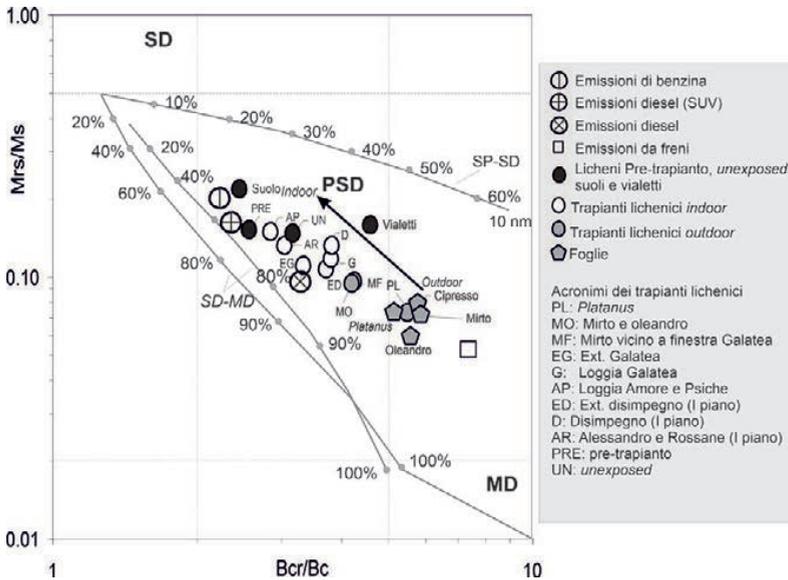


Fig. 3 – “Day plot”: rapporti di isteresi mediati per sito, computati per foglie e trapianti lichenici (rispettivamente, pentagoni e cerchi); simboli grigi per i campioni *outdoor*, bianchi per licheni *indoor* e sui serramenti - riportati insieme ai punti medi per diversi tipi di particolati esausti e freni veicolari, calcolati da SAGNOTTI *et al.* 2009. I campi SD (singolo dominio), PSD (pseudo-singolo dominio) e MD (multidominio) e le linee teoriche di tendenza per le miscele di granuli di magnetite SD-MD e SP-SD (SP, super-paramagnetiche) sono da DUNLOP 2002 a, b. In nero sono riportati i campioni *unexposed, pre-transplant*, di suolo e dei vialetti (modificato da WINKLER *et al.*, 2022).

I diagrammi FORC dei licheni riflettono lo stesso andamento del “Day plot”: le caratteristiche MD prevalgono per i licheni esposti sui platani (fig. 4b), con una componente magnetica SD emergente a distanza crescente dalla strada, fino a diventare prevalente nei licheni esposti nella Loggia di Amore e Psiche (fig. 4e) e in un campione pre-trapianto (fig. 4f).

Nel complesso, la concentrazione di minerali ferrimagnetici bioaccumulati dai licheni è risultata decrescente con la distanza crescente dalla strada, come evidenziato dalla diminuzione dei valori di suscettività magnetica rispetto alla distanza da Lungotevere Farnesina (fig. 5).

3.2 Bioaccumulo di metalli in traccia

Le concentrazioni più elevate di metalli in traccia sono state riscontrate sui licheni esposti sui platani, presso il Lungotevere, e le più basse all'interno delle sale di Villa Farnesina, con una evidente tendenza di decrescita con l'aumento della distanza dalla strada.

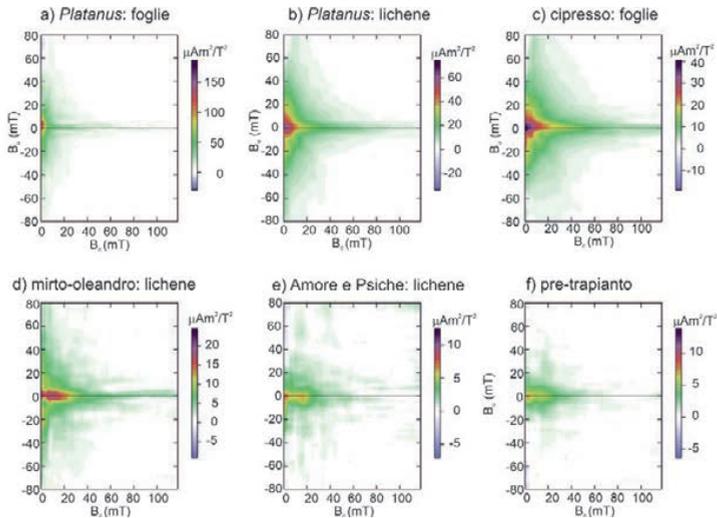


Fig. 4 – Diagrammi FORC delle interazioni (B_u) e coercività (B_c) magnetiche, per campioni selezionati di foglie e licheni. Le caratteristiche multidominio prevalgono sui campioni *outdoor* e prossimi alla sede stradale, con componenti singolo dominio emergenti negli ambienti *indoor* e a distanze maggiori dalle sorgenti veicolari (modificato da WINKLER *et al.*, 2022).



Fig. 5 – Decremento dei valori di suscettività magnetica con l'aumento della distanza da Lungotevere Farnesina, valutata con gli strumenti di *Google maps* e un telemetro laser. Le logge, ad almeno 30 m di distanza dalla strada, risultano protette da importanti accumuli di particolato metallico automobilistico. (Modificato da *Google Maps* e da WINKLER *et al.* 2022).

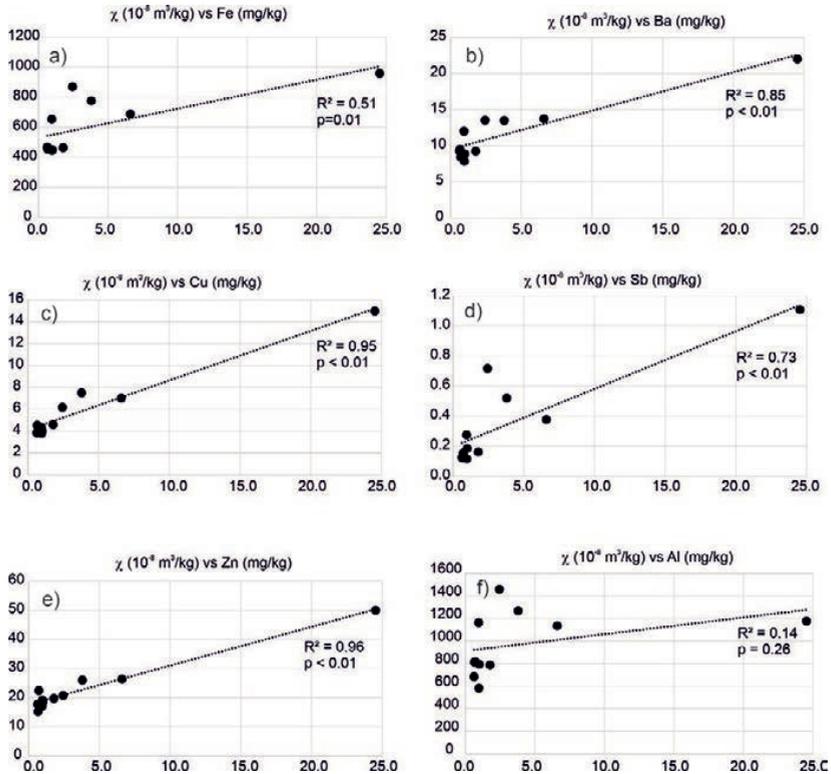


Fig. 6 – Correlazione lineare tra suscettività magnetica e concentrazione dei metalli in traccia, risultata significativa al 99% per Fe (a), Ba (b), Cu (c), Sb (d) e Zn (e). Al, indicatore di contaminazione terrigena, è risultato non correlato (f) con i parametri magnetici (modificato da WINKLER *et al.* 2022).

χ , Ms e Mrs sono risultati correlati linearmente ($p < 0.05$) con tutti gli elementi tranne Al (fig. 6) e, solo parzialmente, con Cr. L'alluminio, elemento comunemente interpretato come tracciante di *input* geogenico, non è risultato correlato con i parametri magnetici.

4. DISCUSSIONE

4.1 Suscettività magnetica di foglie e licheni

I valori di χ sono risultati significativamente correlati a quelli di Ms e Mrs; pertanto, nella discussione, ci si può riferire alla sola suscettività

magnetica, il parametro maggiormente speditivo per descrivere le proprietà magnetiche dipendenti dalla concentrazione.

Per le foglie, i valori maggiori di χ sono stati misurati sulle foglie di platano campionate a dicembre 2020, che hanno mostrato, relativamente ai valori riscontrati a settembre, un rilevante bioaccumulo di particolato magnetico, come presumibile conseguenza del termine delle più rigorose misure di contenimento pandemico. Questo risultato è coerente con il raddoppio dei valori medi di suscettività magnetica dei filtri PM₁₀ esposti in contesti urbani trafficati a Roma, riscontrato al termine del *lockdown*, quando il traffico veicolare è prontamente aumentato (WINKLER *et al.* 2021).

A settembre 2020, la suscettività magnetica delle foglie di *Platanus*, di età stimata intorno ai 5 mesi, è risultato inferiore a quella delle vicine foglie sempreverdi di cipresso; a dicembre, invece, le foglie di *Platanus* hanno mostrato valori di suscettività magnetica più elevati rispetto al cipresso, la cui suscettività magnetica è peraltro diminuita, rispetto a settembre.

In generale, questi risultati suggeriscono che non è appropriato confrontare i parametri magnetici dipendenti dalla concentrazione tra foglie appartenenti a piante diverse, in cui diversi fattori morfologici e funzionali influenzano la capacità di bioaccumulo e ritenzione del particolato, oltre alla distanza dalla strada e alla caducità stagionale (MUHAMMAD *et al.* 2019). Questo risultato è da interpretarsi anche come stimolo a determinare quali siano le specie più idonee a ritenere il particolato atmosferico, ai fini della migliore fornitura di servizi ecosistemici di protezione ambientale.

Per quanto concerne i licheni, la diminuzione dei loro valori di suscettività magnetica è risultata univocamente influenzata dall'aumento della distanza dalla strada (fig. 2b e fig. 5), evidenziando come il traffico veicolare sia la principale sorgente emissiva di particelle magnetiche bioaccumulate.

La diminuzione dei valori di suscettività magnetica è risultata analoga a quella riscontrata in SZÖNYI *et al.* 2008 su foglie di *Quercus ilex*, in cui è emerso che i valori magnetici di fondo vengono ripristinati a circa 30 m dalla sede stradale.

La suscettività magnetica dei licheni trapiantati all'interno delle logge è risultata sostanzialmente inalterata a seguito dell'esposizione trimestrale, rispetto ai valori pre-trapianto, con un modesto bioaccumulo di particolato magnetico ai limiti della sensibilità strumentale.

I trapianti lichenici sono risultati *biomonitors* efficienti e sensibili, adatti a indagare la diffusione delle particelle anche in ambito *indoor*, prescindendo dalla variabilità legata all'utilizzo di foglie appartenenti a piante diverse.

L'importante bioaccumulo riscontrato sulle foglie di platano, disposte sul marciapiede stradale, ha evidenziato l'effetto protettivo offerto dagli alberi nel rimuovere il particolato inquinante, fornendo così un importante servizio ecosistemico per il patrimonio culturale ivi inserito.

4.2 Mineralogia magnetica di foglie e licheni

Nel “Day plot” (fig. 3), le foglie e i licheni sono stati confrontati con i dati medi ottenuti direttamente su emissioni veicolari (SAGNOTTI *et al.*, 2009). I punti relativi alle foglie e ai licheni esposti sui platani si collocano vicino alle emissioni da freni veicolari, coerentemente con quanto riscontrato su licheni trapiantati a Milano e su foglie di *Quercus ilex* campionate a Roma, dove analisi multidisciplinari hanno individuato nell’abrasione da freni veicolari la principale fonte di PM urbano (WINKLER *et al.* 2020, FUSARO *et al.* 2021). In particolare, la posizione nel diagramma è leggermente spostata, rispetto al comportamento “puro” da freni, verso la zona centrale del grafico, analogamente a SAGNOTTI *et al.* 2009, in cui, sulle foglie, non venne esclusa l’influenza di una componente minoritaria relazionata agli scarichi da carburante. Allontanandosi dalla carreggiata, in direzione delle logge, la posizione dei trapianti lichenici è migrata gradualmente verso quella occupata da campioni non esposti e campioni di suolo, nella zona centro-superiore del diagramma, in prossimità degli andamenti teorici per la magnetite naturale, con possibile influenza di particolato dovuto agli scarichi da carburante.

I diagrammi FORC delle foglie di cipresso e *Platanus* (fig. 4a, c) e dei licheni (fig. 4b) hanno caratteristiche molto simili a quelle riscontrate su polveri da frenatura e riportate in SAGNOTTI *et al.* 2009 e WINKLER *et al.* 2020, in generale accordo con le considerazioni fatte sul “Day Plot”: le emissioni non esauste dei freni veicolari dominano le proprietà magnetiche del PM nei campioni prelevati vicino alla strada.

La debole componente magnetica SD riscontrata nelle distribuzioni FORC del campione non esposto e nei campioni più lontani dalla strada conferma la preesistenza di una componente magnetica naturale emergente solo qualora il contributo delle emissioni da freni sia trascurabile, possibilmente legata anche a un debole contributo dovuto agli scarichi di carburante, come già evidenziato con il “Day plot”.

Nel complesso, questi risultati confermano che l’usura dei freni veicolari è la principale sorgente di magnetite in prossimità di contesti urbani legati al traffico.

4.3 Confronto tra le proprietà magnetiche e chimiche dei licheni

Le emissioni esauste automobilistiche da scarico sono una sorgente importante di particelle magnetiche negli ambienti urbani, per quanto siano costituite, per il 90%, da materiale carbonioso. Invece, i residui dell’abrasione da freni, a differenza delle emissioni esauste, sono spesso dominati da Fe, che ne costituisce oltre il 50% in peso. Oltre a Fe, le emissioni da freni

veicolari includono Cu, C, Ba, Sb, Si, Al, Mo, S, Sn, Cd, Cr, Pb, Zr, Ti e Zn (GONET E MAHER 2019).

Pertanto, le associazioni statistiche tra suscettività magnetica ed elementi chimici bioaccumulati dai licheni (fig. 6) hanno corroborato i risultati conseguiti con le sole analisi magnetiche, ribadendo che le emissioni da abrasione dei freni costituiscono la principale sorgente di particolato atmosferico metallico nelle aree urbane soggette a intenso traffico veicolare.

5. COLLE PALATINO E VIA DEI CERCHI

Il campionamento del colle Palatino, nel Parco Archeologico del Colosseo, e aree limitrofe è stato effettuato il 15 luglio 2021, e ha interessato lecci e arbusti, selezionati per verificare l'influenza delle emissioni veicolari provenienti da Via dei Cerchi, peraltro limitate dal blocco parziale del traffico per lavori di ripavimentazione stradale.

I risultati qui trattati, di natura preliminare, sono stati conseguiti attraverso la misurazione della suscettività magnetica delle foglie campionate.

Il campionamento dei lecci ha riguardato due esemplari collocati a Via dei Cerchi, lato Circo Massimo, in prossimità di un semaforo e di auto in sosta, un altro all'interno dell'area archeologica e separato da Via dei Cerchi da un muro e, infine, uno all'interno del colle Palatino, a maggiore distanza dalla sede stradale.

Per quanto riguarda i lecci, i valori di suscettività magnetica hanno confermato la tendenza evidenziata dallo studio su Villa Farnesina, ossia che la distanza dalla sede stradale è il fattore principale a influenzare il bioaccumulo di minerali magnetici, a parità di specie campionata.

In particolare, i valori di suscettività magnetica delle foglie di leccio sono risultati $\chi = 10.5, 13.8, 7.4, 4.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, i primi due relativi agli esemplari campionati a Via dei Cerchi, i secondi, ordinati con l'aumentare della distanza dalla strada, presso il colle Palatino, (fig. 7). I valori relativi ai campioni prelevati su Via dei Cerchi, in media, sono risultati oltre il doppio di quelli riscontrati sul colle Palatino. Ulteriori indagini magnetiche serviranno per stabilire se tali valori di suscettività magnetica dipendono principalmente da sorgenti antropiche veicolari o se sono influenzati da componenti naturali legate al risollevarimento di suoli.

Tra le specie arbustive presenti, è stato campionato un oleandro ($\chi = 3.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$); le future fasi di questo studio prevederanno il campionamento di ligustri, lecci arbustivi e allori costituenti, nel lato sud-est della zona investigata, l'infrastruttura verde progettata per il contenimento dell'afflusso di polveri di origine veicolare nell'area archeologica.



Fig. 7 – Mappa di campionamento di Via dei Cerchi e Colle Palatino: sono riportati i valori di suscettività magnetica dei campionamenti di leccio e oleandro, espressi in $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (mappa modificata da *Google Maps*). Lo studio pilota evidenzia la decrescita dei valori di suscettività magnetica delle foglie con l'aumento della distanza dalla sede stradale, da comprovare con ulteriori fasi di campionamento e misurazioni magnetiche.

Queste prime osservazioni, seppure effettuate su un numero limitato di campioni, sono promettenti ai fini della prosecuzione delle indagini, in conformità con il protocollo metodologico utilizzato per Villa Farnesina.

CONCLUSIONI

Questo studio, operato su Villa Farnesina, Roma, vuole introdurre un approccio multidisciplinare applicato alle metodologie di biomonitoraggio magnetico del particolato atmosferico (PM), volto alla valutazione dell'impatto del traffico veicolare sul patrimonio culturale sito in contesti urbani trafficati e complessi.

Le parziali restrizioni per il contenimento della pandemia da Covid-19 hanno favorito il riconoscimento delle sorgenti emmissive veicolari di PM, potendo prescindere dall'influenza delle attività *indoor* legate alle visite museali, vietate durante il periodo di esposizione lichenica.

Sommariamente, i risultati principali dello studio sono stati:

1. le foglie e i licheni sono *biomonitors* molto diversi e complementari, il cui uso combinato è auspicabile per applicare queste metodologie con visioni e prospettive distinte. Le foglie sono ampiamente distribuite nei contesti urbani e sono efficaci per delineare un quadro immediato sul bioaccumulo di particolato atmosferico, fortemente dipendente dalla specie vegetale impiegata. L'uso di specie diverse è propedeutico alla valutazione delle differenze di efficienza nella fornitura di servizi ecosistemici di conservazione preventiva. I trapianti lichenici costituiscono lo stato dell'arte tra i *biomonitors*, offrendo la possibilità di realizzare campionamenti compositi *outdoor* e *indoor*, per delineare la diffusione direzionale del particolato inquinante verso l'interno di edifici civili e storici.
2. Le proprietà magnetiche e chimiche delle foglie delle piante e dei trapianti lichenici esposti intorno a Villa Farnesina sono dipese dal bioaccumulo di particolato simile a magnetite, associato a elementi quali Cu, Ba e Sb, principalmente emesso dai freni veicolari. La suscettività magnetica dei licheni è diminuita esponenzialmente con l'aumento della distanza dalla sede stradale. L'azione combinata della distanza delle logge dalla strada e della ritenzione di particolato operata dalle foglie degli alberi ha fortemente limitato l'ingresso del particolato inquinante nelle sale affrescate. Gli alberi, soprattutto i platani sul Lungotevere, hanno fornito un importante servizio ecosistemico di protezione delle opere d'arte contenute nella Villa.
3. Il biomonitoraggio magnetico si è dimostrato una metodologia veloce, economica e molto sensibile, adatta a tracciare l'impatto delle emissioni di particolato veicolare sul patrimonio culturale, come peraltro comprovato dalle indagini introduttive svolte sul colle Palatino, nel Parco Archeologico del Colosseo.

Pertanto, si suggerisce l'impiego di tali tecniche presso ulteriori siti d'interesse storico situati all'interno di aree metropolitane complesse, dove il controllo dell'inquinamento atmosferico riveste un ruolo essenziale per la tutela e la valorizzazione delle opere d'arte.

BIBLIOGRAFIA

- CONTARDO *et al.* 2020 = T. CONTARDO, A. VANNINI, K. SHARMA, P. GIORDANI, S. LOPPI, *Disentangling sources of trace element air pollution in complex urban areas by lichen biomonitoring. A case study in Milan (Italy)*, *Chemosphere* 256 127155, 2020.
- CONTI E CECCHETTI 2001 = M. E. CONTI, G. CECCHETTI, *Biological monitoring: Lichens as bioindicators of air pollution assessment—a review*, *Environmental pollution*, 114, 471-492, 2001. DOI =10.1016/S0269-7491(00)00224-4.
- DUNLOP 2002 a = D. J. DUNLOP, *Theory and application of the Day plot (MRS/MS versus HCR/HC) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data*, *J. Geophys. Res.*, 107, 2002. DOI =10.1029/2001JB000487.
- DUNLOP 2002b = D. J. DUNLOP, *Theory and application of the Day plot (MRS/MS versus HCR/HC) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils*, *J. Geophys. Res.*, 107, 2002. DOI =10.1029/2001JB000486.
- FLANDERS 1994 = P. J. FLANDERS, *Collection, measurement, and analysis of airborne magnetic particulates from pollution in the environment*, *J. Appl. Phys.*, 75, 5931-5936, 1994. DOI =10.1063/1.355518.
- FUSARO *et al.* 2021 = L. FUSARO, E. SALVATORI, A. WINKLER, M.A. FREZZINI, E. DE SANTIS, L. SAGNOTTI, S. CANEPARI, F. MANES, *Urban trees for bio-monitoring atmospheric particulate matter: An integrated approach combining plant functional traits, magnetic and chemical properties*, *Ecological Indicators*, 126, 2021. DOI =10.1016/j.ecolind.2021.107707.
- GEORGEAUD *et al.* 1997 = V.M. GEORGEAUD, P. ROCHETTE, J. P. AMBROSI, D. VANDAMME, D. WILLIAMSON, *Relationship between heavy metals and magnetic properties in a large polluted catchment: the Etang de Berre (south of France)*, *Phys. Chem. Earth.*, 22, 211-214, 1997. DOI =10.1016/S0079-1946(97)00105-5.
- GONET *et al.* 2021 a = T. GONET, B.A. MAHER, J. KUKUTSCHOVÁ, *Source apportionment of magnetite particles in roadside airborne particulate matter*, *Sci. Total Environ.*, 752, 2020. DOI =10.1016/j.scitotenv.2020.141828.
- GONET *et al.* 2021 b = T. GONET, B.A. MAHER, I. NYIRŐ-KÓSA, M. PÓSFAL, M. VACULÍK, J. KUKUTSCHOVÁ, *Size-resolved, quantitative evaluation of the magnetic mineralogy of airborne brake-wear particulate emissions*, «*Environmental Pollution*», 288, 2021. DOI =10.1016/j.envpol.2021.117808.
- GONET E MAHER 2019 = T. GONET, B.A. MAHER, *Airborne, vehicle-derived Fe-bearing nanoparticles in the urban environment—A review*, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 9970–9991, 2019.
- HOFMAN *et al.* 2017 = J. HOFMAN, B.A. MAHER, A.R. MUXWORTHY, K. WUYTS, A. CASTANHEIRO, R. SAMSON, *Biomagnetic monitoring of atmospheric pollution = A review of magnetic signatures from biological sensors*, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 6648-6664, 2017.
- HUNT *et al.* 1984 = A. HUNT, J. JONES, F. OLDFIELD, *Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particulates of anthropogenic origin*, *Sci. Total Environ.*, 33, 129-139, 1984.

- LAMBERT 2010 = S. LAMBERT, *Italy and the history of preventive conservation, In CeROArt. Conservation, exposition, Restauration d'Objets d'Art*, 1, 2010. DOI = 10.4000/ceroart.1707.
- LOPPI 2014 = S. LOPPI, *Lichens as sentinels for air pollution at remote alpine areas (Italy)*, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 2563-2571, 2014.
- LOPPI E PAOLI 2015 = S. LOPPI, L. PAOLI, *Comparison of the trace element content in transplants of the lichen Evernia prunastri and in bulk atmospheric deposition: A case study from a low polluted environment (C Italy)*, *Biologia*, 70, 460-466, 2015.
- LOPPI *et al.* 2019 = S. LOPPI, S. RAVERA, L. PAOLI, *Coping with uncertainty in the assessment of atmospheric pollution with lichen transplants*, *Environmental Forensics*, 20, 228-233, 2019.
- MANES *et al.* 2016 = F. MANES, F. MARANDO, G. CAPOTORT, C. BLASI, E. SALVATORI, L. FUSARO, L. CIANCARELLA, M. MIRCEA, M. MARCHETTI, C. CHIRICI, M. MUNAFÒ, *Regulating ecosystem services of forests in ten italian metropolitan cities: air quality improvement by PM10 and O3 removal*, *Ecol. Ind.*, 67, 425-440, 2016. DOI = 10.1016/j.ecolind.2016.03.009.
- MUHAMMAD *et al.* 2019 = S. MUHAMMAD, K. WUYTS, R. SAMSON, *Atmospheric net particle accumulation on 96 plant species with contrasting morphological and anatomical leaf characteristics in a common garden experiment*, *Atmos. Environ.*, 202, 328-344, 2019. DOI = 10.1016/j.atmosenv.2019.01.015.
- PAOLI *et al.* 2019 = L. PAOLI, Z. FAČKOVCOVÁ, A. GUTTOVÁ, C. MACCELLI, K. KRESÁŇOVÁ, S. LOPPI, *Evernia goes to school: Bioaccumulation of heavy metals and photosynthetic performance in lichen transplants exposed indoors and outdoors in public and private environments*, *Plants*, 8, 2019.
- ROBERTS *et al.* 2000 = A. ROBERTS, C.R. PIKE, K.L. VEROSUB, *First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples*, *J. Geophys. Res.*, 105, 28461-28475, 2000.
- SAGNOTTI *et al.* 2009 = L. SAGNOTTI, J. TADDEUCCI, A. WINKLER, A. CAVALLO, *Compositional, morphological, and hysteresis characterization of magnetic airborne particulate matter in Rome, Italy*, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 10, 2009. DOI = 10.1029/2009GC002563.
- SZÖNYI *et al.* 2008 = M. SZÖNYI, L. SAGNOTTI, A.M. HIRT, *A refined biomonitoring study of airborne particulate matter pollution in Rome, with magnetic measurements on Quercus Ilex tree leaves*, *Geophys. J. Int.*, 173, 127-141, 2008. DOI = 10.1111/j.1365-246X.2008.03715.x.
- WINKLER *et al.* 2021 = A. WINKLER, A. AMOROSO, A. DI GIOSA, G. MARCHEGIANI, *The effect of Covid- lockdown on airborne particulate matter in Rome, Italy: A magnetic point of view*, *Environmental Pollution*, 291, 2021. DOI = 10.1016/j.envpol.2021.118191.
- WINKLER *et al.* 2020 = A. WINKLER, T. CONTARDO, A. VANNINI, S. SORBO, A. BASILE, S. LOPPI, *Magnetic Emissions from Brake Wear are the Major Source of Airborne Particulate Matter Bioaccumulated by Lichens Exposed in Milan (Italy)*, *Appl. Sci.*, 10, 2020. DOI = 10.3390/app10062073.

WINKLER *et al.* 2022 = A. WINKLER, T. CONTARDO, V. LAPENTA, A. SGAMELLOTTI, S. LOPPI, *Magnetic biomonitoring at Villa Farnesina, Rome: assessing the impact of vehicular particulate matter on cultural heritage*, *Sci. Total Environ.*, 823, 2022. DOI =10.1016/j.scitotenv.2022.153729.

DANIELE ROSSI ^(*), ANDREA POLINI ^(*)

LOGGE DIGITALI: APPLICAZIONI DI REALTÀ VIRTUALE BASATE SU IMMAGINI E MODELLI 3D

Il tema dell'accessibilità alla conoscenza dei beni culturali rappresenta una grande occasione per le tecnologie, affinché queste si affrancino definitivamente da un'idea di utilizzo teso esclusivamente al mantenimento e alla gestione del bene. La sfida odierna è infatti quella di ribaltare il rapporto univoco tra patrimonio culturale e visitatore, offrendo, invece, nuovi processi cognitivi basati principalmente sull'esperire in maniera attiva e in cui le innovazioni tecnologiche permettano di stabilire una nuova accessibilità. Tali tecnologie stanno pertanto modificando radicalmente l'approccio alla conoscenza, trasformando la percezione dei luoghi e del patrimonio culturale in ambienti interattivi, interconnessi e multimediali. Lo *storytelling* digitale e la creazione di nuovi modi di accedere ai contenuti passano da visite virtuali e itinerari personalizzati, iniziative di *gamification*, forme di interazioni basate sul riconoscimento immagini o tecnologie applicate quale realtà aumentata, realtà virtuale e IoT. La riproduzione virtuale tridimensionale rappresenta forse l'applicazione più comprensibile della grafica digitale impiegata nei beni culturali. Essa permette ad esempio di costruire repliche virtuali del patrimonio architettonico composto di artefatti ancora esistenti, che non esistono più o che sono stati rimaneggiati nel tempo. Il modello grafico risultante, sia esso bidimensionale o tridimensionale, diventa quindi luogo in cui convergono le conoscenze degli esperti del settore dei beni culturali. Tale modello, inoltre, potrà essere esperito in prima persona mediante sistemi di navigazione virtuale capaci di integrare gli stimoli propri della percezione visiva con quelli indotti dai movimenti del nostro corpo rispetto all'ambiente.

^(*) Università di Camerino.

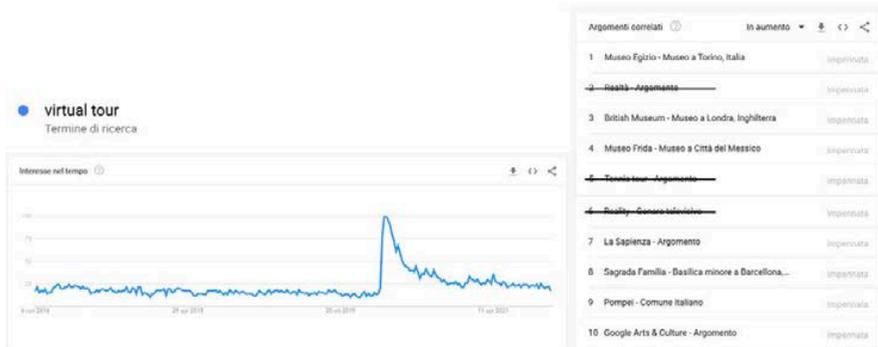


Fig. 1 – Grafico di Google Trends per il termine di ricerca Virtual Tour dal 2016 al 2022.

In questa cornice tecnica operativa, sono state avviate delle sperimentazioni sulla loggia di Galatea di Villa Farnesina⁽¹⁾, al fine di rendere tale luogo un ipertesto visitabile ed interrogabile ed allo stesso tempo uno spazio esplorabile. Un'applicazione, per usare un termine fin troppo abusato, concepita per racchiudere e raccontare in un unico contenitore, le raffigurazioni presenti in relazione all'ambiente che occupano. Tale applicazione identifica un tour virtuale, ovvero un'esperienza di visita, non in presenza, in grado di mostrare contenuti visibili, così come se si fosse fisicamente presenti, ed invisibili, ovvero quel corpo di informazioni di approfondimento necessario a comprendere l'artefatto nella sua complessità. Il tour virtuale (*virtual tour*), durante il lockdown, nell'impossibilità di muoversi da casa, è divenuto surrogato virtuale e sinonimo di una visita presso luoghi d'arte. *Google Trends*⁽²⁾ è un *tool* gratuito online messo a disposizione da Google per misurare l'interesse degli utenti su un argomento in uno specifico momento. Per mezzo di questo è possibile analizzare le tendenze in rete e l'andamento degli interessi relativi a determinati ambiti. In figura 1 viene mostrato un grafico, riferito unicamente al territorio italiano, in cui viene misurata l'incidenza e la quantità di utilizzo del termine *virtual tour*. Si può facilmente osservare come la linea che misura quante volta quel termine è stato richiesto nel tempo, presenti una cuspide importante proprio in corrispondenza del periodo di inizio crisi pandemica, all'inizio del 2020. In quei giorni l'abuso del ter-

⁽¹⁾ Il gruppo di lavoro è composto da docenti e ricercatori dell'Università di Camerino. Coordinatori proff. Andrea Polini e Daniele Rossi; UX designer: Alessandro Basso, Riccardo Mezzzi, Raffaele Pierucci; Software Engineering: Damiano Cacchiarelli, Matteo Romagnoli.

⁽²⁾ trends.google.it (online il 31/5/2022).



Fig. 2 – Screenshot di una pagina web di Google Arts and Culture (sopra) e header della pagina web dedicato al Gran Virtual Tour del Mibact.

mine di ricerca è stata una risposta naturale all'impossibilità di spostarsi per andare a visitare dei luoghi che effettivamente, in quel periodo, divenivano inaccessibili, risvegliando quindi l'attenzione intorno alle visite virtuali. Il grafico mostra poi come tale *trend* di ricerca si sia affievolito con l'abbassamento del rischio pandemico, assestandosi comunque a dei valori più alti rispetto agli anni precedenti il 2020. Nella stessa immagine, nella tabella di fianco, si può osservare una lista di quelli che il sistema chiama argomenti correlati, e che sono direttamente connessi alla *query* principale. Tra questi, nelle prime dieci posizioni, tolte solo alcune voci che nulla hanno a che fare con l'area di pertinenza (*tennis tour*, *reality show*, ...), troviamo termini di ricerca legati a musei, enti e istituzioni dedicati alla conservazione e valorizzazione dei beni culturali: Museo Egizio, British Museum, Museum Frida, La Sapienza (in periodo pandemico scuole e università hanno offerto la pos-

sibilità di fare *open day* online per visitare virtualmente le sedi universitarie), e poi, ancora, la Sagrada Famiglia di Barcellona, Pompei, *Google Arts and Culture*. Si evince quindi che il desiderio di un cittadino comune, che in tempi di pandemia era impossibilitato fisicamente a visitare sedi museali o città d'arte, è stato in parte soddisfatto, anche solo virtualmente, mediante l'utilizzo di tour virtuali.

Solo per citare due diverse declinazioni del termine, in figura 2, vengono mostrati due esempi notevoli e paradigmatici dell'interesse intorno ai tour virtuali: in alto troviamo una schermata di *Google Arts and Culture*⁽³⁾, una sorta di *Street View* dedicato a musei ed istituzioni culturali che è possibile visitare virtualmente navigando attraverso una sequenza di foto panoramiche 360°, ovviamente con la possibilità di fare degli approfondimenti tematici legati alle opere esposte. In basso troviamo invece l'iniziativa realizzata e promossa dal Mibact, che propone un viaggio intorno al patrimonio culturale italiano. Il *claim* con il quale si pubblicizza l'iniziativa cita testualmente: "Esplora on-line da casa la bellezza del patrimonio culturale italiano attraverso i tour virtuali teatri archivi biblioteche musei e parchi archeologici statali. Alla scoperta del prezioso patrimonio cartaceo delle collezioni ricche di opere note di tanti capolavori ancora da scoprire". Ciò che poi si trova all'interno delle pagine web del *Gran Virtual Tour*⁽⁴⁾ è una lista di collegamenti diretti su quelle che vengono chiamate visite virtuali e che in realtà sono una combinazione di strumenti e forme di rappresentazioni molto diversi tra loro. Nelle pagine collegate possiamo trovare un ampio spettro di possibili modalità espositive: dal videoclip promozionale registrato prima della pandemia e pubblicato da un piccolo museo locale, alle gallerie fotografiche che mostrano foto in sequenza temporizzata, fino ad arrivare, per le istituzioni culturali più aggiornate, a delle applicazioni più complesse, costruite sull'esempio di *Google Arts and Culture*, e quindi secondo regole ben codificate basate sull'utilizzo di fotografie 360° correlate tra loro mediante un'interfaccia grafica che consente con un click lo spostamento tra una fotografia e quella ad essa adiacente.

Il termine tour virtuale però, viene spesso utilizzato e confuso con un'altra *keyword* molto in voga in questo periodo, ovvero realtà virtuale. In letteratura scientifica sono numerosi gli articoli o saggi che hanno provato ad individuare una tassonomia dei termini e delle sigle che caratterizzano quell'ambito di ricerca che si occupa di una realtà immateriale simulata per mezzo di appositi strumenti software conosciuta con il nome di Realtà Virtuale (VR). Proprio sulla distinzione tra VR basata su immagini/fotografie

⁽³⁾ artsandculture.google.com (online il 31/5/2022).

⁽⁴⁾ www.beniculturali.it/virtualtour (online il 31/5/2022).

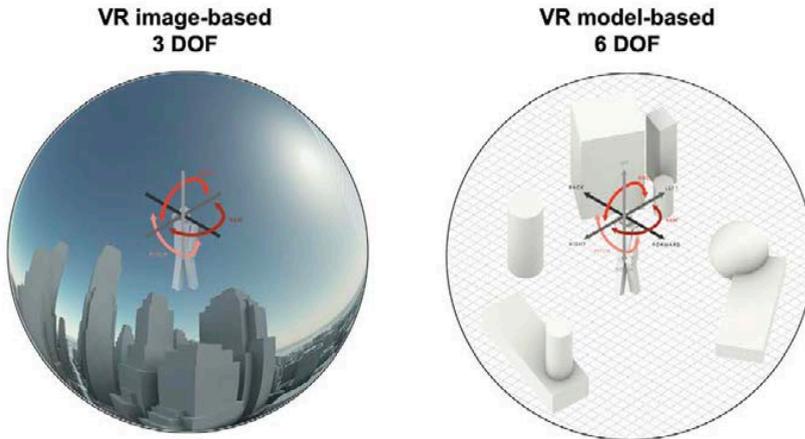


Fig. 3 – Modelli grafici per la comprensione dei gradi di libertà (DOF) in ambiente VR basato su immagini 360° (sinistra), e ambiente VR basato su modelli 3D (destra).

360° e VR basata su modelli 3D occorre fare alcune considerazioni. Tali considerazioni sono necessarie non tanto per mettere in concorrenza i sistemi, quanto per mettere in condizione il lettore di distinguere le due modalità e considerarne le differenti qualità rappresentative. Per tale motivo, più che dilungarsi sulla definizione di VR, è interessante comprendere come questa si articola e come poter distinguere le due declinazioni (fig. 3).

In estrema sintesi, si dovrebbe parlare di VR basata su immagini 360° quando il sistema si fonda sulla percezione di essere all'interno di un'immagine panoramica. In questo caso, è possibile ruotare semplicemente lo sguardo o la testa, sfruttando solo 3 gradi di libertà per guardare all'interno di una sfera in cui è stata mappata un'immagine appositamente elaborata secondo una proiezione equirettangolare⁽⁵⁾. In tal caso il fruitore, posto al centro della sfera, è uno spettatore passivo di ciò che accade sulla superficie interna della stessa. Mentre bisognerebbe parlare di VR basata su modelli in presenza di un ambiente 3D liberamente navigabile, basato su modelli 3D che sono stati modellati attraverso operazioni di modellazione interattiva. In tal caso, il fruitore che si trova all'interno della scena, oltre a poter ruotare

⁽⁵⁾ Una proiezione equirettangolare (proiezione cilindrica equidistante) converte le coordinate geografiche della latitudine e della longitudine in coordinate cartesiane. I meridiani sono rappresentati da linee rette verticali poste a distanze uguali, e i paralleli da linee rette orizzontali disposte a intervalli uguali.

Virtual Tour image-based



Fig. 4 – Screenshot del tour virtuale (basato su immagini 360°) della Loggia di Galatea.

la testa e guardare intorno a sé, ha anche la possibilità di muoversi in tutte le direzioni possibili. Da ciò ne derivano alcune differenze sostanziali che si ripercuotono sui possibili utilizzi dell'uno o dell'altro sistema e, di conseguenza, sulle modalità di disegno, rappresentazione e racconto dell'ambiente virtuale. Possono quindi essere considerati come due sottoinsiemi della VR che si differenziano per livelli di immersione e di interazione con lo spazio. Ovviamente, e come già detto i due sistemi non sono interscambiabili, così come non sono interscambiabili gli strumenti hardware e software necessari per fruirne.

Per la nostra sperimentazione, abbiamo tentato di esplorare entrambe le modalità. La VR basata su immagini 360° si è ovviamente rivelata la via più semplice ed immediata. È stata condotta una campagna fotografica mediante un dispositivo fotografico capace di catturare immagini a 360°. Si tratta di una Insta360 One X⁽⁶⁾, collocata su un treppiede posizionato in tre punti della loggia equidistanti tra loro lungo la mediana longitudinale. Tali immagini sono state poi elaborate al fine di eliminare gli artefatti provenienti dallo *stitching* automatico delle due foto scattate dai due obiettivi grandangolari alloggiati sul dispositivo fotografico. In questa fase le immagini, riproiettate sul piano secondo una proiezione equirettangolare, si presentano deformate e con grosse distorsioni specialmente in prossimità dei poli della foto sferica. Riproiettate su una sfera tali distorsioni ovviamente si ricomporranno in un'unica immagine 360°. Le foto così elaborate sono quindi divenute le basi per la costruzione del tour virtuale, generato mediante uno degli innumerevoli software disponibili per questo scopo. Nel

⁽⁶⁾ www.insta360.com/it/product/insta360-onex (online il 31/5/2022).

nostro caso è stato utilizzato 3dVista⁽⁷⁾. Basato, come molti altri, sul sistema *click and go* e su un'interfaccia intuitiva, 3dVista consente lo spostamento tra un'immagine 360° e l'altra, nonché l'inserimento di *hot-spot* per l'individuazione di punti notevoli o la perimetrazione di aree specifiche da poter interrogare, cliccandoci sopra, per accedere informazioni di approfondimento. Essendo questo un sistema utilizzato e diffuso da *Google Street View*, il tempo di apprendimento di utilizzo risulta essere pressoché immediato e le modalità di fruizione ben note (fig. 4).

Un modello basato su una fotografia 360° non può però essere sufficiente ad esaurire la complessità degli stimoli procurati da una visita all'interno di un'ambiente quale quello della loggia. Per tale motivo abbiamo voluto testare anche un sistema impostato su una logica di realtà virtuale basato su un modello 3D di cui fare esperienza in modalità "calda", utilizzando moderni visori HMD (*Head-Mounted Display*), per una visione solitaria immersiva atta ad evocare la sensazione di trovarsi realmente all'interno di uno spazio digitalmente denso di informazioni. Tale modello è stato costruito a partire da una scansione tridimensionale dell'ambiente della Loggia di Galatea. La scansione è stata effettuata mediante uno scanner Leica BLK 360, ovvero uno scanner 3D di piccole dimensioni specifico per campagne di rilevamento speditive. Nel nostro caso l'obiettivo non era quello di effettuare un rilievo accurato della loggia, quanto quello di ricreare sinteticamente una nuvola di punti capace di evocare la spazialità dell'ambiente con un grado di immersività maggiore rispetto all'altro sistema sperimentato. Oltre ad una nuvola di punti 3D, lo strumento cattura immagini panoramiche a colori da sovrapporre proprio alla nuvola acquisita dal laser al fine di colorare i punti stessi. L'effetto risultante è un pseudo-modello 3D che programmaticamente non vuole essere una replica tridimensionali iper-realistica della loggia, perché l'intento non era quello di sostituire una visita di persona, quanto quello di creare un modello tridimensionale immersivo che potesse essere in qualche modo evocativo dell'esperienza diretta e che avrebbe costretto l'utente, fornito di un visore VR, ad alzare la testa per ammirare la volta, replicando il movimento del collo che avrebbe fatto in presenza. Un sistema così costruito consente di integrare ciò che è possibile ammirare, cioè la volta mirabilmente affrescata, con l'assetto architettonico e quindi la plasticità del cielo della loggia e delle volte che lo compongono. Questo perché il dato non è più fotografico ma tridimensionale. Ogni punto della nuvola acquisita può essere collegato ad informazioni che possono essere richiamate con un'interfaccia naturale, interagendo all'interno dello scenario virtuale (fig. 5).

⁽⁷⁾ www.3dvista.com (online il 31/5/2022).

3D interface model-based



Fig. 5 – Screenshot del tour virtuale (basato su modelli 3D) della Loggia di Galatea.

360° picture

3D scan

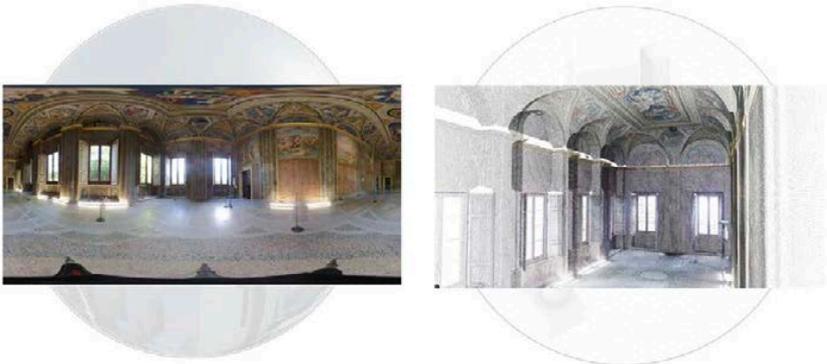


Fig. 6 – Comparazione tra l'acquisizione della Loggia tramite fotografie 360° e scansioni laser 3D.

Entrambe le applicazioni, che, come abbiamo visto, riguardano due modalità di utilizzo diverse, saranno disponibili per il download parziale tramite un portale online dinamico, ancora in fase di prototipazione. Il portale sarà composto da un *backend* per l'inserimento dei contenuti e da un *front-end* accessibile al pubblico, organizzato in schede e tab per raccogliere informazioni di tipo diverso e riguardanti, ad esempio, le rappresentazioni affrescate o le fasi di costruzione di Villa Farnesina, le informazioni sulla manutenzione e la gestione della Loggia, oppure quelle relative alle condizioni strutturali del manufatto (fig. 6).

BIBLIOGRAFIA

- ARGYRIOU 2020 = L. ARGYRIOU, D. ECONOMOU, V. BOUKI, *Design methodology for 360 immersive video applications = the case study of a cultural heritage virtual tour*, Personal and Ubiquitous Computing, 2020.
- BANFI 2021 = F. BANFI, C. BOLOGNESI, *Virtual reality for cultural heritage: New levels of computer-generated simulation of a Unesco world heritage site. From Building Information Modelling to Mixed Reality*, Cham 2021.
- CARROZZINO 2018 = M. CARROZZINO, M. COLOMBO, F. TECCHIA, C. EVANGELISTA, M. BERGAMASCO, *Comparing different storytelling approaches for virtual guides in digital immersive museums*, International conference on augmented reality, virtual reality and computer graphics, Cham 2018.
- LUIGINI 2020 = A. LUIGINI, M.A. PARRICCHI, A. BASSO, D. BASSO, *Immersive and participatory serious games for heritage education, applied to the cultural heritage of South Tyrol*, Interaction Design and Architecture, 2020.
- OLIVERO 2019 = L.F. OLIVERO, A. ROSSI, S. BARBA, *A codification of the cubic projection to generate immersive models*, Disegno n. 4, Unione Italiana per il Disegno, Roma 2019.
- ROSSI 2017 = A. ROSSI, *Immersive high resolution photographs for cultural heritage*, Atti delle giornate di studio internazionali, Tecniche di Rappresentazione Avanzate. Panorami sferici e proiezioni equirettangolari per l'analisi dello spazio e delle immagini, Padova 2017.
- ROSSI 2020 = D. ROSSI, *Realtà virtuale: disegno e design*, Roma 2020.
- ROSSI 2018 = D. ROSSI, A. MESCHINI, R. FERIOZZI, A. OLIVIERI, *Cose dell'altro mondo. La realtà virtuale immersiva per il patrimonio culturale*, Ambienti Digitali per l'Educazione all'Arte e al Patrimonio, Milano 2018.

MASSIMO MUSACCHIO^(*), ANTONIO COSTANZO^(*),
MARIA FABRIZIA BUONGIORNO^(*), FEDERICO RABUFFI^(*),
MALVINA SILVESTRI^(*)

ACQUISIZIONI DI IMMAGINI PROSSIMALI AD ALTA RISOLUZIONE A SUPPORTO DELLA DIAGNOSTICA

INTRODUZIONE

La conservazione del patrimonio architettonico richiede solitamente un approccio multidisciplinare che coinvolge una varietà di competenze e tecniche specialistiche. Al fine di valutare lo stato di conservazione degli edifici a valenza storico-architettonica e pianificare interventi mirati, l'utilizzo di tecniche non distruttive e senza contatto risulta estremamente rilevante. In questo quadro si propone una metodologia che combina la scansione laser terrestre e le acquisizioni di dati spettroscopici superficiali, al fine di ottenere informazioni sullo stato di conservazione di un edificio storico. Il caso di studio proposto è rappresentato dalla loggia di Galatea inclusa nel complesso di Villa Farnesina a Roma. Adottando la metodologia proposta, si illustrano i risultati preliminari ottenuti raccolti con entrambe le tecniche, al fine di delineare le capacità sia di rilevare le anomalie sia di migliorare le conoscenze sullo stato di salute degli affreschi che magnificano le pareti della loggia.

La digitalizzazione dei beni culturali può quindi rappresentare un importante strumento a supporto della conservazione e del restauro. Non di secondo piano è la costruzione digitale del bene culturale che rappresenta anche un metodo efficace per la costruzione della memoria e del contesto nella quale un bene è inserito per una più completa informazione.

Oggi le comunità locali e le società civili attribuiscono un'importanza sempre maggiore al loro patrimonio storico e culturale, manifestando un grande interesse per la loro conservazione. Poiché la valutazione dello stato

^(*) Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia - Roma.

di conservazione degli edifici storici mediante tecniche distruttive dovrebbe essere evitata per preservare l'integrità del patrimonio culturale, lo sviluppo di tecniche non distruttive e senza contatto diventa di importanza cruciale. Attualmente, nonostante siano disponibili diverse tecniche non distruttive, vi è una crescente richiesta di strumenti con maggiore affidabilità, sensibilità, facilità d'uso ed elevata velocità operativa. Nel processo di analisi e diagnosi dello stato di conservazione dei monumenti architettonici, alla copiosa documentazione storica si aggiunge l'acquisizione di dati sperimentali, con il fine di raggiungere una conoscenza integrata storica, architettonica e fisico-sperimentale del bene monumentale. A questo riguardo, la tecnologia di scansione laser terrestre viene ad esempio utilizzata per acquisire dense nuvole di punti definite da coordinate spaziali tridimensionali al fine di ricostruire una rappresentazione ad alta risoluzione dell'oggetto, consentendo l'accesso in tempo reale ad una misurazione degli aspetti geometrici in modo automatico e senza contatto. Inoltre, la ricostruzione di un modello 3D ad alta precisione permette di effettuare le verifiche dei residui sugli edifici e di definire un sistema di riferimento per il monitoraggio delle modifiche strutturali e dei danneggiamenti.

In parallelo, l'uso degli spettroradiometri a riflessione consente l'esecuzione di test non distruttivi su singoli elementi (purché non trasparenti) che contribuiscono alla definizione della composizione materica del campione esaminato. L'analisi dei dati radiometrici nel range spettrale VNIR-SWIR può consentire di identificare materiali differenti che altrimenti, nel visibile, potrebbero passare inosservati. Tuttavia, la diagnostica, ovvero identificare le cause del danno e del decadimento sulla base dei dati acquisiti, è spesso un processo molto complesso e multidisciplinare; le metodologie proposte vanno considerate come strumenti a supporto di quelle attività mirate ad identificare le cause che hanno prodotto un danno.

METODI

Due metodi, totalmente non distruttivi, di rapida esecuzione ed elevata precisione sono stati applicati in parallelo all'interno della Loggia di Galatea: un rilievo "areale" attraverso un laser scanner architettonico ed un rilievo puntuale attraverso un radiometro portatile.

Il rilievo Laser Scanner

L'introduzione di avanzati dispositivi laser scanner terrestri nel campo del rilievo ha aumentato la possibilità di ottenere modelli 3D più accurati

e completi. Ciò accade, soprattutto, nel campo del rilievo architettonico e archeologico in cui la forma di un oggetto è solitamente di notevole complessità. Nei sensori a scansione terrestre è possibile definire un sistema di coordinate sferiche, centrato sul sensore, e registrare qualsiasi punto sulla superficie dell'oggetto rilevato utilizzando questo stesso sistema di riferimento. L'insieme di coordinate rappresentative dell'oggetto scansionato costituisce la cosiddetta nuvola di punti. Generalmente lo scanner permette di rilevare per ogni punto registrato due tipi di informazioni: la posizione nello spazio, come insieme di coordinate, e la riflettanza, come rapporto tra le fasi (o energia) emesse e riflesse dell'onda laser (laser di classe 1 secondo il codice UNI EN 60825-1). Nel presente lavoro il rilievo TLS è stato eseguito utilizzando uno scanner laser Z+F Imager® 5010c (Zoller & Fröhlich, Wangen im Allgäu, Germania) basato sul metodo del confronto di fase con lunghezza d'onda di 1,5 μm . Il sensore può essere utilizzato su un range di distanza dal target compreso tra 0,3 m e 187 m, acquisendo oltre un milione di punti al secondo, di conseguenza con una precisione di misura inferiore a 1 mm per una distanza di pochi metri. La Z+F Imager® 5010c è inoltre dotata di una fotocamera ad alta gamma dinamica (HDR) in grado di generare immagini panoramiche caratterizzate da una risoluzione di 80 Mpixel. Sebbene le acquisizioni possano essere svolte rapidamente da personale con adeguata esperienza, è necessario prestare particolare attenzione durante l'analisi, l'elaborazione e la modellazione dei dati. Le nuvole di punti, infatti, possono essere spesso caratterizzate dalla presenza di un rumore elevato, che deve essere rimosso con tecniche ad hoc prima di iniziare con la manipolazione dei dati. Inoltre, solitamente gli oggetti architettonici e archeologici hanno una forma molto complessa e una scansione non è sufficiente per ottenere la descrizione completa della scena. In questi casi, per eliminare le zone d'ombra, è necessario effettuare più scansioni da diversi punti di vista dello stesso oggetto; di conseguenza è necessario un allineamento delle singole scansioni per ottenere la riproduzione 3D, introducendo così un errore intrinseco nel modello dovuto a questa fase di elaborazione. In questo lavoro, il filtraggio per la riduzione del rumore, l'allineamento delle nuvole di punti e l'analisi dei dati sono stati effettuati utilizzando il software JRC 3D Reconstructor.

La spettroscopia superficiale in riflessione

Le misurazioni della radianza solare riflessa sono state effettuate con lo spettroradiometro portatile FieldSpec pro della Malvern Panalytical. La strumentazione è dotata di tre diversi spettrometri che coprono il range spettrale 350–2500 nm: il primo rivelatore funzionava nel VNIR (Very Near Infrared, 350–1000 nm) e gli altri due nella regione SWIR (Short Wave Infra Red,

1001-1800 e 1801-2500 nm, rispettivamente). Questi sensori sono caratterizzati da una risoluzione spettrale di 3 nm a 700 nm e 10 nm a 1400-2100 nm; campionamento spettrale di 1,4 e 1,1 nm rispettivamente negli intervalli 350-1000 nm e 1001-2500 nm; e precisione della lunghezza d'onda 0,5 nm.

I rilievi sono stati eseguiti direttamente utilizzando il cavo in fibra ottica collegato allo strumento attraverso una sonda a contatto; la sonda a contatto è progettata per misurazioni a contatto di materie prime solide come minerali/rocce superfici di origine naturali od antropica e materiali granulari (pigmenti). Essendo dotata di una sorgente luminosa stabile interna, riduce al minimo gli errori di misurazione associati alla luce diffusa negli ambienti poco illuminati. L'ottica anteriore viene appoggiata al bersaglio e la geometria tra l'incidenza dei raggi luminosi ed il campione che viene misurato forma un angolo costante, come costante è la distanza tra l'ottica anteriore e gli oggetti e tra la fibra ottica anteriore ed il target. Per ogni misurazione sono state raccolte 20 firme spettrali successivamente mediate. Data l'omogeneità delle superfici, per ogni campione non si è reso necessario eseguire più punti di misura. L'uso del radiometro è duplice: oltre ad acquisire nel vicino infrarosso, quindi nell'invisibile, permette di oggettivare l'esperienza del singolo, cioè quel processo con cui organizziamo e interpretiamo le sensazioni fisiche legate al colore (nel visibile). Questo è un processo attivo che avviene nel cervello coinvolgendo anche l'esperienza, l'emotività e lo stato d'animo del momento. Per risolvere la soggettività di un colore, quindi, questo viene descritto attraverso la definizione della sua lunghezza d'onda misurabile indifferentemente da diversi strumenti. Quindi andando a "vedere" come si comporta lo spettro elettromagnetico riflesso da una superficie nel range VNIR e SWIR. In queste lunghezze d'onda la geometria degli spettri e l'intensità, il posizionamento e la dimensione degli assorbimenti sono dipendenti dalla composizione mineralogica del materiale analizzato e secondariamente dalla sua rugosità.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I rilievi laser scanner sono stati eseguiti in "alta risoluzione", garantendo una risoluzione di scansione 3.2mm ad una distanza di 10m dal sensore. Nel caso in esame sono state eseguite 6 scansioni per coprire il maggior numero possibile di parti della loggia, con particolare attenzione a sovrapporre alcuni target di ciascuna acquisizione alla precedente. Utilizzando il software JRC 3D Reconstructor tutte le scansioni sono state filtrate e i punti non correlati sono stati eliminati dalle nuvole; successivamente, durante la

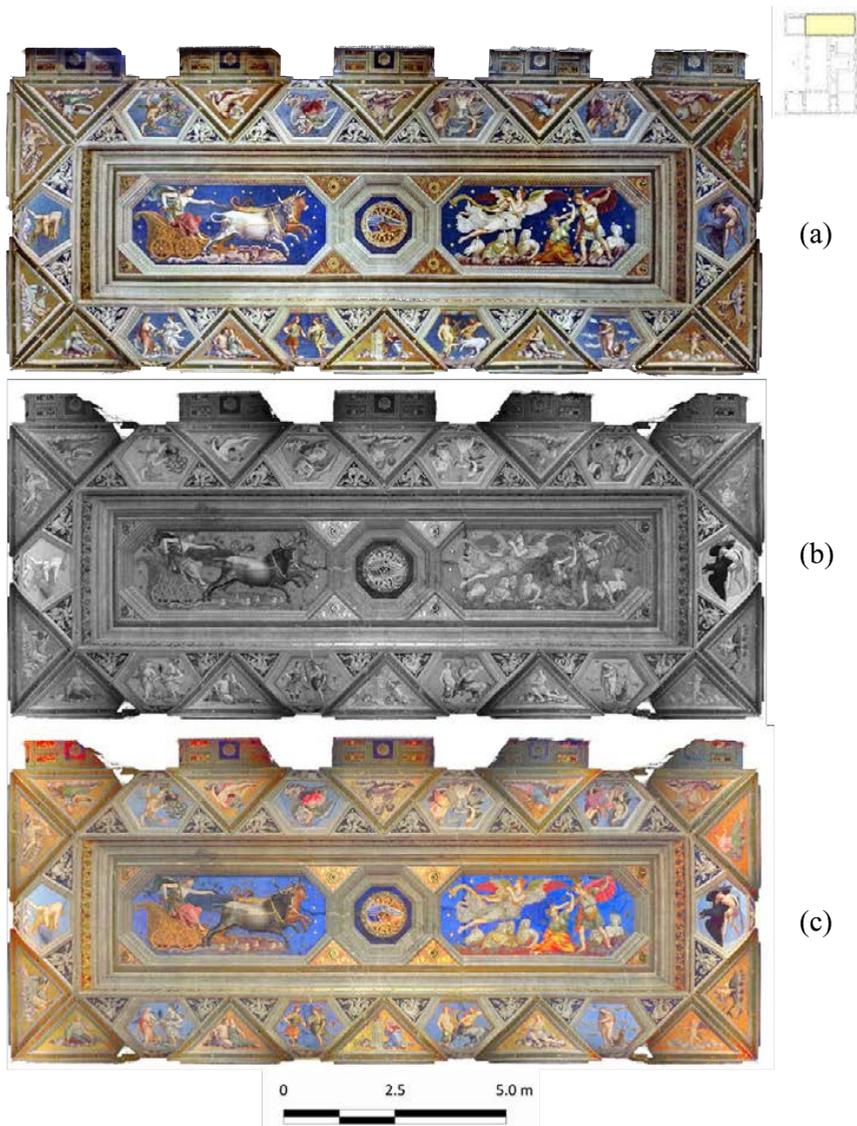


Fig. 1 – Panoramica della volta della Loggia di Galatea con i due affreschi principali “Elice” a sinistra e “Perseo” a destra.

post-elaborazione le scansioni sono state allineate, limitando l’errore medio di registrazione ad un valore inferiore a 2 mm. La fig. 1 mostra una ortofoto ottenuta dal modello 3D della volta della loggia di Galatea ottenuta con il metodo appena descritto.

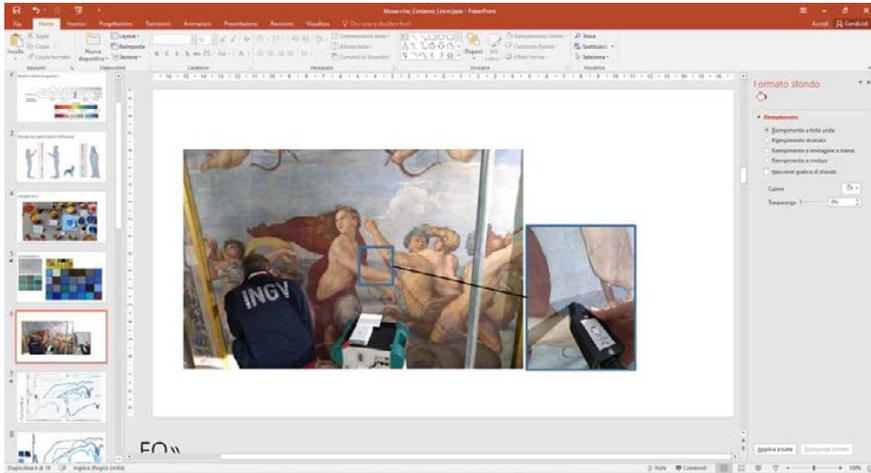


Fig. 2 – Esecuzione delle misure per l’acquisizione degli spettri di riflettanza sul “Trionfo di Galatea” mediante la sonda a contatto.

Per creare una relazione univoca tra i colori degli affreschi e i rispettivi spettri di riflettanza, sono state pianificate ed eseguite diverse campagne di misura, contribuendo dove possibile a dirimere attribuzioni dubbie. Questa tecnica è stata utilizzata per creare quindi una libreria di spettri dei diversi colori partendo dai pigmenti che ricostruiscono i colori originali per poi analizzare gli stessi presenti negli affreschi che drappeggiano la loggia di Galatea ed in ultimo gli standard di colore che permetteranno, in una fase successiva, un confronto punto-punto.

Gli standard sono stati preparati applicando una selezione di pigmenti e coloranti su una tavola lignea con fondo scuro, realizzato con tre strati di carbone animale, steso con Primal AC 61 (1:1 in peso). I pigmenti sono stati stesi da tre a sette strati in dipendenza della loro capacità coprente utilizzando colla di coniglio (1:1 in peso) (ANSELMINI comunicazione personale). Con queste prime acquisizioni ci siamo soffermati sui “blu” presenti anche sul “Trionfo di Galatea” e con particolare attenzione al “blu egizio” recentemente identificato da ANSELMINI *et al.* (2020). Per ogni campione, sia esso pigmento, standard o porzione di affresco, sono stati acquisiti 20 spettri di riflettanza usando la sonda a contatto in dotazione allo spettro radiometro ASD (fig. 2).

I files (uno per ogni spettro) in formato ASD (binario proprietario) sono stati elaborati mediante il software ViewSpec Pro che permette l’esecuzione di statistiche per l’ottenimento di uno spettro medio e la sua esportazione in formato ASCII. Questo insieme agli altri viene archiviato in una libreria spettrale disponibile per le successive applicazioni. La strategia di campio-



Fig. 3 – Pannello raffigurante “Elice” A) Immagine a colori estratta dal modello 3D, B) Immagine in intensità estratta dal modello 3D, C) Immagine della morfologia estratta dal modello 3D, D) Immagine ottenuta combinando l’intensità e i colori del modello 3D E) Immagine ottenuta combinando la morfologia e i colori del modello 3D.

namento adottata ha previsto, in tempi successivi, l’acquisizione degli spettri di riflettanza a partire dai pigmenti (220) seguiti dagli standard (1340). Al fine di valutare le capacità dello spettro radiometro di discriminare i componenti dei colori nel range VNIR-SWIR in questa prima fase abbiamo acquisito 80 misure sui pigmenti blu, 270 misure sugli standard del blu.

A seguito della fase di pre-processamento delle nuvole di punti, consistita nell’introdurre l’informazione relativa al colore e nel filtraggio per la rimozione del rumore, per ogni affresco sono state ottenute le seguenti informazioni dal modello 3D (e.g., figure 3 per l’affresco di Elice) : l’immagine a colori (A in fig. 3), l’immagine in intensità (B in fig. 3) e l’immagine della morfologia (C in fig. 3). L’intensità rappresenta il rapporto delle ampiezze del segnale riflesso rispetto al segnale incidente emesso dal laser scanner; mentre, la morfologia è rappresentata dalla misura dell’inclinazione della normale del piano interpolato localmente (ottenuto dall’interpolazione dei punti che si trovano ad una distanza inferiore a 2cm rispetto al punto di riferimento al quale viene associato il valore) rispetto a quella di un piano orizzontale teorico. L’intensità, essendo un rapporto tra unità della stessa

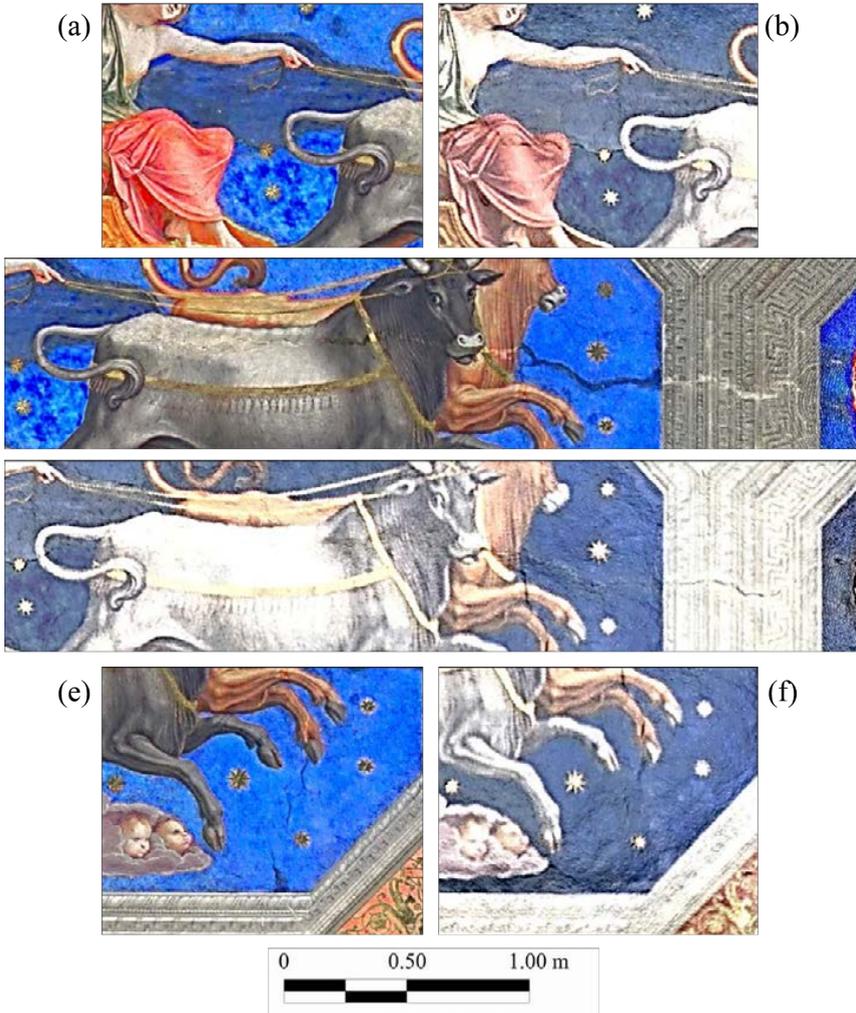


Fig. 4 – Particolare del pannello raffigurante “Elice”. Immagine ottenuta combinando l’intensità e i colori del modello 3D (sinistra). Immagine ottenuta combinando la morfologia e i colori del modello 3D (destra).

dimensione sarà espressa da una grandezza adimensionale compresa tra 0 e 1; mentre, la morfologia sarà espressa in misure angolari. In particolare, le informazioni sono state ottenute elaborando subset di punti rappresentativi degli affreschi, estraendoli dalle singole nuvole caratterizzate da maggiore risoluzione sugli elementi da investigare. Questo ha consentito di evitare di introdurre gli errori dovuti all’allineamento di tutte le nuvole, consentendo comunque di disporre di una risoluzione della nuvola molto elevata. Inoltre,

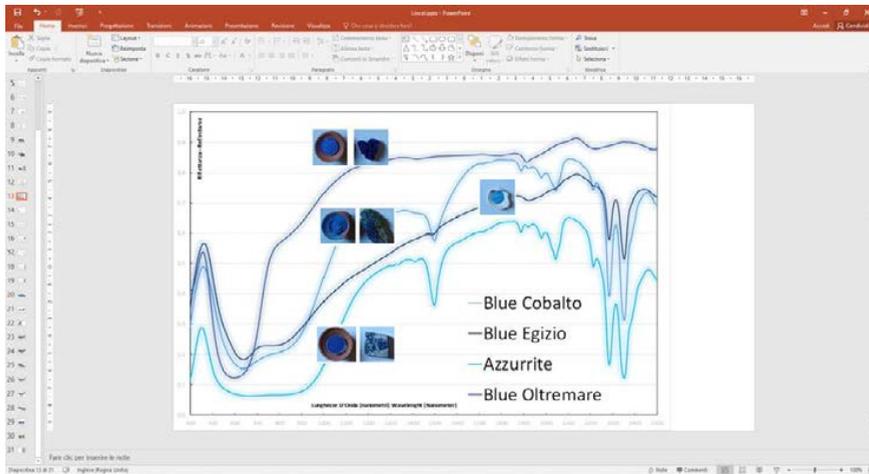


Fig. 5 – Spettri di riflettanza acquisiti mediante sonda a contatto sui pigmenti Blu Cobalto, Blu Egizio, Azzurrite e Blu Oltremare.

applicando tecniche di miglioramento della dinamica dei colori RGB attraverso l'informazione scalare (intensità o inclinazione) su ogni punto della nuvola (metodo RGB-IHS implementato nel software CloudCompare), sono stati ottenuti altri due prodotti secondari che integrano le singole informazioni. La combinazione dell'informazione sui colori (A in fig. 3) con quella sull'intensità (B in fig. 3) e con quella sulla morfologia (C in fig. 3) hanno permesso di ottenere due ulteriori set di dati (D ed E in fig. 3, rispettivamente), che meglio enfatizzano alcuni elementi da sottoporre eventualmente ad ulteriori processi diagnostici. Analizzando le combinazioni di dataset appena definite e riportandola ad esempio ad un particolare dell'affresco di Elice (fig. 4), si possono notare facilmente le differenze in termini di risposta dell'intensità del segnale (A in fig. 4) nell'intorno del braccio della ninfa, che sono ancor più evidenziate dalla presenza di discontinuità ai bordi: maggiormente al di sotto del braccio sinistro teso nel carpire le redini, ma visibile anche al di sopra del braccio seppur di minore estensione.

La combinazione tra "intensità e colore" (fig. 3 pannello D) mette anche in evidenza un sistema di fratture che pervadono l'affresco nella porzione a destra del tiro di buoi altrimenti rilevabile nella sola immagine della morfologia.

L'analisi degli spettri acquisiti sui pigmenti mostra con grande evidenza l'andamento specifico del blu egizio rispetto agli altri pigmenti disponibili (Cobalto, Azzurrite ed Oltremare); il blu egizio, come gli altri, ha un picco intorno ai 450 nm (tipico del blu) e successivamente è caratterizzato da una rampa pressoché costante tra i 600 ed i 2200 nm, per poi risentire di alcuni

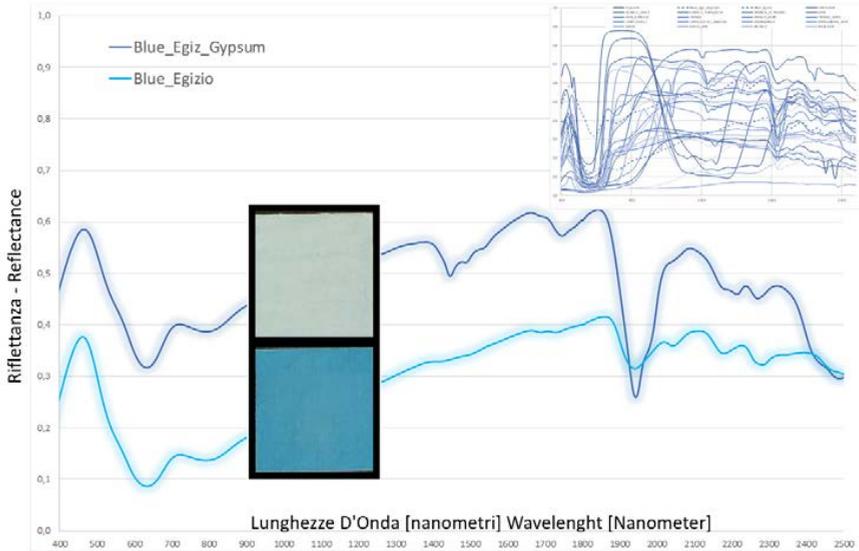


Fig. 6 – Spettri di riflettanza acquisiti mediante sonda a contatto sugli standard relativi alle varianti di colore blu (inserto in alto a destra; in tratteggio le varianti di blu egizio) e spettri di riflettanza relativi alle varianti di blu egizio presenti sulla tavola degli standard.

assorbimenti nello SWIR tra 2200 e 2500 nm probabilmente legati alla presenza di Calcite (CaCO_3) in relazione al ruolo dello ione CO_3^{2-} .

Gli standard sono stati misurati con lo stesso strumento e sotto le stesse condizioni geometriche di acquisizione adottate per i pigmenti così da rendere confrontabili i risultati. È stato acquisito l'intero campionario dei blu (in alto a destra in Fig. 6), lo stesso analizzato in DAVERI *et al.*, (2016) con particolare interesse alle 2 variazioni presenti di blu egizio, con e senza gesso (fig. 6).

I due riquadri misurati (B1 e B2 in DAVERI *et al.*, 2016) mostrano due spettri di riflettanza diversi per intensità ma simili nel trend. Il più evidente elemento discriminante è caratterizzato dagli assorbimenti centrati a 1420/50 nm ed a 1950 nm presenti nel campione B2. Questi assorbimenti sono attribuibili alla presenza del gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) le cui principali bande di assorbimento, nell'intervallo spettrale di 350-2500 nm, sono imputabili ai modi vibrazionali della molecola di acqua (H_2O) presente nella struttura cristallina del gesso, e centrate a 1440 e 1950 nm.

Il confronto diretto tra gli spettri acquisiti sui diversi materiali (pigmenti e standard, Fig. 7) evidenzia come la riflettanza del pigmento, sebbene abbia un andamento trasversale agli standard, non presenta particolari assor-

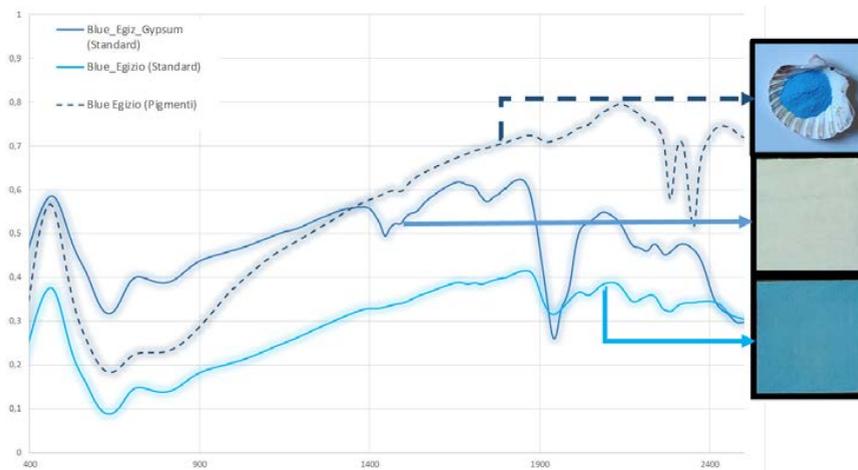


Fig. 7 – Spettri di riflettanza acquisiti mediante sonda a contatto sugli standard relativi alle varianti di colore blu (come in Figura 6) e relativo al pigmento (Figura 5) relativi alle varianti di Blu Egizio.

bimenti fino a circa 2.4 mm così come evidenzia lo spettro di riflettanza del Blue egizio standard (senza gesso). Tutte le curve presentano, con diversa intensità, un assorbimento centrato a circa 1.95 mm attribuibile alla presenza del gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ed imputabile ai modi vibrazionali della molecola di acqua (H_2O).

Questo tipo di assorbimento è presente anche, ovviamente, nello standard di blu egizio contenente “a priori” la molecola $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alla quale è collegato il comportamento dello spettro a 1.4 mm, come precedentemente ricostruito.

CONCLUSIONI

Il rilievo combinato di diversi sensori può contribuire al miglioramento della conoscenza dello stato di conservazione di un complesso monumentale come la Loggia di Galatea presso Villa Farnesina tanto quanto di particolari siano essi affreschi od altre materie usate per abbellirne la struttura. Sebbene i dati di spettroscopia siano stati acquisiti anche sulle aree coperte dal rilievo laser, in questa prima analisi vengono presentati ed utilizzati separatamente, disaccoppiando i dati della scansione laser per la ricostruzione 3D e le immagini spettroscopiche per rilevare le anomalie; i risultati ottenuti hanno invece mostrato come il laser scanner terrestre possa essere utilizzato come strumento diagnostico abbinato ad altre tecniche, per una mappatura

rapida e senza contatto di anomalie del segnale e/o geometriche, tanto quanto l'uso del radiometro per analizzare le composizioni dei materiali studiando il segnale nel vicino infrarosso. Seguendo la metodologia proposta ed integrandola ad esempio con l'utilizzo di termo-camere diventa ancor più efficace l'uso integrato multi parametrico, al fine di riconoscere eventuali caratteristiche che debbano richiedere interventi prioritari per la conservazione a lungo termine della memoria e della identità culturale di un'opera d'arte. I metodi applicati hanno permesso di svelare elementi degli affreschi che indirettamente possono fornire indizi nascosti relativamente alla muratura e riconoscere zone caratterizzate da proprietà diverse, probabilmente dovute ad interventi od ammaloramento delle murature stesse che possano aver subito interventi con tecniche e materiali differenti da quelli originari.

La metodologia concepita può essere ugualmente utile per la valutazione dello stato di salute di altri edifici storici, consentendone una conoscenza più approfondita ai fini delle attività di conservazione e restauro. Inoltre, il breve tempo richiesto per l'acquisizione dei dati, l'alto potenziale di analisi e risultati significativi ottenuti per il caso di studio presentato suggeriscono l'adozione di questa metodologia di indagine in un protocollo per la conservazione del patrimonio architettonico e culturale contro le calamità. Inoltre, l'applicazione di questa strategia potrebbe consentire di osservare l'andamento del degrado nel tempo, confermando la possibilità di monitorare gli effetti sugli edifici antichi dovuti sia ai carichi permanenti che ad eventi accidentali, come i terremoti. Infine, i dati registrati possono caratterizzare la fase di screening per riconoscere quei casi in cui dovrebbero essere raccomandate ulteriori indagini, basate su tecniche più lunghe e costose. Un naturale sviluppo del lavoro di ricerca è rappresentato dal confronto dei risultati raggiunti da TLS e spettroscopia superficiale con altri metodi e controlli non distruttivi. In questo contesto, gli autori stanno già progettando di approfondire le proprietà dei diversi materiali del composto storico, utilizzando non solo gli strumenti descritti in questo articolo, ma anche ulteriori strumenti non distruttivi, ad esempio termo-camere ad alte prestazioni per rilevare con maggior dettaglio informazioni utili alla diagnostica.

BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE

- ANSELMI 2020 = C. ANSELMI, M. VAGNINI, C. SECCARONI, M. AZZARELLI, T. FRIZZI, R. ALBERTI, M. FALCIONI, A. SGAMELLOTTI, *Imaging the antique: unexpected Egyptian blue in Raphael's Galatea by non-invasive mapping*, Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali, 31, 913-917, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12210-020-00960-4>.
- DAVERI 2016 = A. DAVERI, M. VAGNINI, F. NUCERA, M. AZZARELLI, A. ROMANI, C. CLEMENTI, *Visible-induced luminescence imaging: A user-friendly method based on a system of interchangeable and tunable LED light sources*, Microchemical Journal, 125, 130-141, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.019>.

MARIA ROSARIA CUNDARI^(*)

ACQUISIZIONE 3D DELLA VILLA FARNESINA

ABSTRACT. – La Villa Farnesina di Agostino Chigi è un’alta espressione del Rinascimento italiano. Progettata e realizzata da Baldassare Peruzzi (tra il 1505 ed il 1509), è nota a livello internazionale per le opere che vi realizzarono. La villa è stata oggetto di molteplici interventi di restauro, di consolidamento e di adeguamento funzionale. Negli anni Trenta del XX secolo divenne sede della Reale Accademia d’Italia. La ricerca conclusasi nel 2016 ha permesso di ricostruire le configurazioni iniziali delle più significative parti dell’edificio e di sviluppare riflessioni geometrico-formali sulla configurazione di alcune sue parti.

Voluta dal banchiere e mecenate Agostino Chigi, il quale nel 1505, acquistando una vigna ai piedi del Gianicolo a Roma, affiancò al giovane Peruzzi negli anni successivi artisti famosi come Raffaello, Sebastiano del Piombo ed il Sodoma. Il complesso, per la sua bellezza, fu celebrato tra il 1510 ed il 1511 anche in poemetti dedicati al ricco mecenate. Nel giro di tre lustri, l’edificio fu oggetto di profonde trasformazioni per volere dello stesso Chigi, il quale morì nel 1520. La villa, successivamente, prese il nome di “Farnesina” in quanto acquistata nel 1579 dal cardinale Alessandro Farnese. Dal 1948 è proprietà dell’Accademia Nazionale dei Lincei che la utilizza come sede di rappresentanza e ne promuove la valorizzazione.

L’edificio principale della Villa – cui sono stati rivolti numerosi ed approfonditi studi relativi agli importanti apparati pittorici che ospita – è stata oggetto, per la prima volta, di una rigorosa ed approfondita attività di ricerca rivolta al suo rilievo e documentazione; grazie ad essa – con il supporto di una indagine iconografica ed archivistica (quest’ultima svolta soprattutto presso gli Archivi dell’Accademia Nazionale dei Lincei) – è stato possibile ricostruirne le principali fasi di realizzazione.

Lo svolgimento della ricerca – tesa principalmente ad indagare il “processo inventivo” di Baldassare Peruzzi – si è avvalso in modo diffuso della modellazione virtuale, per ricostruire le configurazioni iniziali delle più significative parti dell’edificio e per verificare la congruenza delle ipotesi ricostruttive delle varie fasi realizzative.

Molte delle elaborazioni tridimensionali realizzate hanno contribuito all’analisi di alcuni dei suoi più rappresentativi ambienti da un punto di vista non solo architettonico ma soprattutto geometrico-formale. Queste riflessioni hanno evidenziato come le modifiche e trasformazioni avvenute, oltre ad impreziosire un edificio già di pregio monumentale, hanno reso possibile, nel tempo, la realizzazione di ulteriori “invenzioni artistiche”.

^(*) Università degli Studi di Padova – Dipartimento ICEA.



Fig. 1 – Vista dall’alto di Villa Farnesina situata tra il Lungotevere della Farnesina e via della Lungara: si veda evidenziata la via Giulia ed il Ponte Sisto.

L’ANALISI DEL RILIEVO DI VILLA FARNESINA

Il rilievo dell’edificio è stato condotto utilizzando diffusamente la strumentazione laser scanner non solo per acquisire dati metricamente affidabili degli spazi interni, ma anche di quelli esterni. Il materiale ed i dati acquisiti sono stati successivamente elaborati ad hanno condotto alla realizzazione di un primo modello tridimensionale complessivo dell’intero edificio a nuvola di punti (3d *point cloud*) e successivamente di elaborarne uno da cui derivarne le canoniche restituzioni bidimensionali di piante, sezioni e prospetti; queste ultime sono state oggetto particolare di studio. Già durante le fasi di rilievo in campagna si era posta l’attenzione ad alcune singolarità progettuali e costruttive che si ravvisano dalle incongruenze circa le trasformazioni operata dal Peruzzi, ad esempio, per la realizzazione della Sala delle Prospettive.

Mettendo, quindi, a confronto le elaborazioni 2D e quelle provenienti dalla manipolazione del modello tridimensionale a nuvola di punti – con l’ausilio degli opportuni software dedicati – è stato possibile rielaborare il rilievo per sviluppare un’attenta analisi degli ambienti dell’edificio come per la Loggia di Galatea e la Loggia di Amore e Psiche.

L’approfondimento condotto sui materiali ottenuti si è mosso con l’intento di analizzare ed *interpretare* il dato acquisito. Interpretare non soltanto a partire dal dato grezzo offerto dalla strumentazione laser scanner, ma soprattutto dalla elaborazione che il rilevatore fa del dato interpretato, che deve concorrere, fin dove è possibile, alla conoscenza dell’edificio nella sua interezza.

Il rilievo, inteso sia come prelievo della misura che come interpretazione del dato acquisito, è caratterizzato da due momenti fondamentali del processo di conoscenza dell’edificio. Deve essere preceduto dalla fase preliminare di progettazione della misurazione, deve essere seguito dalla fase di restituzione della misura.

Questo processo consente così di poter giungere alla conoscenza dell'edificio secondo le ben note caratteristiche vitruviane di *firmitas*, *venustas* ed *utilitas*. Il rilievo deve essere visto come un sistema aperto di conoscenza, consentendo di far confluire al suo interno tutte quelle analisi (architettonica, strutturale, etc.) – che fanno capo ad altre discipline specialistiche – che mirino (soprattutto in campo storico-monumentale) alla conservazione ed alla salvaguardia dell'edificio. Ed è proprio da questa riflessione che è iniziata la ricerca: non soffermarsi solo alla restituzione dell'organismo edilizio allo stato attuale, ma ricostruirne le fasi più significative della sua evoluzione storica. Nell'eseguire tale operazione, grazie all'utilizzo di software dedicati, partendo dal modello a nuvola di punti, le varie parti dell'edificio sono state oggetto di approfondite analisi configurative.

L'attività di rilievo si è estesa, quindi, alla rilettura della fabbrica cinquecentesca, anche ai fini di ricostruire le *facies* relative alle varie fasi realizzative; a questo fine al rilievo si è accompagnato, oltre alla consultazione di fonti archivistiche, un consistente utilizzo della modellazione virtuale. In ogni caso, la nuova attività non poteva ignorare i rilievi già esistenti e realizzati nei secoli precedenti.

Delle procedure e dei criteri eseguiti nel rilievo e nella modellazione si espongono nel presente contributo le applicazioni di maggiore interesse.

OBIETTIVI DEL RILIEVO

Il rilievo è stato progettato e realizzato in modo da documentare tutta la configurazione delle superfici dei singoli vani e dell'esterno, in modo da poterne estrapolare – anche con l'ausilio di un costante ricorso all'analisi geometrica – le forme dei vari ambienti e ricostruirne il modello complessivo che, sulla base di un esame attento delle strutture murarie e di un'accurata analisi morfologica, ha consentito anche di ricostruire virtualmente le varie fasi di realizzazione della villa.

Le complessive attività di rilievo sono state, quindi, finalizzate ai seguenti obiettivi:

- realizzare una documentazione infografica, con restituzioni 2D e modelli tridimensionali, relativa a tutto l'edificio e che consentisse anche la ricostruzione delle *facies* relative alle differenti fasi costruttive;
- realizzare un modello digitale complessivo dell'edificio completo di tutti i trattamenti superficiali.

Valore strategico al fine della documentazione e dell'analisi successiva (anche delle scansioni elettroniche) assume la documentazione fotografica realizzata con criteri adeguati alla costruzione di un archivio topo-icone-

grafico. Essa è stata realizzata per singolo ambiente ed è rivolta – secondo una procedura ormai consolidata – innanzitutto alle caratteristiche generali (pareti, soffitti, pavimenti).

Considerato, poi, che gli apparati cromatici e figurativi interessano tutte le superfici parietali anche minori degli ambienti, la documentazione è stata estesa in dettaglio, ad esempio, ai sotto davanzali delle finestre, alle loro antine dipinte, ai materiali di rivestimento; spesso la documentazione è stata effettuata registrando all'interno dell'immagine e con facilità, realizzarne dei raddrizzamenti.

La documentazione fotografica – realizzata prevalentemente con camera Reflex Nikon D3100 – è stata organizzata in un archivio topo-fotografico articolato per piani e per singolo ambiente; il sistema documentario consente anche l'interrogazione per temi. Ciascuna immagine è stata duplicata al fine di realizzare un doppio archivio, per motivi di sicurezza.

Per il rilievo della villa si è deciso di utilizzare per quanto possibile il rilevamento elettronico mediante laser scanner allo scopo di acquisire sia modelli metrici singolarmente attendibili. In vari casi sono state utilizzate procedure di raddrizzamento di immagini fotografiche per elementi piani (pavimenti, etc.).

Procedimenti diretti o assimilabili (con l'utilizzo del disto, del doppio metro, etc.) sono stati utilizzati per controlli puntuali e raffronti celeri, nonché per il rilievo di elementi di dettaglio ovvero in situazioni nelle quali non risultava praticabile l'utilizzo del laser scanner; in ogni caso, laddove è stato necessario, si è sempre operato con misurazioni progressive e mai parziali per evitare l'accumulo di errori e/o eccessive approssimazioni (fig. 2).

Ciascun ambiente nonché l'edificio nel suo complesso sono stati documentati in modo rigoroso (sotto l'aspetto geometrico, materico e cromatici), utilizzando due laser scanner Leica: il modello HDS 3000 ed il Leica Station C10, di caratteristiche abbastanza omogenee. Il secondo degli scanner utilizzati consente anche di acquisire una documentazione fotografica panoramica dalla stessa stazione di scansione.

È noto che la tecnica di cui trattasi si fonda sulla emissione, da un sensore-sorgente, di radiazioni elettroniche nel suo intorno secondo una densità governabile in base alla distanza ed al dettaglio da documentare; le singole radiazioni vengono riflesse dalle superfici scansionate con diversità che dipendono soprattutto dalla natura del materiale nonché dalle sue condizioni anche superficiali e cromatiche; la radiazione riflessa viene registrata dagli strumenti utilizzati, ad esempio, in funzione del tempo intercorso per intercettare la superficie e ritornare al sensore.

La progettazione del rilevamento elettronico è stata effettuata – oltre che sulla base di accurati sopralluoghi – utilizzando come eidotipi dei grafici già pubblicati, largamente insufficienti poiché limitati alle consuete piante dei singoli livelli, ai prospetti ed a sezioni effettuate secondo piani di taglio



Fig. 2 – La Loggia di Galatea in Villa Farnesina.

convenzionali. La ripetuta ispezione dell'edificio ha, infatti, evidenziato la peculiarità di particolari zone, di taluni ambienti, delle loro coperture interne, e quindi la necessità di documentare rigorosamente situazioni morfologiche che sarebbero risultate interessanti anche per la comprensione delle vicende storiche dell'edificio.

È opportuno segnalare che, pur avendo previsto inizialmente di effettuare le scansioni elettroniche in modo da conseguire la maggiore centralità possibile dello strumento rispetto a ciascun ambiente ed alle pareti da scansionare (in modo da ottenere una densità delle scansioni il più possibile omogenea), in sede operativa si è preferito posizionare lo strumento in modo da conseguire la maggiore intervisibilità possibile tra i vari ambienti e le varie stazioni ed essere agevolati nella successiva fase di unione delle nuvole. Sia all'interno che all'esterno, inoltre, sono state utilizzate delle mire/target 2D acquisite in fase di scansione in modo da creare una vera e propria "maglia chiusa" delle scansioni piano per piano e tra i vari piani e da essere, successivamente, agevolati in fase di post-processamento nell'unione delle singole nuvole. L'affidabilità metrica della Unione delle nuvole derivanti dalle scansioni è stata perseguita, come si è detto, con l'utilizzo di target 2D distribuiti nei vari ambienti e registrare sempre da più stazioni in modo da assicurare che ogni coppia di scansioni si unisse sulla base di almeno quattro target comuni.



Fig. 3 – La Loggia di Amore e Psiche in Villa Farnesina.

Oltre alle scansioni generali effettuate per ciascun ambiente sono stati effettuati i rilevamenti di dettaglio di zone particolari (anche all'esterno) adeguandone di volta in volta la densità.

Naturalmente, oltre gli ambienti interni, le scansioni elettroniche hanno interessato anche gli esterni; a questo scopo sono state effettuate scansioni innanzitutto dalle aree dei giardini circostanti; per le scansioni dei prospetti, i target 2D non sono stati acquisiti dallo scanner laser come punti ma solo come *tie point*, cioè ponti naturali da riconoscere manualmente in fase di registrazione.

L'articolazione plano-volumetrica dell'edificio nonché la sua importanza hanno suggerito di effettuare anche altre scansioni che lo documentassero da punti di osservazione a quota diversa in modo da conseguire la copertura totale delle superfici esterne; sono state effettuate, quindi, scansioni dalla via della Lungara, dalla Salita del Buon Pastore, dal Lungotevere, della biblioteca di Palazzo Corsini nonché dal terrazzo di copertura dell'edificio dell'Auditorium; tutte queste scansioni (insieme a quelle realizzate dall'altana della Villa Farnesina) hanno consentito di realizzare una nuvola complessiva nella quale l'edificio è inquadrato anche nel contesto urbano nonché di documentare lo stesso contesto sia nel suo svolgimento plano altimetrico sia negli aspetti vegetazionali.

È bene sottolineare, al di là dei possibili utilizzi immediati, che la registrazione elettronica dell'intorno costituisce (come una fotografia panoramica) una documentazione fedele del contesto riferite all'epoca in cui ciascuna scansione è stata effettuata; alla stessa stregua dell'antico stereomodello fotogrammetrico, ciascuna nuvola si deve considerare (ancor più se associata ad una significativa documentazione fotografica) come una banca dati dalla quale poter estrarre informazione anche in tempi successivi.

Nel programmare le singole scansioni si è diviso l'edificio in tante parti che avrebbero concorso, in fase di elaborazione, alla formazione di un unico modello virtuale 3D. È opportuno ricordare che l'edificio è costituito da sei piani (piano seminterrato, piano terra, primo mezzanino, piano primo, secondo mezzanino, altana) e che, per ogni piano, vi sono un certo numero di stanze/ambienti. In conseguenza della distribuzione degli ambienti dell'edificio e coerentemente con la struttura del sistema informativo, si è articolata l'attività di acquisizione dati in tre livelli di approfondimento virgola prevedendo, infine, di giungere alla realizzazione di un modello 3D complessivo.

Si è così considerato, partendo dall'elemento base - il singolo ambiente -, di pervenire ad un primo elemento aggregato: tanti ambienti compongono un piano. In conseguenza, ogni singolo ambiente/stanza è stato considerato come PROGETTO autonomo; l'insieme dei PROGETTI avrebbero concorso al completamento di un piano cioè di un LIVELLO, l'insieme dei LIVELLI avrebbero consentito, con i prospetti, la realizzazione del MODELLO 3D complessivo.

Questa suddivisione è stata fondamentale tanto in fase di acquisizione virgola quanto in fase di post-elaborazione:

in fase di acquisizione, per la distribuzione corrente dei target 2D affinché ogni ambiente fosse osservabile E acquisibile rispetto ad un altro (anche coinvolgendo vedute parziali dei prospetti esterni);

In fase di post elaborazione, perché ogni PROGETTO fosse opportunamente collegato ad un'altro, arrivando a comporre il LIVELLO che insieme ad altri avrebbe concorso alla realizzazione del MODELLO 3D.

Le attività di rilevamento così condotte avrebbero consentito di conoscere rappresentare l'edificio nelle sue caratteristiche geometrico-dimen-



Fig. 4 – Immagini tratte dal modello a nuvola di punti della Villa Farnesina: in alto si può osservare la sezione longitudinale della Loggia di Amore e Psiche; in basso in proiezione ortogonale il prospetto settentrionale della Villa.

sionali; anche nel caso di questo edificio si è ritenuto necessario estendere il rilievo ai rivestimenti ed a quegli elementi che maggiormente caratterizzavano i singoli ambienti (come, ad esempio, gli affreschi delle volte, i cassettonati).

L'ANALISI GEOMETRICA DELLE VOLTE DELLA LOGGIA DI GALATEA E DELLA LOGGIA DI AMORE E PSICHE

L'aver operato costantemente con il rilevamento mediante laser scanner ha consentito di registrare fedelmente le configurazioni geometriche che l'edificio presenta nei singoli ambienti e all'esterno, permettendo così di seguire procedure rigorose sia nella interpretazione e modellazione di superfici composte, sia nelle applicazioni successive delle *texture* relative agli apparati decorativi. A questo scopo si è rivelato di particolare utilità e di importanza l'aver operato con il rilevamento digitale costituendo, così, un archivio di registratore delle forme dell'edificio che ha reso possibile la verifica preventiva ed in itinere delle ipotesi ricostruttive come per la Loggia Galatea e la Loggia di Amore e Psiche.

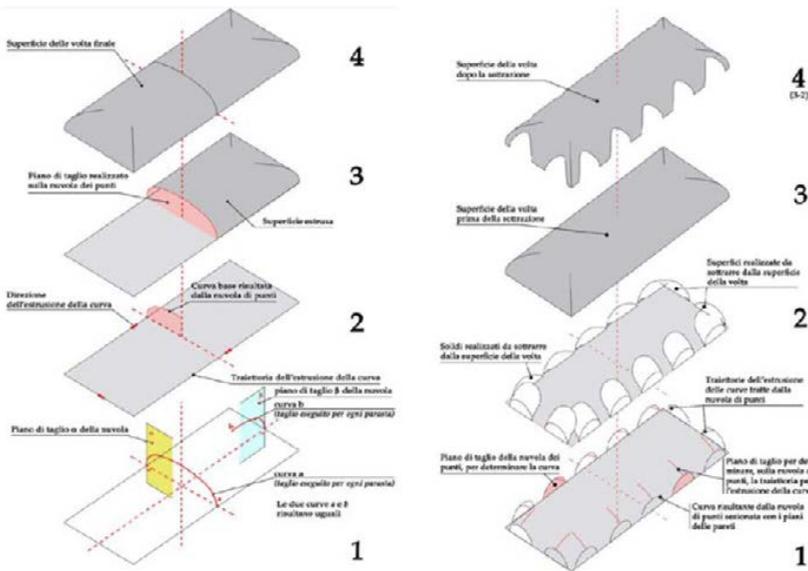


Fig. 5 – Immagini tratte dal modello tridimensionale dello studio geometrico del modello delle volte della Loggia di Amore e Psiche e della Loggia di Galatea in Villa Farnesina. A sx.: determinazione delle generatrici di base per la costruzione della volta. A dx.: lo schema costruttivo con sottrazione delle unghie dalla superficie di base della volta.

Per ciascuna delle volte è stata volta un'analisi geometrica preliminare allo scopo di riscontrarne la regolarità e le eventuali simmetrie, per studiarne le intersezioni/composizioni che presiedono alla configurazione terminale.

È il caso di sottolineare che gli apparati figurativi che decorano le volte si relazionano quasi sempre alle rispettive conformazioni geometriche; questo carattere, peraltro, risulta anche utile per la replica delle figurazioni sulle corrispondenti superfici del modello virtuale.

Nella villa, le due volte a padiglione lunettate più importanti sono quelle che coprono le due logge celebri per gli apparati pittorici-figurativi che ospitano; entrambe presentano delle lunette sui quattro lati le cui intersezioni con la volta principale non sono sempre evidenti perché ricoperte da figurazioni. Per l'analisi formale di queste volte si è ritenuto opportuno definire una procedura univoca che è stata applicata nel loro rilievo e nella costruzione dei relativi modelli. Con riferimento esemplificativo alla volta della Loggia di Galatea, si deve osservare come l'apparato figurativo di questa volta si caratterizza per un vasto nucleo pseudo-rettangolare centrale, nel quale le figurazioni appaiono delimitate da cornici. Le parti esterne al nucleo centrale appartengono alla superficie della volta a padiglione o a quelle delle voltine delle lunette.

Soffermandoci sulle figurazioni centrali (che, inscritte in forma ottagonali, rappresentano l'allegoria della Fama e della dell'Orsa Maggiore) occorre subito osservare come, con particolare bravura, Peruzzi riesca a favorire la percezione tridimensionale delle cornici che inquadrano i dipinti.

In realtà l'osservazione ad occhio nudo è ingannevole, poiché anche il rilevamento attraverso scansione elettronica ha confermato l'assoluta continuità dell'intradosso della volta e l'inesistenza di cornici a risalto. Per l'analisi geometrica della superficie complessa della volta è stata verificata innanzitutto la costanza del profilo lungo l'asse longitudinale, analizzata la relazione tra esso e quello ortogonale al lato breve, ricavata la curvatura esatta di ciascuna lunetta nonché la direttrice di estrusione.

La conoscenza di tutti questi elementi ha consentito di costruire, sulla base della nuvola di punti, un modello affidabile. L'intero procedimento è stato eseguito per la costruzione delle superfici e dei conseguenti modelli della volta a padiglione della Loggia di Amore e Psiche e delle altre volte a padiglione e non, che – ad esempio al piano seminterrato della villa – presentano lunette laterali.

VERSO IL SISTEMA INFORMATIVO

L'attività di documentazione e rilievo è stata programmata in modo da risultare congruente anche con la realizzazione di un sistema informativo organizzato in modo da potervi ospitare tutti i prodotti intermedi e finali dell'attività di ricerca svolta.

L'organizzazione di tale sistema di archiviazione riflette la necessità del visitatore di attingere alle informazioni necessarie per la conoscenza del complesso monumentale nonché della singola opera in esso contenuta in forma digitale anche attraverso la rete; ne fanno parte parte anche gli studi e le riflessioni che hanno portato alla ricostruzione delle varie fasi costruttive. Allo stato attuale il sistema informativo è in parte realizzato per alcune delle sale più emblematiche dell'edificio ed è ancora soggetto ad implementazioni più approfondite. Inoltre, si avvale anche della Realtà Aumentata.

BIBLIOGRAFIA

- CUNDARI 2017 = C. CUNDARI, G.M. BAGORDO, G.C. CUNDARI, M.R. CUNDARI, *La Villa Farnesina a Roma. L'invenzione di Baldassarre Peruzzi*, Bologna 2017.
- CUNDARI 2018 = C. CUNDARI, *Il disegno. Ragioni, fondamenti, applicazioni*, Roma 2018.
- CUNDARI 2018 = C. CUNDARI, *Il rilievo architettonico. Ragioni, fondamenti, applicazioni*, Roma 2018.
- DOCCI, MAESTRI 2009 = M. DOCCI, D. MAESTRI, *Manuale di rilevamento architettonico e urbano*, Bari 2009.
- FROMMEL 2002 = C.L. FROMMEL (a cura di), *La Villa Farnesina in Roma*, Modena 2002.
- GIORDANO 1999 = A. GIORDANO, *Cupole, volte e altre superfici. La genesi e la forma*, Torino 1999.
- GIORDANO 2012 = A. GIORDANO, *Geometria e configurazione - Le chiese del centro storico di Padova*, Vol. 1, Padova 2012.
- LETAROUILLY 1992 = P. LETAROUILLY, *Edifices de Rome moderne*, Novara 1992.
- MONTELEONE 2013 = C. MONTELEONE, *Frank Lloyd Wright. Geometria e Astrazione nel Guggenheim Museum*, Roma 2013.
- PALLADIO 1512 = B. PALLADIO B, *Suburbanum Augustini Chisii*, Roma 1512.
- VASARI 1986 = G. VASARI, *Le vite de' pi'u eccellenti pittori, scultori, e architettori*, Torino 1986.

FRANCO COTANA^(*), MARCO MARI^(**)

PROGETTO DI ADEGUAMENTO ENERGETICO-AMBIENTALE E RELATIVI PROCESSI DI CERTIFICAZIONE LEED-GBC

I processi di riqualificazione energetico-ambientale ed i relativi processi di certificazione della sostenibilità degli edifici, rappresentano una sfida non più prorogabile al fine di perseguire gli obiettivi europei per il clima. Gli obiettivi di decarbonizzazione e più ancora il necessario miglioramento delle prestazioni riconducibili alle capacità di resilienza e salubrità, vede nel settore delle costruzioni la priorità, essendo quello che più di ogni altro incide su economia, ambiente e società. Se si considera inoltre che edifici di rilevanza storico-testimoniale, soggetti a vincoli architettonici, costituiscono una quota significativa del patrimonio costruito italiano, si comprende come la Associazione GBC Italia abbia voluto definire il primo protocollo energetico-ambientale al mondo dedicato esclusivamente agli interventi di restauro, riqualificazione o recupero degli edifici a valenza storico-testimoniale: GBC Historic Building®.

Tale protocollo è stato definito per far dialogare i criteri di sostenibilità degli standard di sostenibilità in edilizia più utilizzati al mondo, quelli della famiglia LEED® (acronimo di Leadership in Energy and Environmental Design), e il vasto patrimonio di conoscenze proprie del mondo del restauro nel quale l'Italia ricopre ruoli di eccellenza.

Nel merito, la famiglia dei protocolli di certificazione energetico-ambientale LEED-GBC ed i relativi processi di certificazione, forniscono una guida da seguire in tutte le fasi del progetto, dalla concezione dell'intervento, agli interventi di recupero e riabilitazione, fino ad arrivare alla gestione e mantenimento dell'edificio.

Vari sono gli esempi di applicazione nel nostro Paese che vanta ad oggi oltre mille e duecento edifici tra certificati ed in via di certificazione con i protocolli della famiglia LEED-GBC.

^(*) Università di Perugia.

^(**) GBC Italia.

Un interessante esempio in merito ai *processi di rigenerazione e restauro* degli edifici storico-testimoniali, e nel merito la prima applicazione del protocollo GBC Historic Building® è quella delle Ex-scuderie della Rocca Benedettina di Sant'Apollinare nel comune di Marsciano (PG). Questo edificio danneggiato dal terremoto di Spina del 15 dicembre del 2009 è stato consolidato e recuperato adottando le migliori tecniche energetico-ambientali, ad iniziare da quelle impiantistiche e infrastrutturali, salvaguardando con il massimo rispetto gli elementi storico-architettonico-testimoniali. Grazie ad interventi di tipo passivo ed attivo che preservano allo stesso tempo la valenza storica migliorando le prestazioni energetico-ambientali, l'edificio ha ottenuto la certificazione GBC Historic Building® con elevato punteggio conseguendo il livello "Oro". Tale progetto ha dimostrato non solo l'applicabilità del processo di rendicontazione e certificazione ma ha fornito le basi per la sua ripetibilità, infatti oggi vanta molti altri casi particolarmente rilevanti in corso di certificazione, annoverando tra gli altri palazzo Gulinelli, il museo dell'ebraismo e delle Shoah ed il castello Estense a Ferrara o Galleria Borghese e la Chiesa di San Giuseppe dei Falegnami a Roma.

Un altrettanto interessante esempio in merito ai *processi di manutenzione e gestione* degli edifici storico-testimoniali, è invece rappresentato da Palazzo Ca' Foscari a Venezia. Su tale edificio per i processi di gestione e miglioramento incrementale, dunque non collegati ad opere di rigenerazione profonda, è stato applicato il protocollo LEED® *Operations and Maintenance (OM)*. L'applicazione di tale protocollo fornisce infatti una guida concreta per tutti quei casi in cui non sia prevista una riqualificazione complessiva ma che, al contempo, vogliono trarre vantaggio dall'uso efficiente di energia, acqua e risorse negli edifici, identificando e valorizzando al contempo l'asset attraverso processi di rendicontazione e certificazione. Tale protocollo è rinnovabile periodicamente e questo permette di tracciare e garantire il buon uso e i reali miglioramenti in particolare sugli aspetti energetico-ambientali.

Si consideri inoltre che l'Italia, in merito alle tematiche di rigenerazione edilizia mediante applicazione di processi di rendicontazione e certificazione, di edilizia sostenibile, sta procedendo molto rapidamente, non solo nel settore privato, ma anche e soprattutto nei processi di acquisti verdi della pubblica amministrazione (GPP).

In tale ambito, sono due gli elementi rilevanti da considerare: il primo è inerente la recente pubblicazione dei nuovi Criteri Ambientali Minimi per l'Edilizia (CAM Edilizia), emanati dal Ministero per la Transizione Ecologica, che ad oggi prevedono un campo di applicazione allargato agli edifici «ricadenti nell'ambito della *disciplina recante il codice dei beni culturali e del paesaggio, nonché a quelli di valore storico-culturale e testimoniale individuati dalla pianificazione urbanistica*». I CAM Edilizia (Criteri Ambientali Minimi obbligatori e previsti dalla attuale normativa) confermano,

in merito ai processi di rendicontazione che possono essere ottemperati e soddisfatti «secondo uno dei protocolli di sostenibilità energetico-ambientale degli edifici (*rating systems*) di livello nazionale o internazionale», *riconoscendo i relativi processi di certificazione. Un secondo elemento da tenere in debita considerazione è che il Ministero per le infrastrutture e la mobilità sostenibile ha definito una specifica linea guida inerente il Progetto di Fattibilità Tecnico Economica (PFTE) che, anche per ottimizzare tempi e vincoli richiesti dall'Europa nella applicazione del PNRR prevede processi di rendicontazione in conformità gli stessi protocolli energetico-ambientali considerati dai CAM Edilizia.*

A partire da questi esempi virtuosi, considerato l'ambito normativo favorevole e le tante esperienze maturate a livello nazionale e internazionale, si ritiene opportuno e necessario applicare, anche e soprattutto, ad un complesso edilizio di rilevante importanza come Villa Farnesina, le citate strategie di riqualificazione sostenibile degli edifici storici in conformità ad un protocollo energetico-ambientale della famiglia LEED-GBC.

Nello specifico, in base alle peculiarità di questo edificio e nel rispetto e salvaguardia degli elementi storico-architettonico-testimoniali, tre ipotesi di intervento possono essere considerate per quanto riguarda: la riqualificazione dell'involucro, l'efficientamento degli impianti e la gestione ottimale degli stessi.

- Nel primo caso, si può prevedere il miglioramento delle prestazioni energetiche degli elementi d'involucro trasparenti, ad esempio, con la sostituzione del vetro singolo con vetro doppio, preservando il telaio delle finestre di valenza storico, (intervento già attuato nell'adiacente Palazzo Poli).
- Un secondo intervento può essere costituito dalla sostituzione dei generatori di calore esistenti con altri generatori di maggiore efficienza, quali caldaie a condensazione alimentate a metano o ibride con pompa di calore. Infine, prendendo spunto dalla riqualificazione dell'edificio delle Ex-scuderie della Rocca di Sant'Apollinare, si può prevedere l'installazione di un sistema di gestione dell'edificio (*BMS – Building Management System*) che consenta il controllo locale per locale delle condizioni termo-igrometriche ottimali. Tale controllo è necessario al fine di garantire condizioni termo-igrometriche ideali di conservazione e fruizione delle opere d'arte e dei beni storici e artistici di Villa Farnesina contemperando le esigenze di comfort per gli occupanti e per i visitatori del museo.
- Oltre agli interventi di miglioramento ed efficientamento energetico-ambientale, risulta indispensabile implementare un adeguato sistema di monitoraggio in grado di raccogliere dati e elaborare tutte quelle



Fig. 1 – Restauro antisismico delle scuderie del monastero benedettino di S. Apollinare 2018. Primo edificio al mondo certificato con protocollo energetico ambientale (placca oro) GBC Historic Building.

informazioni documentali atte a valutare e garantire, con appropriata manutenzione, le prestazioni nel tempo.

In ogni caso, sia che si proceda ad una riqualificazione e restauro più ampio sia che si realizzi ad un processo di miglioramento più contenuto, sarà possibile applicare un opportuno processo di rendicontazione energetico-ambientale congruo anche nel rispetto dei vincoli che gli aspetti storici dell'edificio impongono. Una volta identificati i principali lavori di efficientamento e rigenerazione che si intendono progettare e realizzare, sarà possibile individuare il protocollo di rendicontazione e certificazione tra quelli della famiglia LEED-GBC. Molti possono essere i vantaggi economici, sociali e culturali che in tal caso sarebbero non solo ottenibili ma anche dimostrabili, non ultimo quello di definire un concreto caso pilota di eccellenza, a livello nazionale ed internazionale, nella applicazione di un nuovo paradigma che prevede di coniugare gli aspetti di *Heritage & Sustainability*, affrontando la necessaria complessità e vincoli per raggiungere gli sfidanti obiettivi ai quali siamo noi tutti chiamati: garantire alle future generazioni di poter fruire degli stessi valori ambientali e culturali che noi tutti possiamo disporre oggi.

Traffic-induced vibrations on cultural heritage in urban area: the case of Villa Farnesina in Rome

Antonio Costanzo¹, Sergio Falcone¹, Carmelo La Piana¹, Virginia Lapenta², Massimo Musacchio³, Antonio Sgamellotti², Maria Fabrizia Buongiorno³

¹Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Rende (CS), Italy

²Accademia Nazionale dei Lincei, Rome, Italy

³Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Rome, Italy

antonio.costanzo@ingv.it

Abstract. The study aims to analyse the vibrations induced by traffic on the Villa Farnesina in Rome. The ancient building was designed and erected by the architect Baldassarre Peruzzi and the walls, vaults and lodges were decorated with frescoes attributable to Raphael and other relevant Italian Renaissance painters. Villa Farnesina is located near the Lungotevere road, therefore it suffers the dangerous effects due to the urban traffic even with heavy vehicles passing, so much so that in the early seventies an anti-vibration paving was built. A six-month geophysical monitoring made it possible to analyse the propagation of the waves on the building, characterizing the vibration due to the current traffic level. The results show the vibration levels recorded on the different floors of the building.

1. Introduction

The Villa of Agostino Chigi - named the Farnesina when it became the property of the Farnese family - designed by the Sienese Baldassarre Peruzzi and frescoed by artists of the caliber of Raphael, Sebastiano del Piombo, Sodoma and Peruzzi himself, is one of the highest expressions of the Italian Renaissance. It soon became a model throughout Europe also for its peculiar characteristics as a suburban Villa, surrounded by a garden rich in exotic plants, acting as a "hortus conclusus".

Due to the Tiber river, which laps it, the Villa has undergone several modifications over the centuries: the Loggias of Cupid and Psyche and of Galatea, located on the ground floor, and open to the garden, have been closed to remove the frescoes from adverse weather conditions and flooding of the Tiber.

Following the 17 m high flood in Rome on 28 December 1870, the regularization of the river bed at 100 m and the construction of the embankments of the Tiber were performed, also demolishing the pre-existing buildings on the river bank and a large part of the gardens to the north of the Villa Farnesina. The construction of the walls already put a strain on the resilience of the building, so much so that the Duke of Ripalta, owner of the Villa in the nineteenth century, managed to replace the pile drivers for the construction of the foundations with compressed air to prevent the strong vibrations from causing detachment of the frescoed plasters. Towards 1950 what the Duke of Ripalta had feared materialized: with the increase of heavy motorized traffic on the stretch of the Lungotevere adjacent to the Villa Farnesina, an accentuation of damage began to manifest in the shapes of the peppers that decorate the exterior of the building and in the frescoed plasters that decorate the interior.



Content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

Published under licence by IOP Publishing Ltd

From 1953 to 1956, by means of oscillographs, three detection campaigns were organized to reveal the vibrations which reached the Farnesina. A commission of specialists was appointed by the Accademia dei Lincei chaired by Prof. Eng. Gustavo Colonnetti, with the purpose to study the defence plan of the Farnesina. After the analysis of potential works on the Villa, in order to avoid any negative effects taking into account the geological and environmental conditions, the commission proposed an intervention directly on the Lungotevere road to reduce the vibrations impacting on the ancient building [1]. The intercepting structure took the form of an oscillating complex consisting of the mass of a new road surface resting on elastic elements: "a floating plate" which was intended to reduce the residual amplitude of vibrations to one fifth, a limit which is totally compatible with the conservation of the frescoes. The works began in August 1970 - over ten years after the proposal - thanks to the intervention of the Municipality of Rome and ended in just four months.

The structure reaches a depth of 1.65 m and extends in length along the road axis for 64.52 m with a width of 13.50 m. The carriageway was divided along the axis of the road into two independent halves, each of which is an oscillating monolithic block weighing about 400 tons resting on just over 1000 rubber pads. At the two heads, to avoid the jolt of the vehicles where the new elastic structure meets the old static ballast, a common bridge joint 2 meters long was inserted. This was then a sturdy reinforced concrete plate connected on one side with a hinge to the elastic structure oscillating and, on the other hand, matching the old roadbed through a bitumen cushion.

This was the first case in Europe (and beyond) of renovating a road to safeguard a monument damaged by today's heavy traffic.

Both for the alluvial nature of the foundation soil and for the construction of the river banks (and for the consequent raising of the aquifer), the building still continues to undergo, in its various parts, progressive micro-deformations as a result of which, inevitably, micro-cracks are produced both on the paintings and in the walls.

The research project underway at the Villa Farnesina by INGV has precisely the purpose of measuring the effect of vibrations nowadays, as a result of increased vehicular traffic.

2. Material and Methods

A temporary seismic network was deployed within and around the Villa Farnesina between October 2020 and March 2021, in order to record continuously the ambient vibrations. The network was designed to investigate the effects on the Villa, in terms of vibrations, induced from vehicular traffic both on the Lungotevere and Via della Lungara road. The first of these two road represents the main source of noise being one of the most important thoroughfares crossing the historic centre of Rome and, then, characterized by passing even of heavy vehicles.

The network was constituted by ten seismic stations: two in the garden at the ground level on the Lungotevere side (T1184 in Figure 1a) and on the opposite one near Via della Lungara (T1186 in Figure 1a); two in the basement floor, also here on both sides (T1192 and T1189 in Figure 1a); (iii) three on the first floor (T1191, T1181, T1188 in Figure 1b); three on the second floor (T1190, T1182, T1185 in Figure 1c).

It should be noted that particular attention has been paid to monitor the Loggia of Galatea, which hosts the famous fresco of Raphael. In fact, before the realisation of the Colonnetti project, the loggia suffered detachments of the frescoed plaster both during the second half of 19th century, when deleterious pile drivers had to be replaced by air canisters during the construction of the Tiber embankments [2], and the second half of the 20th century due to increase of the urban traffic, so that the director of the Central Institute of Restoration decided to put nylon nets under the vaults [2]. To analyse how the waves propagate on the different levels of the building, three stations were placed along the vertical that crosses the loggia: in the basement (T1192), on the floor (T1191) and above the vault (T1192), in addition to that installed in the garden on the same side (T1184). The other sensors were placed in correspondence of the Loggia of Cupid & Psyche and on the opposite side of the Villa, in order to assess how the vibrations decrease moving away from the main source.

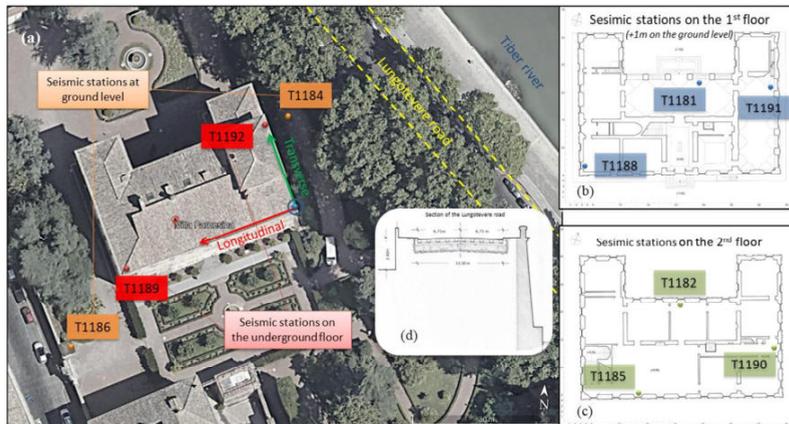


Figure 1 Villa Farnesina respect to the Lungotevere road and the Tiber river (by Google Earth©). Arrangement of the seismic network: sensors at ground level (orange circles in fig.a), at the underground floor (red circle in fig.a), on the 1st floor (blue circles in fig.b) and 2nd floor (green circles in fig.c) overlapped to the floor plans (modified by [3]). Section of the road structure suggested by Colonnetti to dampen vibrations and the wall embankment on the Tiber river (fig.d modified by [4]).

The stations were composed by CENTAUR digitizers [5], each equipped with TRILLIUM broadband seismometer [6] and TITAN accelerometer [7]. Time histories were recorded in the three orthogonal directions oriented along the north-south, east-west and up-down and the data was sampled at 500Hz using 24-bit analog-to-digital converters. Time synchronism was assured by the embedded GPS system at each station (cf. [8]). A local Wireless network was implemented for the data transmission thanks to a set of antennas, which allowed connecting the stations to the internet line made available by the *Accademia dei Lincei*. In this way, the recordings by seismic stations were transmitted in real-time to the server located in the Cultural Heritage Laboratory of the INGV headquarter of Rende.

In order to analyse the traffic-induced vibrations both time and frequency-domain analysis were carried out. The presented article describes preliminary results obtained by 24-hours recordings on the October 26th, 2020. The horizontal time-histories were preliminary rotated along the two main orthogonal directions of the building (longitudinal and transverse). The velocity values are plotted in time-domain to analyse the particle motion; whereas, statistical analyses were performed in the frequency-domain by mean of the Power Spectral Density (PSD), in order to describe how the energy is distributed over the frequency content. The PSDs were obtained by processing the recorded signals through 250s-length time windows in the range 0.1-50Hz (with 256 frequency steps in logarithmic scale), then the mean values and standard deviations were calculated on the daily recordings.

3. Results and Discussion

In Figure 2 the PSDs are plotted for the two sites at the ground level located outside the building. In the charts of the figure, as those in the next one, the blue, red and green curves represent the vertical, longitudinal and transverse components (cf. Figure 1), respectively. A significant energy in the frequency range between 10 and 30Hz is showed on the site near the Lungotevere, with the maximum amplitudes in the transverse direction almost parallel to the same road. This frequency content

identifies the vibrations induced by urban traffic. In fact, an overlapping main frequency content was detected by Colonnetti, following the impact tests carried out by the Saga Company between 1953 and 1956 in order to characterize the vibrations due to the traffic on the Lungotevere. It should be highlighted that the amplitude in the same frequency range is an order of magnitude lower for the station on the Via della Lungara side.

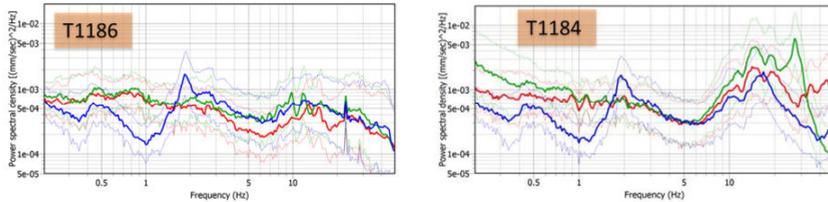


Figure 2 Power spectral density obtained from daily recording by the sismometers at ground level: on Via della Lungara (T1186) and the Lungotevere side (T1184). Blue, red and green curves are vertical, longitudinal and transverse components (cf. Figure 1), respectively.

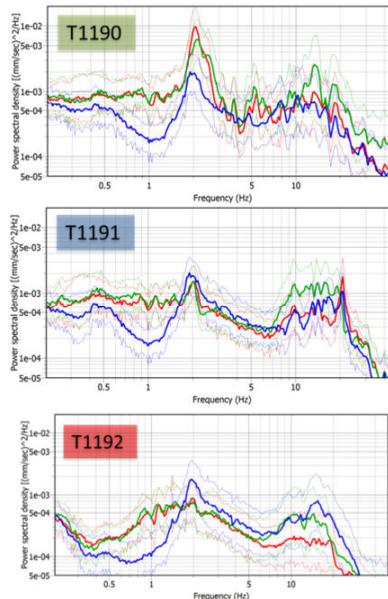


Figure 3 Power spectral density obtained from daily recording by the sismometers inside Villa Farnesina along the vertical that crosses the Loggia of Galatea: in the basement (T1192), on the 1st floor (T1191) and on the 2nd floor (T1192). Blue, red and green curves are vertical, longitudinal and transverse components (cf. Figure 1), respectively.

The PSDs show that the energy content mainly related to the traffic is attenuated inside the Villa (cf. Figure 3): this is still detectable in the range between 10-20Hz, although with lower power

amplitudes, and significantly decrease moving towards greater frequencies. Moreover, the amplitude values are smaller in the basement than on the upper floors of the building.

Furthermore, the horizontal components show power peaks in the frequency content around 2Hz (Figure 3), which increase from the basement to the 2nd floor. Two peaks, more in detail, are detectable by the power curves at about 2.15Hz and 2.52Hz - as also confirmed by the other recordings inside the Villa -, which probably represent natural frequencies related to the structural modes of the building.

It should be noted that a power peak around 2Hz persists also in the vertical components of all recordings both inside and outside the Villa. The power amplitudes related to this frequency content are practically comparable in all sites and probably related to the embankment wall on the Tiber river [9], however a specific investigation would be useful to confirm this.

Given the large collection of recordings, the calculation of the PSD was repeated for each of the archived traces, thus obtaining numerous PSDs of the environmental noise relating to the measurement points and, then, the Probability Density Functions (PDFs) (Figure 4).

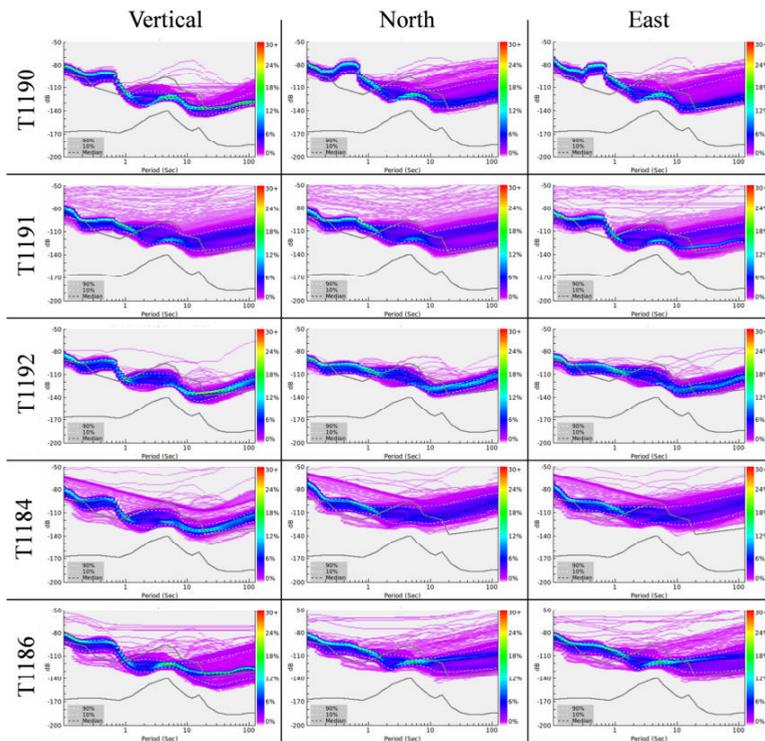


Figure 4 Probability Density Functions (PDF) inside and outside the Villa.

The PDF describes, at each frequency of the spectrum, the probability distribution of the spectral ordinates of the PSD, representing a statistic of the noise levels at each recording site. The curves relating to the New High Noise Model (NHNM) and the New Low Noise Model (NLNM) were used as references of the noise values, representing respectively the upper and lower limits of the global noise model proposed by [10]. In addition, 10th and 90th percentile are reported in the charts. The

PDFs show a relative dispersion in the two external sites and at the 1st level of the Villa; whereas, on the 2nd level and at the basement the curves are more defined in the frequency range 0.2-10Hz, as a filtering due to the structure. Once again, the peak around to 2Hz is detectable in the horizontal components, increasing from the basement towards the 2nd floor.

By analysing data in the time-domain, a peak particle motion lower than 1.2mm/s is encountered by unfiltered recordings both in the garden and inside the building, however these values are below the threshold (2-3mm/s) provided by the international standards and recommendations for historic building and archaeological sites.

4. Conclusions

The geophysical monitoring allowed assessing the vibration levels inside and outside the Villa Farnesina. The comparison between recordings in the garden and on the different floors of the building, in terms of power spectral densities, shows the decay of the energy related to the current traffic on the Lungotevere road. In addition, the results seems to indicate natural frequencies (around 2Hz) related to the structural modes of the historic building. At the end, the historic anti-vibration paving and the new methodologies and materials applied in the road construction seem to have made it possible to limit the levels of vibration; in fact, the preliminary results show the peak particle motion significantly lower to the threshold proposed by the international standards. Nevertheless, in the next analyses the entire recording period (from October 2020 to March 2021) will be considered.

Acknowledgement

The authors thanks the Accademia dei Lincei and its staff for support in the installation phase of the monitoring system. The activities of the research were partially funded by Project MIUR 2020-2029 Pianeta Dinamico: Geoscienze per la comprensione dei meccanismi di funzionamento della Terra e dei conseguenti rischi naturali—Working Earth: geosciences and understanding of the earth dynamics and natural hazards” (CUP D53J19000170001).

References

- [1] Colomnetti, G. and WG.(1959) Relazione per lo studio dei danni arrecati dal traffico pesante alla Farnesina. Report to Accademia Nazionale dei Lincei, Roma. (in Italian).
- [2] L. Testa, *Le vicende storiche della loggia attraverso le ricerche documentarie*, in “Raffaello. La loggia di Amore e Psiche alla Farnesina”, a cura di Rosalia Varoli-Piazza, p. 423.
- [3] Cundari C., Bagordo G.M., Cundari C. (2017) La Villa Farnesina a Roma. L’invenzione di Baldassarre Peruzzi. Ed. Kappa, Roma.
- [4] Villa Farnesina: A resilience laboratory. Traffic Vibrations: the project by Prof. Eng. Gustavo Colomnetti, Lincei Fellow (1886-1968). Accademia dei Lincei, Roma, available online: <http://www.villafarnesina.it/wp-content/uploads/2020/12/TotemTraffico3.pdf> (accessed on May 22th, 2018)
- [5] Nanometrics Inc. (2018a). CENTAUR technical specifications. Nanometrics, Inc., Kanata, Ontario, Canada, available on line: <https://www.nanometrics.ca/products/digitizers/centaur-digital-recorder>, (accessed on May 22th, 2018)
- [6] Nanometrics Inc. (2018b). TRILLIUM COMPACT technical specifications. Nanometrics, Inc., Kanata, Ontario, Canada, available online: <https://www.nanometrics.ca/products/seismometers/trillium-compact>, (accessed on May 22th, 2018)
- [7] Nanometrics Inc. (2018c). TITAN technical specifications. Nanometrics, Inc., Kanata, Ontario, Canada, available online: <https://www.nanometrics.ca/products/accelerometers/titan-accelerometer>, (accessed on May 22th, 2018)
- [8] Costanzo, A.; Caserta, A. (2019) Seismic response across the Tronto Valley (at Acquasanta Terme, AP, Marche) based on the geophysical monitoring of the 2016 Central Italy seismic sequence. Bull Eng Geol Environ, 78, 5599–5616. <https://doi.org/10.1007/s10064-019-01514-1>
- [9] Clemente P. and Rinaldis D. (1998) Protection of a monumental building against traffic-induced vibrations, Soil Dynamics and Earthquake Engineering, 17(5): 289-296.
- [10] Peterson, J. (1993) Observations and modeling of seismic background noise, U.S. Geol. Surv. Open-File Rep., 93–322

Article

Laser Scanning Investigation and Geophysical Monitoring to Characterise Cultural Heritage Current State and Threat by Traffic-Induce Vibrations: The Villa Farnesina in Rome

Antonio Costanzo ^{1,*}, Sergio Falcone ¹, Carmelo La Piana ¹, Virginia Lapenta ², Massimo Musacchio ¹,
Antonio Sgamellotti ² and Maria Fabrizia Buongiorno ¹

¹ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, 00143 Rome, Italy

² Accademia Nazionale dei Lincei, 00143 Rome, Italy

* Correspondence: antonio.costanzo@ingv.it

Abstract: A multidisciplinary approach is often the only way to assess the state of the cultural heritage, thus involving different specialist expertise and techniques. The paper shows the paired use of terrestrial laser scanning (TLS) and geophysical monitoring (GM) to detect past effects and analyse the actual vibration levels induced by traffic on cultural heritage. The case study is the Villa Farnesina, one of the most important Renaissance buildings commissioned by the banker Agostino Chigi. The Villa contains frescoes attributed to Raphael and other famous 16th century artists, and it is located a few meters from the Lungotevere, which is one of the busiest roads in the historic centre of Rome. Testimonies report the damages caused by the construction of the embankment of the Tiber River, as well as by the traffic in the second half of the 20th century, so much so as to require requalification of the road artery. The TLS survey allows for detecting cracks and deteriorations of the frescoes, although these were subjected to restoration activities over the time, whereas the (GM) allows analysing actual vibrations induced by traffic at the different floors and outside the Villa. Although the measured vibration limits, as velocity peaks in defined frequency ranges, are below the thresholds established by international codes, the importance of the wall paintings and their already-shown susceptibility to damage suggest keeping the building under constant monitoring.

Keywords: terrestrial laser scanning; geophysical monitoring; cultural heritage; traffic-induced vibrations; Raphael's frescoes; Villa Farnesina; Lodge of Galatea



Citation: Costanzo, A.; Falcone, S.; La Piana, C.; Lapenta, V.; Musacchio, M.; Sgamellotti, A.; Buongiorno, M.F. Laser Scanning Investigation and Geophysical Monitoring to Characterise Cultural Heritage Current State and Threat by Traffic-Induce Vibrations: The Villa Farnesina in Rome. *Remote Sens.* **2022**, *14*, 5818. <https://doi.org/10.3390/rs14225818>

Academic Editor: Fulong Chen

Received: 6 October 2022

Accepted: 14 November 2022

Published: 17 November 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The urban transport is one of the crucial issues to guarantee the urban sustainability of cities in the mid- and long-term. The main challenge is to find solutions to address peculiar problems related to the mobility of people and freights, such as reasonable travel times, the technical and economic feasibility of the infrastructure and sustainable integration with the urban fabric [1]. Another important issue to be addressed, however, is that relating to the mitigation of the negative effects due to the transport infrastructures on the life quality of citizens and tourists, such as the polluting impact on the environmental matrix [2–4] as well as the physical one on the built heritage [5–7]. The exposure generally increases when the assets are in populated urban centres seamlessly; indeed, in many cities throughout the world, the proximity of busy transport infrastructure represents a threat both to the environment and built heritage. In the latter component of the urban environment, the historical centres, ancient buildings and archaeological sites are often the most exposed assets; in fact, these show a high vulnerability both to events of rapid onset and of typically short duration (e.g., dynamic loads due to earthquakes) [8–12] and those of slow onset and typically protracted duration (e.g., continuous, cyclic transient and mixed vibrations due to anthropic activities) [13–16].

Vibrations from human sources, and in particular those induced by heavy traffic flows (due to vehicles, subways, railways, etc.), are among the most common causes of small aesthetic damages to structures [13,14,17–19]; moreover, they can cause loss of integrity and increased vulnerability of the assets of cultural heritage. In fact, although the traffic-induced vibrations are generally characterised by low amplitude, their high number of loading cycles over time can have particularly negative effects on the historic masonry due to its inability to accommodate tensile stresses, with the consequent deterioration of mortar and plasters and the detachment of the masonry unit, which can result in a progressive reduction of the resistance for the entire structure [20,21].

However, the dynamic behaviour of the pavement–soil system is generally too complex to be analysed because it is characterised by a vibration regime that is the superposition of effects related to both body and surface waves propagating in a heterogeneous field [13]. In addition, the structures alter the frequency content and amplitude of the ground motion generated by the vibration source because of the resonance phenomena connected with their dynamic properties. In this context, the amplification phenomena might play a relevant role, leading to high stresses in both structural and non-structural elements. Thus, the non-structural aesthetic elements of the cultural heritage assets, such as plasters, frescoes, and decorative parts, which are generally made of fragile materials with low-tensile strengths, are the most exposed.

Therefore, in addition to characterising the levels of vibration produced, it is also extremely important to support knowledge of cultural heritage in order to assess the current vulnerability; this is another important factor in the threat analysis (cf. [17–23]).

Vibration monitoring is widely adopted in civil engineering to assess the behaviour of the structures under ambient noise due to natural excitations or human sources. The vibration monitoring system is mainly based on contact sensors or remote sensing technologies [24–28].

Moreover, international standards provide threshold values of the vibrations [29–31]—expressed as Peak Particle Velocity (PPV) or Peak Particle Component Velocity (PCPV)—as a function of the dominant frequency range. These values should not be exceeded to avoid damage to buildings under preservation (cf. Table 1). It is worth pointing out that the codes generally provide two types of vibration: short-term (or transient) and long-term (or continuous). The latter ones are generally connected to fatigue damage.

Table 1. Thresholds for vibrations from International Standards.

Frequency Range	PPV/PCPV	Threshold Values (mm/s)	Exposition	Component		
1–10 Hz	PCPV *	3		horizontal		
10–50 Hz	PCPV *	3–8		horizontal		
50–100 Hz	PCPV *	8–10	short-term	horizontal	DIN 4150-3 [29]	
All	PCPV *	8		horizontal	UNI 9916 [30]	
All	PCPV *	2.5		horizontal		
All	PCPV *	20		vertical		
All	PCPV *	2.5	long-term	horizontal		
All	PCPV *	10	short-term	vertical	UNI 9916 [30]	
8–30 Hz	PPV	7.5–15				
30–60 Hz	PPV	10–20	occasional			
60–150 Hz	PPV	15–30				
8–30 Hz	PPV	3–6				
30–60 Hz	PPV	4–8	frequent	module of resultant vector	SN 640312 [31]	
60–150 Hz	PPV	6–12				
8–30 Hz	PPV	1.5–3				
30–60 Hz	PPV	2–4	continuous			
60–150 Hz	PPV	3–6				

* At the foundation; * At horizontal plane of highest floor.

In this context, the city of Rome is an interesting field of study to analyse the effects of traffic-induced vibrations on cultural heritage, due to the high concentration of archaeological assets and buildings of high historical value in the urban area. Just think that the entire historic centre is a UNESCO World Heritage Site [32]. At the same time, historic centres and neighbourhoods are densely populated, and therefore they are required to be served by important infrastructures to ensure the mobility of people and wares. Within the urban area, a peculiar case study is represented by Villa Farnesina (Figure 1): one of the most important buildings of the Italian Renaissance. Today, the garden of Villa Farnesina is bordered on one side by Lungara Road and on the other by Lungotevere Road, running along the Tiber River and being one of the most important arteries within the historic centre. In the twentieth century, the Villa suffered extensive damage due to the vibrations generated by traffic on the Lungotevere, so that several restoration interventions of the frescoes were necessary, as well as road improvements to reduce the impact on the historic building [33]. Moreover, an experimental investigation with impact tests was carried out by ENEA over 20 years ago [14] to analyse the anti-vibration effects due to the intervention on the road pavement. Furthermore, very short recordings of traffic-induced vibrations were performed by the same authors only on the road and at the base of the building.

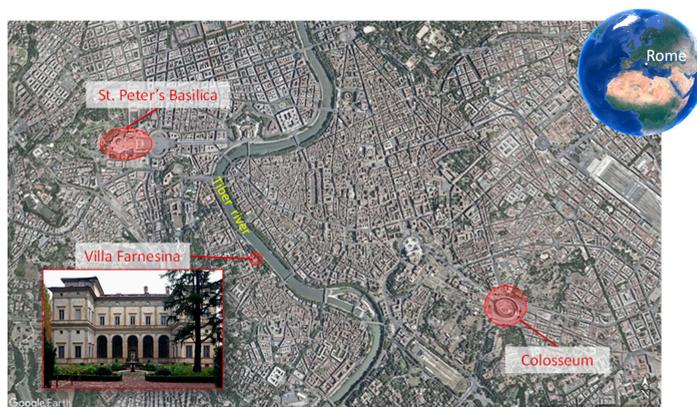


Figure 1. The location of the Villa Farnesina in the historic centre of Rome and with respect to the Tiber River, the Colosseum and St. Peter's Basilica, also indicated as reference elements (picture modified by Google Earth®).

Given the partnership between the Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV) and the Accademia dei Lincei that is the owner of Villa Farnesina, within the Dynamic Planet project [34], a temporary monitoring system inside and outside the Villa Farnesina was performed with the main objectives: (1) to contribute to the analysis of the health state of frescoes in the Lodge of Galatea by means of terrestrial laser scanning and (2) to evaluate the vibrations at the different levels of the building mainly due to the current traffic flows on the two roads. Preliminary results only regarding the monitoring of the vibrations were presented by the same authors in an international conference [35].

The proposed method tries to support the evaluation of both fundamental factors, characterising the threat due to the loads induced by anthropic activities on cultural heritage, including the level of the vibrations and the vulnerability of the assets themselves.

2. Materials and Methods

2.1. The Case Study: Villa Farnesina

The Renaissance Villa of the banker Agostino Chigi, one of the richest men in Europe in the sixteenth century, was later called Villa Farnesina when it became the property of the Farnese family. The Villa was designed by the Sienese Baldassare Peruzzi and frescoed by artists of the calibre of Raphael, Sebastiano del Piombo, Sodoma, and Peruzzi himself, thus representing one of the highest expressions of the Italian Renaissance. It soon became a model throughout Europe also for its peculiar characteristics as a suburban Villa, surrounded by gardens rich in exotic plants, acting as a “hortus conclusus” (secret garden). Due to the Tiber River, which laps it, the Villa has undergone several modifications over the centuries; the famous Lodges of Cupid and Psyche and of Galatea, located on the ground floor, have been closed to remove the frescoes from adverse weather conditions and flooding of the Tiber.

Following the 17 m high flood in Rome on 28 December 1870, a special commission took charge of the choices of the intervention by approving a project commissioned by Giuseppe Garibaldi in 1875. Work included the regularisation of the riverbed at 100 m and the construction of the embankments of the Tiber, called walls, as well as demolishing the pre-existing buildings on the riverbank and a large part of the gardens to the north of the Villa Farnesina. These interventions, which began in 1875, ended in 1925 when several bridges were built that connected the two banks of the river and open roads, with a wide flow, known as Lungotevere.

The construction of the walls already put a strain on the resilience of the building, so much so that the Duke of Ripalta, owner of the Villa in the nineteenth century, managed to replace the pile drivers for the construction of the foundations with compressed air to prevent the strong vibrations from causing detachment of the frescoed plasters.

Towards 1950, what the Duke of Ripalta had feared materialised: with the increase of heavy motorised traffic on the stretch of the Lungotevere adjacent to the Villa Farnesina, an accentuation of damage began to manifest in the shapes of the peppers that decorate the exterior of the building and in the frescoed plasters that decorate the interior. The intensity of both surface and underground vibrations was compared to an earthquake of the 4th–5th degree on the Mercalli scale. In the autumn of 1953, the large lesion in the vault of the Lodge of Galatea reopened and three corbels of peppers were detached from the external cornice. The Accademia dei Lincei decided on the restoration and authorised the Conservator, Eng. Giovanni Massari, to collect, with scientific observations, all the data necessary to control the phenomenon of damage that had widely occurred in the plaster of the building.

From 1953 to 1956, by means of oscillographs, three detection campaigns were organised to reveal the vibrations which reached the Farnesina both at the level of the garden and at a depth of three metres at the level of the foundations. In 1956, having had all the results of the investigations available, a commission of specialists was appointed by the Accademia dei Lincei chaired by Prof. Eng. Gustavo Colonnetti, Associate of the Academy and former President of the Research Council with the task of studying the defence plan of the Farnesina.

In June 1959, after three years of work, Eng. Colonnetti handed the final report of the Commission over to the President of the Academy, prof. Francesco Giordani.

The elementary solutions of an elastic belt inserted between the footpaths and the plinth and the other of a cavity around the building were discarded since they would not have had an intercepting effect with respect to the foundation. The presence of an aquifer is just 90 cm below the basement floor was also discarded, as was the hypothesis of a possible deepening of the cavity until it was effective.

The studies then focused on the possible modification of the road surface structure to make it capable of absorbing the accelerations as they arise, even more so when it was found that this modification could be limited to 50 or 60 metres, at most, in the length of that stretch of the Lungotevere, which the oscillograms indicated as the most highly

dangerous area. The goal to be achieved was set in this form: “to create an intercepting structure at street level that prevents the wave from descending within the embankment of the Lungotevere, and to avoid any amplification due to waves reflected by the wall on the Tiber” [36]. This intercepting structure took the form of an oscillating complex consisting of the mass of a new road surface resting on elastic elements, “a floating plate” which was intended to reduce the residual amplitude of vibrations to one fifth, a limit which is totally compatible with the conservation of the frescoes.

The durability of rubber was also discussed during the Commission’s studies. Given that the pads would have been completely removed by the sun’s ultraviolet rays as well as from the action of oils and fats, and given the specific qualities of the blend used by the Pirelli Saga, full confidence in the practically unlimited duration of the chosen device was confirmed.

For eleven years from 1959 to 1970, the Colonnetti project oscillated from one to the other of the various administrations involved while the detachment of the frescoed plasters progressed to such an extent that prof. Pasquale Rotondi, Director of the Central Institute of Restoration, had to have a large nylon net applied under the vault of the Lodge of Galatea to collect the pieces of plaster that were beginning to fall.

The works began in August 1970 thanks to the intervention of the Municipality of Rome and ended in mid-December, in just four months.

The structure reaches a depth of 1.65 m and extends in length along the road axis for 64.52 m with a width of 13.50 m. The carriageway was divided along the axis of the road into two independent halves, each of which is an oscillating monolithic block weighing about 400 tons, resting on just over 1000 rubber pads. At the two heads, to avoid the jolt of the vehicles where the new elastic structure meets the old static ballast, a common bridge joint 2 metres long was inserted. This was a sturdy reinforced concrete plate connected on one side with a hinge to the elastic structure oscillating and, on the other hand, matching the old roadbed through a bitumen cushion [33].

This was the first case in Europe (and beyond) of renovating a road to safeguard a monument damaged by today’s heavy traffic.

Both for the alluvial nature of the foundation soil and for the construction of the riverbanks (and for the consequent raising of the aquifer), the building still continues to undergo, in its various parts, progressive micro-deformations; as a result of this, inevitably, micro-cracks are produced both on the paintings and in the walls.

2.2. Methodology

Figure 2 shows a scheme of the methodology used for the survey techniques adopted in this work, with indication of the intermediate products and expected outcomes, which were both to detect anomalies on the surfaces of the assets, through terrestrial laser scanning, and to assess the vibration levels, by means of a temporary geophysical monitoring.

2.2.1. Laser Scanning Survey

The laser scanning surveys were executed to produce a 3D digital model of the vault of the Lodge of Galatea, in order to assess any signs on the frescoes due to the vibrations of the structure. Indeed, this architectonic element seems to have been the most damaged because of the vibrations from the traffic on the Lungotevere [33]. Therefore, in this first survey, particular attention was paid to monitoring this Lodge, which hosts the famous fresco “Triumph of Galatea” attributed to Raphael on a wall, as well as other frescoes just as important on the vault.

This survey was performed through a Z+F Imager[®] 5010c laser scanner (Zoller & Fröhlich, Wangen im Allgäu, Germany), with the measurement method based on phase comparison (e.g., [37,38]) of a wavelength of 1.5 µm. The laser scanner sensor can be used on close range up to 187 m, acquiring over a million points per second, with measurement accuracies beneath 1 mm for a distance of a few metres. Moreover, a high dynamic range (HDR) camera is also mounted on the Z+F Imager[®] 5010c [39], so that the instrument is

capable of generating panoramic pictures with 80 Mpixel resolution for colourising the point clouds. Therefore, the laser scanner allows acquiring geometrical position, intensity, and colour, at the same time, thus permitting the analysis of both images and geometry in order to detect any anomalies on the surface [40–42].

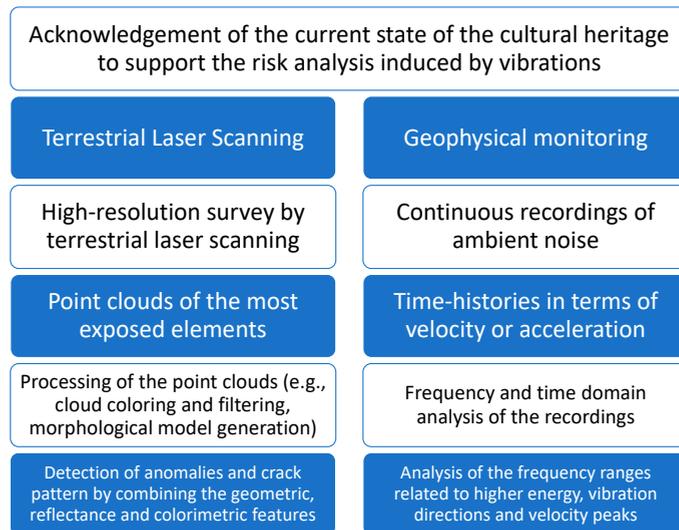


Figure 2. Scheme of the techniques adopted with intermediate products and main outcomes.

Six scans were performed with a “super high resolution” of the instrument (20,000 pixel/360°), within the same day to cover all parts of the vault without hidden zones. The scans were pre-processed to remove noise by setting distance range (0.4–100m), reflectance range (0.05–1.00) and the mixed point filter. Afterwards, all the scans were pre-aligned scan-to-scan with the point pairs, i.e., selecting at least 3 common points in the reference scan and in the other one free to rotate and translate. A mean registration error of less than 2 mm was ensured between scan pairs. At the end of this stage, a bundle adjustment algorithm was applied to all scans to align all the scans together to obtain a complete 3D model with a mean error of about 1.46mm. The processing of filtering and alignment was performed by using the JRC 3D Reconstructor software “<https://www.gexel.it/software/reconstructor>” (accessed on 15 November 2022).

Figure 3 shows the vault through the arrangement of all point clouds. However, the point clouds were analysed singularly, as seen the results reported in the figures shown in the next section, in order to both avoid introducing errors due to their alignment and effects on the images due to the variability of the natural light conditions.

The single point clouds were processed to obtain:

- The RGB Colour information by combining the high-resolution pictures with the point cloud by mean of the Z+F LaserControl® [43];
- The local morphology by calculating, for each point, the normal direction to the plane, obtained by interpolating all the points within a distance of 2 cm from the reference one through a script implemented in Cloud Compare [44];
- The “false” colours, enhanced by combining the “true” ones with the intensity of laser signal (at higher spatial resolution) using pan-sharpening techniques. This processing was performed through an algorithm implemented in Cloud Compare based on

Brovey transformation (cf. [45]), that allows obtaining false R'G'B' components by dividing the true RGB components by their sum and then multiplying them by the scalar intensity, normalised in the range 0–255.



Figure 3. 3D reconstruction of the Lodge of Galatea through the alignment of six point clouds.

2.2.2. Geophysical Monitoring

During the period between October 2020 and March 2021, a temporary seismic network was installed within the historic building. The main objective was the continuous recording of ambient noise, in order to assess the level of the vibrations in the different parts of the structure. Moreover, given that the two roads are the main sources of noise, and the Lungotevere Road is between the most relevant thoroughfares crossing the historic centre of the city, two other recording stations were located in the garden on the sides of the Villa closer to the roads.

Therefore, the network was comprised ten seismic stations: two in the garden at the ground level on the Lungotevere side (T1184 in Figure 4) and on the opposite one near the Lungara road (T1186 in Figure 4); two on the basement floor, also here on both sides (T1192 and T1189 in Figure 4); (iii) three on the first floor (T1191, T1181, T1188 in Figure 4); three on the second floor (T1190, T1182, T1185 in Figure 4).

To analyse how the waves propagate on the different levels of the building, three stations were placed along the vertical axis that crosses the Lodge: in the basement (T1192), on the floor (T1191) and above the vault (T1190), in addition to one installed in the garden on the same side (T1184). The other sensors were placed in correspondence to the Lodge of Cupid and Psyche and on the opposite side of the Villa, in order to assess how the vibrations decrease moving away from the main source.

The stations were composed of CENTAUR digitisers [46], each equipped with a TRILLIUM broadband seismometer [47] and TITAN accelerometer [48]. Time histories were recorded in the three orthogonal directions oriented along the north–south, east–west, and up–down directions and the data were sampled at 500 Hz using 24-bit analogic-to-digital converters. The embedded GPS system at each station assures time synchronism. A local wireless network was implemented for the data transmission thanks to a set of antennas, which allowed us to connect the stations to the internet line, made available by the Accademia dei Lincei. In this way, the recordings by the seismic stations were

transmitted in real-time to the server located in the Cultural Heritage Laboratory of the INGV headquarter of Rende.

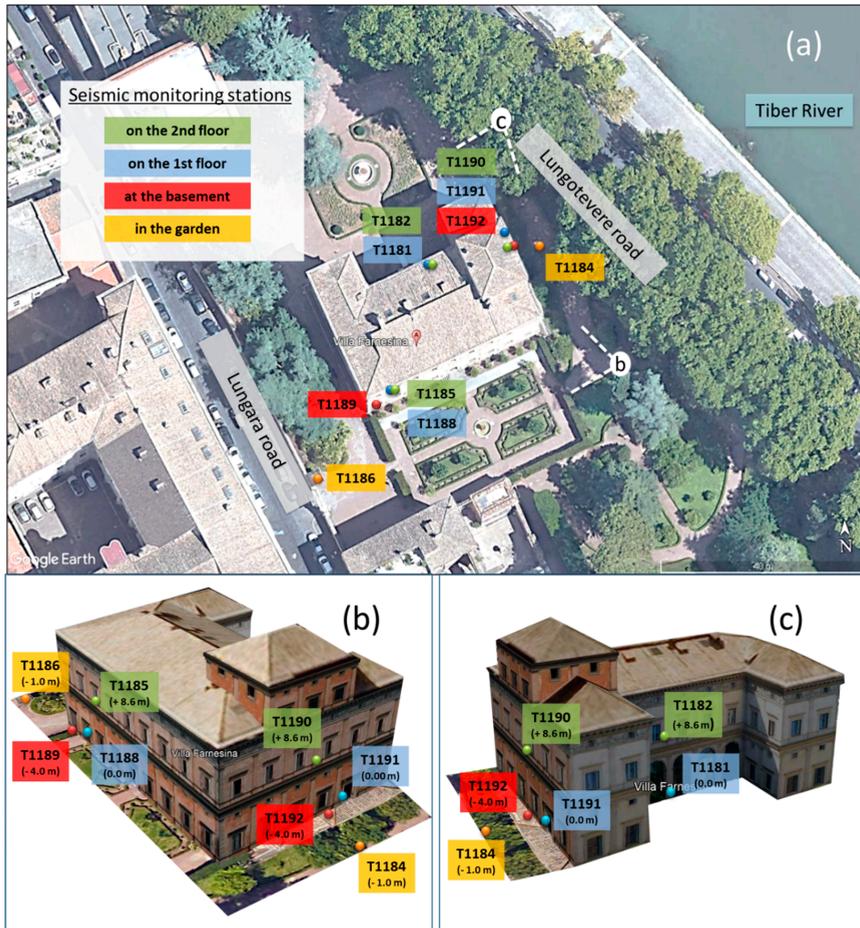


Figure 4. Villa Farnesina with respect to the Lungotevere Road and the Tiber River (by Google Earth ©). (a) 3D views; (b,c) Arrangement of the seismic network with stations at the various levels.

To analyse the characteristics of the whole dataset, statistical analyses were performed in the frequency domain by means of the Power Spectral Density (PSD). The calculation was performed on floating windows on the recorded signal of duration 3600 s. Therefore, on each window, a taper (with a 10% cosine taper function) is applied to the signal to attenuate the effect of spectral leakage, then the Discrete Fourier Transform (DFFT) is calculated,

The finite-range Fourier transform of a periodic time series $y(t)$ is given by

$$Y(f, T_r) = \int_0^{T_r} y(t)e^{-i2\pi ft} dt \quad (1)$$

where T_r is the length of the analysed time series and f is the frequency.

For discrete frequency values, f_k , the Fourier components are defined as

$$Y_k = \frac{Y(f_k, T_r)}{\Delta t} \quad (2)$$

for

$$f_k = \frac{k}{N\Delta t} \quad (3)$$

where Δt is the sample interval and N is the number of samples in each time segment, therefore

$$N = \frac{T_r}{\Delta t} \quad (4)$$

Hence, using the Fourier components as defined, the total PSD estimate is defined as

$$P_k = \frac{2\Delta t}{N} |Y_k|^2 \quad (5)$$

The PSD for each of the analysis windows is obtained through the square modulus of the amplitude spectrum obtained with the DFFT, multiplied by a shape normalisation factor [49]. Finally, the instrument sensor response is removed by deconvolution in the frequency domain.

The monitoring time allows for disposing a large collection of signals from the entire observation period; therefore, it permits us to calculate PSDs over time, thus obtaining the Probability Density Function (PDF) by using the PQLX code [49,50]. In fact, the PDF describes the probability distribution of the spectral ordinates of the PSD as a function of the frequency, representing a statistic of the vibration levels at each recording site. Figure 5 shows the PDFs from the recordings acquired by the seismic stations in the garden and in the basement. In addition, the curves relating to the New High Noise Model (NHNM) and the New Low Noise Model (NLNM) were used as references of the noise values, representing, respectively, the upper and lower limits of the global noise model proposed by Peterson [51]. It is worth noting that noise levels assume maximum values in the garden at frequencies greater than 10 Hz and, especially, on the horizontal components. Instead, Figures 6 and 7 report the PDFs on the 1st and 2nd floor of the Villa Farnesina, respectively. The noise levels seem to increase moving from the Lungara side to the Lungotevere side at high frequencies, especially in correspondence with the 1st floor. Moreover, vibrations around 2 Hz assume values practically comparable with those at high frequencies, in correspondence with the 2nd floor.

The statistical analysis of the data does not seem to indicate significant differences between the vibration regimes, observable in some specific periods of the whole observation time, but rather between daytime and night-time hours throughout the day, as shown in the next section. However, a specific analysis, for example, to evaluate the possible lowering of the vibration level during the lockdown days was not a specific objective of this work, also because in that period heavy vehicles and cars continued to circulate to guarantee deliveries and to allow people to stock up on essential goods.

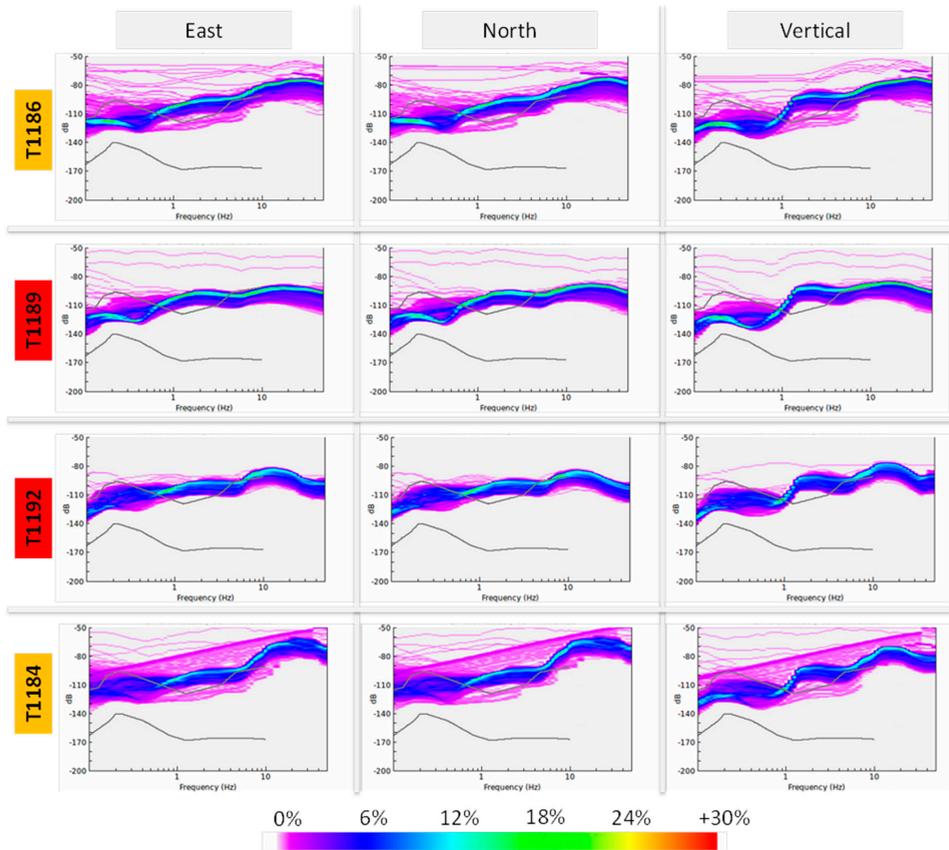


Figure 5. Probability Density Function (PDF) of Power Spectral Densities (PSD) expressed as dB over the frequency range 0.1–50 Hz for the recording sites at the basement (red) and in the garden (orange). The PDFs are reported for the three recording directions: east–west, north–south and vertical.

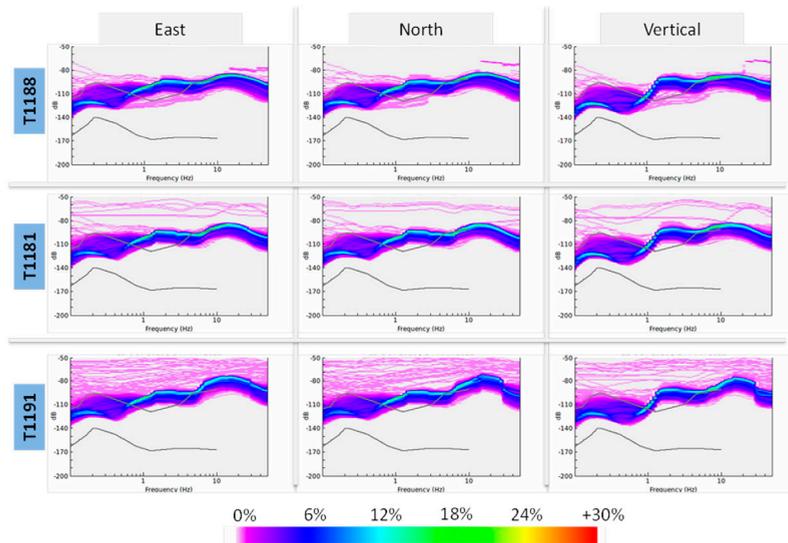


Figure 6. Probability Density Function (PDF) of Power Spectral Densities (PSD) expressed in dB over the frequency range 0.1–50 Hz for the 1st floor of the building. The PDFs are reported for the three recording directions: east–west, north–south and vertical.

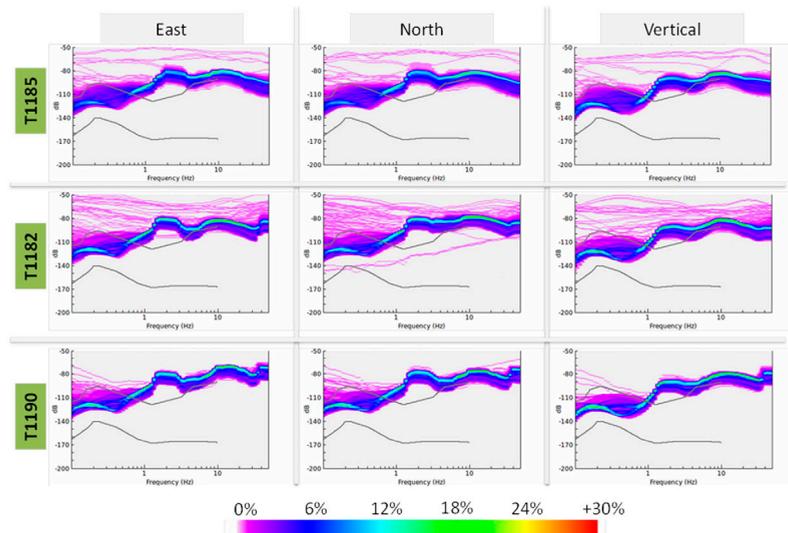


Figure 7. Probability Density Function (PDF) of Power Spectral Densities (PSD) expressed in dB over the frequency range 0.1–50 Hz for the 2nd floor of the building. The PDFs are reported for the three recording directions: east–west, north–south and vertical.

3. Results

3.1. The Signs of the "Past" on the Frescoes

The 3D model of the Lodge of Galatea allows for the detection of crack signs and alteration in the plaster on the entire vault. By analysing the two frescoes, which feature Elice (Figure 8) and Perseus and Medusa (Figure 9) and cover a large part of the upper area of the vault, these signs are difficultly detectable with the naked eye or through non-professional pictures, as well as by the 3D-coloured model (cf. Figures 8a and 9a). Instead, cracks and alterations become more evident when the same model is enhanced by means of composition of the information both on the colours and intensity (cf. Figures 8b and 9b). Moreover, these findings were also found for the model representing local morphology (cf. Figures 8c and 9c).

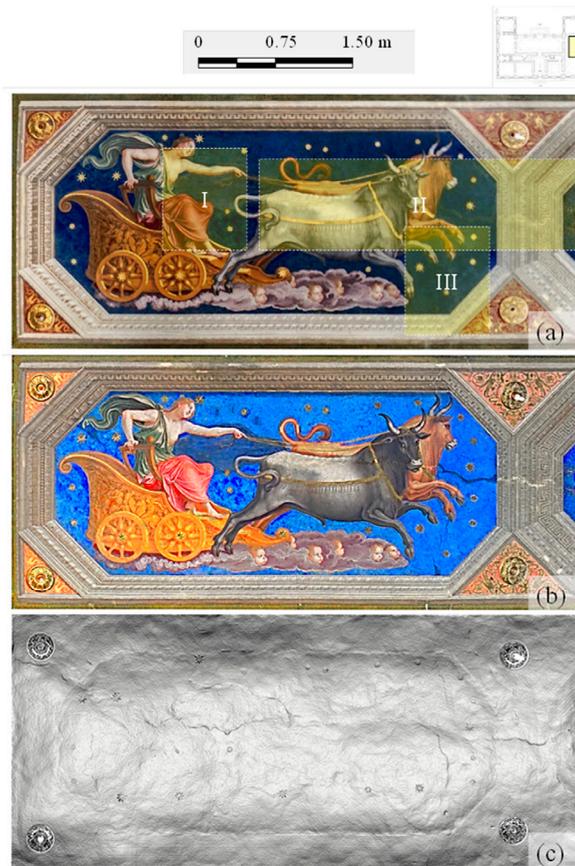


Figure 8. Fresco of Elice on the vault of the Lodge of Galatea investigated through laser scanning: image extracted from the point cloud with colour information (a); image with enhanced combining colours and intensity (b); morphology obtained by the inclination of the normal direction with respect to a local plane by interpolating the neighbourhood points by 2 cm (c).

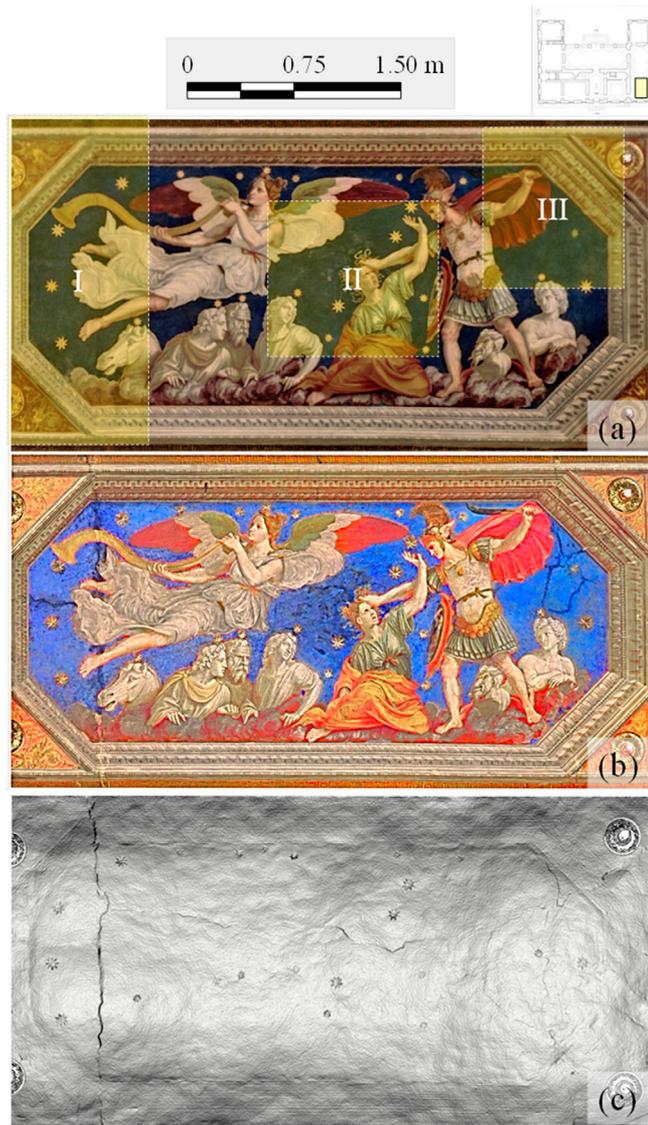


Figure 9. Fresco of Perseus and Medusa on the vault of the Lodge of Galatea investigated through laser scanning: image extracted from the point cloud with colour information (a); image with enhanced combining colours and intensity (b); morphology obtained by the inclination of the normal direction with respect to a local plane by interpolating the neighbourhood points by 2 cm (c).

The crack pattern can be clearly detected by the laser scanning investigation, although the same frescoes have undergone several restoration interventions over time, which aimed to reduce unwanted visual effects and consolidate the paintings themselves.

Longer cracks in the plaster are detectable:

- On the fresco of Elice, in which from the oxtail it crosses the same decorative space, also affecting the frames (box II of Figure 8a, with detail in Figure 10(II)).
- At the height of the feet of Fame in the fresco of Perseus and Medusa (box I of Figure 9a, with detail in Figure 11(I)), which almost entirely crosses the entire vault transversely.

Moreover, some other local cracks can be identified on the frescoes, e.g., those shown in the box III of Figure 8a, with detail in Figure 10(III), and in the box III of Figure 9a, with detail in Figure 11(III).

In the same way, alterations of the plaster were detectable through the figures, e.g., those shown in the box I of Figure 8a, with detail in Figure 10(I), and in the box II of Figure 9a, with detail in Figure 11(II). It is worth noting that in the first case, there was a rethinking of the author; in fact, the forearm and the hand holding the reins of the oxen seem to be more tense, or in any case in a less-soft position (cf. Figure 10(I)).

By visual inspection of the entire vault, the system of the main cracks has been drawn (Figure 12). The propagation direction of the cracks is mainly along the lower side of the structural element, with an extension from about 49 cm up to 545 cm almost seamlessly and a variable width up to several millimetres. The longest crack is the one that crosses the fresco of Perseus and Medea, already shown also in the previous figure. Moreover, some cracks can also be detected in an orthogonal direction to the previous one, such as the one that rests on the fresco of Elice.

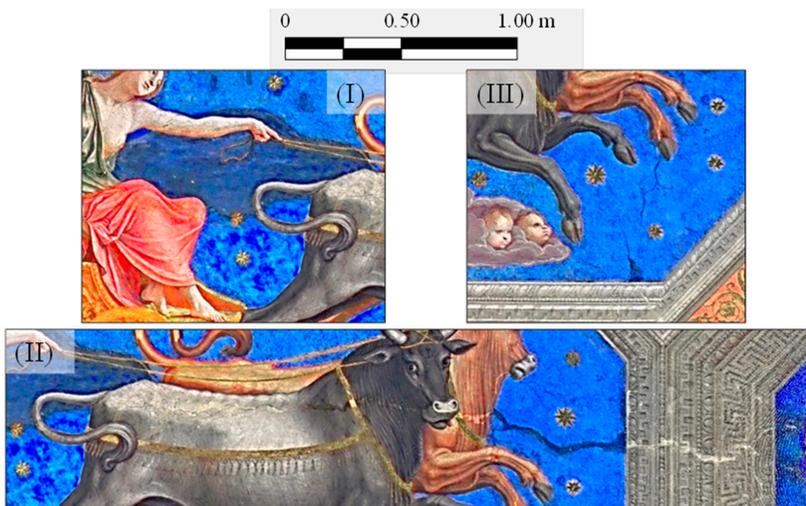


Figure 10. Fresco of Elice on the vault of the Lodge of Galatea investigated through laser scanning; details in terms of colours enhanced by intensity. The subfigures (I), (II) and (III) represent details of the fresco in correspondence of the panels numbered in the same way in Figure 8.

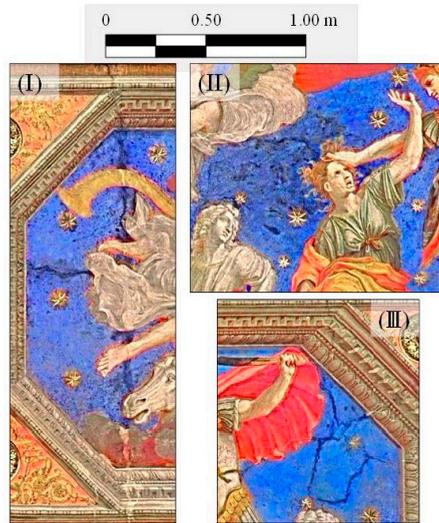


Figure 11. Fresco of Perseus and Medusa on the vault of the Lodge of Galatea investigated through laser scanning: details in terms of colours enhanced by intensity. The subfigures (I), (II) and (III) represent details of the fresco in correspondence of the panels numbered in the same way in Figure 9.

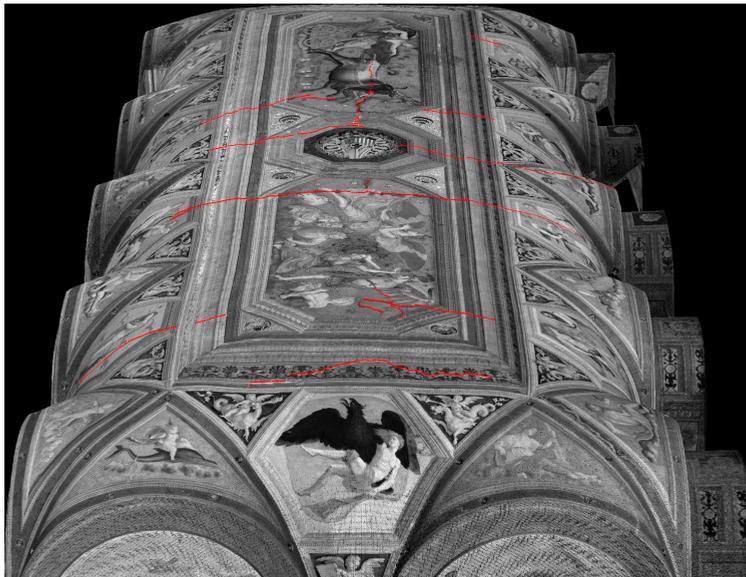


Figure 12. Perspective views of the vault with the main cracks (red traces) detected by inspection of the point clouds.

3.2. The Current Level of the Vibrations

The traffic-induced vibrations were processed both in frequency and time domains, both to describe how the energy is distributed with respect to the frequency content and the to assess maximum values recorded inside and outside the building. The PSDs were obtained by processing the 24 h recorded signals through 250 s-length time windows in the range 0.2–50 Hz (with 256 frequency steps in logarithmic scale), then the mean values and standard deviations were calculated on a typical daily recording during the monitoring period. It is worth highlighting that this observation period was performed during lockdowns and re-openings that had been imposed by the Italian government to tackle the pandemic. Therefore, although the results, which are shown below, were obtained by processing the recordings on 26th October 2020, in which road traffic was allowed throughout the whole day, there may be differences with the pre-pandemic conditions.

The power spectral densities (PSDs) as a function of the frequency obtained by recordings at the ground level are reported in Figure 13. The environment vibration at the garden site on the Lungara side, which is in a restricted traffic area for most of the day, shows only relative PSD peaks at high frequencies (T1186 in Figure 13), both on horizontal and vertical components. Conversely, relevant peaks were encountered at frequencies greater than 10 Hz when analysing recordings at the garden site on the Lungotevere side (T1184 in Figure 13), which are strongly related to the traffic. Thus, the relevant observed variation of the PSD values at higher frequencies is mainly due to the differences during the 24 h between the busiest daytime hours and those at night with less intense traffic (cf. Figure 14). The figure, representing the noise in dB over a time of 72 continuous hours, shows a persistent road load throughout the day, which only significant decreases from 10 p.m. to 4 a.m.

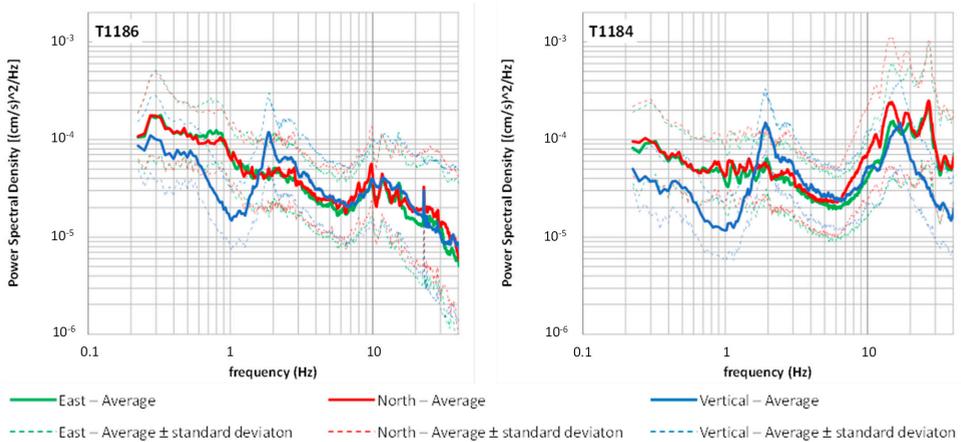


Figure 13. Power spectral densities calculated from the 24 h recordings acquired by the seismic stations in the garden: both on the Lungara (T1186) and Lungotevere (T1184) side.

It is worth also noting that Figure 13 shows a peak around 2 Hz for the vertical component in both sites, and in all other recordings inside the building, with comparable values everywhere. Some authors [14] suggest that this peak is due to the vibration of the embankment of the Tiber River; however, specific monitoring will be performed to confirm it.

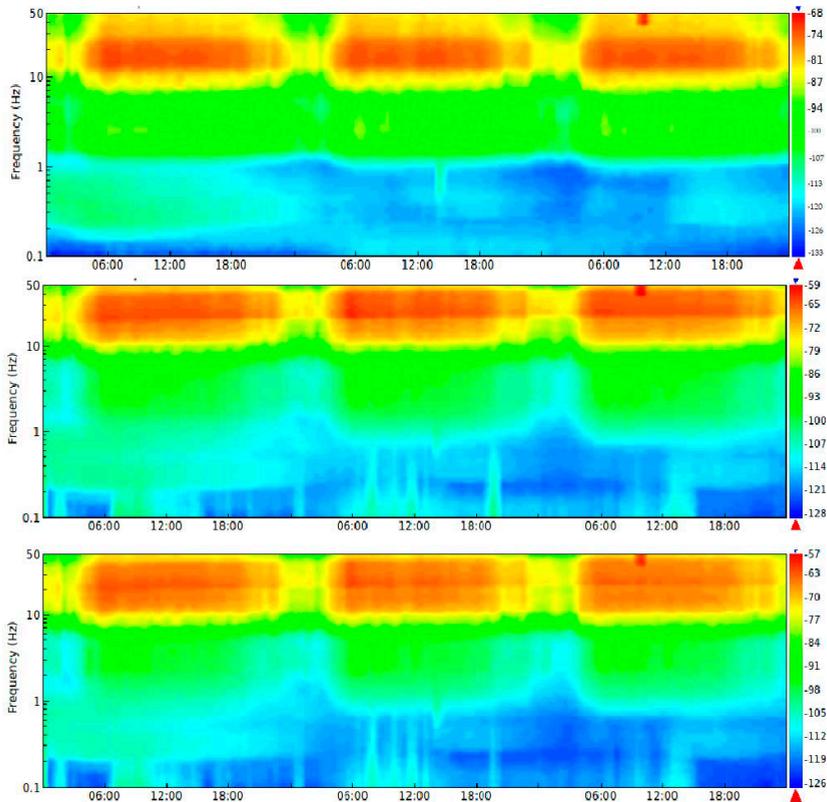


Figure 14. Noise levels expressed in dB as a function of frequency during three recording days, which show the differences between day and night hours at the site in the garden on the Lungotevere side.

Figure 15 shows the ratios between the mean values of the PSDs obtained at the various locations inside and outside the Villa with respect to those in the basement (T1192), which was assumed as the reference site. The ratios are reported for both the vertical and horizontal components, the latter obtained using the geometric mean values of the two components. The vertical components show, for almost all the monitoring sites inside the Villa, a ratio close to or lower than one in the frequency range between 10 Hz and 30 Hz, which is the characteristic frequency range for the traffic load, because the basement on the Lungotevere side is still affected by the vibrations induced by the road traffic. In fact, the decreasing of the ratio at high frequencies is more and more evident moving towards the Lungara side (from red to blue curves in Figure 15a,b). Even so, it is possible to verify this phenomenon by comparing the vertical components of the two sites in the garden, while the one on the Lungotevere side shows a ratio that significantly increases with the frequency from 10 Hz onwards (black curve in Figure 15c); on the other side, there is a value of the ratio that is close to or lower than one in the range between 10 and 20 Hz, which then increases for higher frequencies (grey curve in Figure 15c).

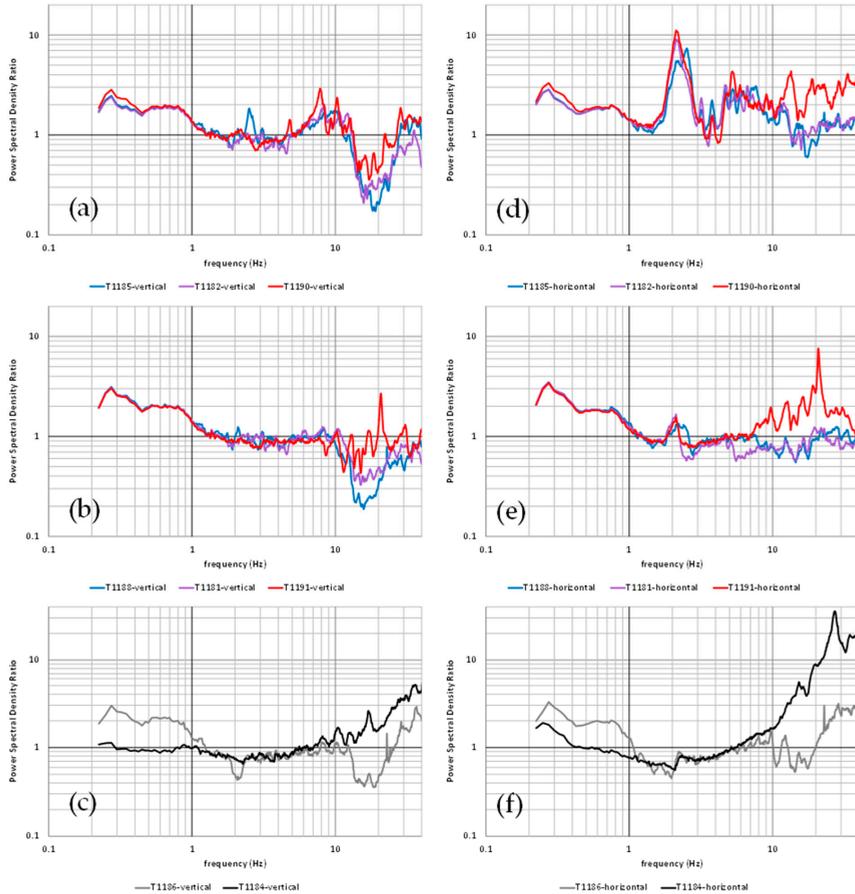


Figure 15. Ratios between the mean values of the PSD calculated at the different recording sites (inside and outside the Villa Farnesina) and those in the basement on the Lungotevere side used as a reference. Ratios for vertical components related to the sites: on the 2nd floor (a); on the 1st floor (b); in the garden (c). Ratios for the mean horizontal components related to the sites: on the 2nd floor (d); on the 1st floor (e); in the garden (f). By analysing one-day time histories, the dynamic identification of the Villa was performed with the Frequency Domain Decomposition (FDD) [52,53] to assess the natural frequencies related to the structural modes (Figure 16a). Figure 16b shows the normalised first singular values with several peaks below 10 Hz, which can be considered as resonant frequencies of the ancient building. As already shown in the previous figures and in other works (e.g., [13,14]), the traffic noise has a clear effect on frequencies greater than about 10 Hz; therefore, this behaviour hides the resonant peaks at the higher frequencies. Nevertheless, the FDD analysis, even if the white noise input assumption is not satisfied, allows estimating the first frequencies and the related damping ratios due to the structural modes (Figure 16b and Table 2).

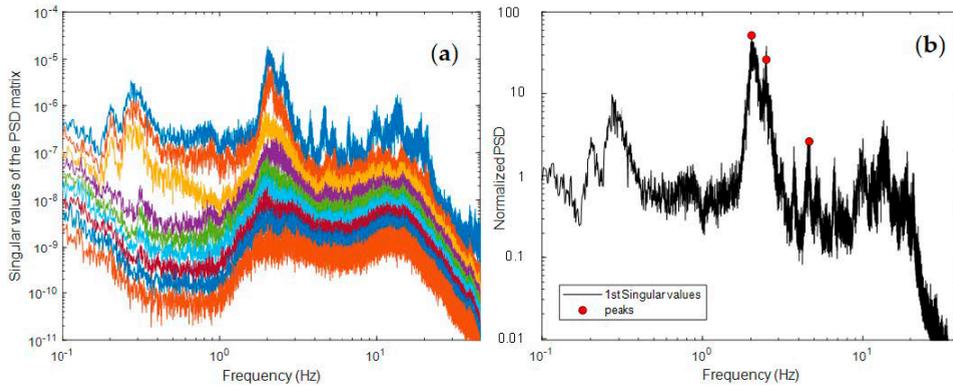


Figure 16. Singular value decomposition (SVD) of the power spectral density (PSD) matrix (a) and normalised 1st singular values (b), with the red circles identifying peaks corresponding to the structural modes lower than about 10 Hz.

Table 2. Structural modes of the ancient building below about 10 Hz.

Structural Modes	1	2	3
Natural frequency [Hz]	2.016	2.522	4.651
Damping ratio [%]	4.07	4.08	2.78

The horizontal components of the ratio show values significantly greater than one, highlighted only for the recording sites on the Lungotevere side at the upper levels (red curves in Figure 15d,e). It is worth noting that the same horizontal components allow identifying two resonance peaks in the range between 2.0 Hz and 2.7 Hz (Figure 15d), which are linked to the vibration modes of the building. Similar to what was discussed for the vertical components, the PSD amplitudes are much greater than those of the basement on the Lungotevere side above 10 Hz, whereas, at the garden site on the Lungara side, the ratio is (or is close to) less than one between 10 Hz and 20 Hz, then increases at higher frequencies (Figure 15f).

Moreover, the particle motions for the inside and outside locations close to the Lungotevere road were obtained from the velocity time-histories, filtered with a rectangular band-pass filter in the range between 10 and 50 Hz. The motions on the horizontal east–north plane (Figure 17a) and on the vertical ones (north–vertical in Figure 17b and east–vertical in Figure 17c) show that the Peak Particle Velocity (PPV) is always lower than 2 mm/s. In fact, the PPV assumes a maximum value of about 1.4 mm/s (and maximum Peak Particle Velocity—PCPV of 1.1 mm/s) considering all the three components recorded on the second floor of the Villa; instead, it assumes much smaller values on the lower floors. It has been noted that choosing different filter shapes to apply to the time history produces slight differences in the maximum values in the time domain.

The predominant horizontal direction from the recordings within the Villa (between 50 and 55°N clockwise) is almost orthogonal to the stretch of the road axis (about 137°N clockwise); instead, it is less defined from the recordings outside the Villa, and has with a predominant direction characterised by smaller angles with respect to the north (Figure 17a). At the same time, the maximum velocities on the vertical component of the motion in the range 10–50 Hz appears negligible in the garden; instead, they assume maximum values almost comparable to the horizontal ones from the recordings inside the building (Figure 17b,c).

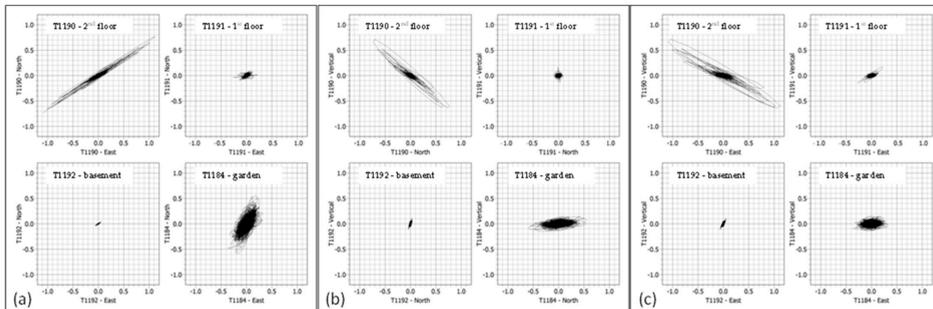


Figure 17. Particle velocity in mm/s at the recording sites on the Lungotevere side (both inside and outside the Villa Farnesina) on the east-north horizontal (a), north-vertical (b) and east-vertical plane (c).

4. Discussion

As for the preliminary survey obtained on the lodge of Galatea in the Villa Farnesina, the inspection through the laser scanning technique shows open cracks even of several millimetres. Moreover, often the width of the altered plaster in the surrounding of the cracks appears more consistent, even with a width for an order of magnitude greater than that of the fracture. This appears evident on some parts of the frescoes on the vault by comparing local morphological anomalies, which highlight damage due only to geometric anomalies, as well as by analysing the reflectance intensities combined with colours, which show a wider alteration, producing differences in the laser signal up to some centimetres, with respect to the material conditions around the crack. Moreover, some material alterations can be also detectable in other portions of the frescoes, where relevant cracks do not appear. It is worth underlining that some of these material anomalies could also be the result of restoration works that aimed to repair the damage that had occurred in the past. However, a further investigation on the historical sources regarding the restoration interventions could support these considerations in future developments of this research work, and useful information can be provided by the comparison between the laser scanning acquisitions shown in the paper and those that will be obtained after the last restoration work carried out in recent months on the same lodge.

The geophysical monitoring showed vibration levels lower than the threshold values suggested by international standards to trigger effects on the assets. This, on the one hand, seems to prove a certain effectiveness of interventions to improve the road infrastructure, which is the main local source of vibrations for frequencies around (and greater) than 10 Hz. However, even today the vibrations are still not negligible, and therefore could be capable of producing negative effects on the frescoed paintings, for which even cracks of a few millimetres can produce a loss of the aesthetic value, without considering the costs of their restoration. Moreover, it is worth pointing out that the recordings were acquired at the turn of the lockdown periods due to the COVID-19 pandemic in Italy, so the vibration levels are probably underestimated compared to the previous period.

Most major cracks are in the middle part of the vault along its longer side, and their propagation direction is practically along the transversal direction of the vault, therefore about 10–15° clockwise with respect to the predominant direction of the particle motion on the horizontal plane. Moreover, some other relevant cracks also have developed along the longer side of the vault.

5. Conclusions

The vibrations induced by traffic loads are one of the most important causes of aesthetic damages on the cultural heritage assets (buildings and artefacts) and archaeological sites, especially those located close to or within urban areas. Although national and international standards establish threshold limits of vibration not to be exceeded to ensure that this does not affect the cultural heritage assets, often these limits are characterised by different procedures, range frequencies and threshold values. It is also worth highlighting that the processing of experimental data can influence the results to be compared with the thresholds, not only when accelerometers are used in the survey campaign, and therefore it is necessary to integrate the recordings [13], for example, by optimising the choice of the filtering method to process time-histories in a specific frequency range. Moreover, the suggested damage thresholds do not provide safety [54], but they are only indicative, and these limits do not consider the current health state of the cultural heritage assets.

In this context, the purpose of the paper was to show a combined use of proximal remote sensing and geophysical monitoring on the real case represented by Villa Farnesina in Rome, both to retrieve information for a better knowledge of the health state of the assets and to assess the vibration levels to which they are subject, as both are essential to assess the risk level. In fact, the building and its Renaissance masterpieces have already suffered damage because of the environmental vibrations due to human activities that have been more or less prolonged over time, as reported by testimonies and technical reports in the past.

Preliminarily, a first investigation carried out by laser scanning on the Lodge of Galatea allowed the detection of the crack pattern and the plaster deterioration in the most exposed elements of the building in its part closest to the Lungotevere, which is represented by the frescoes on the vault. The findings have highlighted important cracks on the frescoes investigated, although these have been the subject of restorations over time, which are indicative of a significant vulnerability. The high-resolution point clouds obtained through laser scanning will make it possible to have a reference for comparative analyses following periodic future surveys (both using visual inspection or automated algorithms—e.g., [55–59]), the first of which will be planned in the coming months after the end of the last restoration activities carried out on the lodge itself.

Geophysical monitoring, on the other hand, highlighted values of vibrations below the thresholds suggested by national and international codes to produce effects on cultural heritage. However, the high vulnerability shown in the past, with the effects still detectable today, and the non-negligible level of environmental vibrations, suggest continuing to keep the Villa Farnesina under observation, as well as continuing to assess the direct connection between vibrations induced by traffic (and any other human activities or natural event) and the onset of negative effects on the frescoes.

With this purpose, the National Institute of Geophysics and Volcanology and the Accademia dei Lincei are studying solutions to start a permanent and continuous monitoring system in the near future to verify any variations in the vibrational regime in near real time, thus allowing the planning of any necessary interventions. In addition, in these future developments, the implementation also of periodic monitoring based on non-destructive techniques (e.g., terrestrial radar interferometry, ultrasonic tests, image-based approaches) will also be evaluated, in order to study the vibration modes of single elements of interest, structural and non-structural, in the historic building, as well as evaluate the onset of further aesthetic damage on the assets. Furthermore, a long-term monitoring of vibrations and the state of the surfaces of the asset, with the techniques presented as well as with the addition of other new ones, could allow us to link the vibration levels to the detectable effects.

Author Contributions: Conceptualization, A.C., M.F.B., M.M., A.S., V.L.; methodology, A.C.; formal analysis, A.C.; investigation, A.C., M.M., S.F., C.L.P.; resources, A.C., A.S. and V.L.; data curation, A.C., S.F., C.L.P.; writing—original draft preparation, A.C., M.M.; writing—review and editing, A.C.; supervision, A.C.; project administration, A.C., M.F.B.; funding acquisition, M.F.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by INGV in the framework of the Project MIUR 2020–2029 Pianeta Dinamico: Geoscienze per la comprensione dei meccanismi di funzionamento della Terra e dei conseguenti rischi naturali—Working Earth: geosciences and understanding of the earth dynamics and natural hazards” (CUP D53J19000170001).

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: The authors thank the Accademia dei Lincei and the staff of the Villa Farnesina for supporting the installation phase of the monitoring system. In addition, the authors would like to thank the reviewers and the academic editor for their valuable comments which helped improve the article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Tati, M.B.; Cianetti, M.M.; de Canio, G.E. Impact of traffic vibration on the temple of Minerva Medica, Rome: Preliminary study within the co.b.ra. project. *Int. J. Herit. Archit. Stud. Repairs Maintenance* **2017**, *2*, 102–114. [\[CrossRef\]](#)
2. Giovanis, E. The relationship between teleworking, traffic and air pollution. *Atmos. Pollut. Res.* **2018**, *9*, 1–14. [\[CrossRef\]](#)
3. Guo, Y.; Zhang, Q.; Lai, K.K.; Zhang, Y.; Wang, S.; Zhang, W. The Impact of Urban Transportation Infrastructure on Air Quality. *Sustainability* **2020**, *12*, 5626. [\[CrossRef\]](#)
4. Betta, L.; Dattilo, B.; di Bella, E.; Finocchiaro, G.; Iaccarino, S. Tourism and Road Transport Emissions in Italy. *Sustainability* **2021**, *13*, 12712. [\[CrossRef\]](#)
5. Rainer, J.H. Effect of vibrations on historic buildings: An overview. *Assoc. Preserv. Technol. Bull.* **1982**, *15*, 2–10. [\[CrossRef\]](#)
6. Xia, B.; Wei, P.B.; Cao, Y.M. Traffic-induced vibrations of ground environments and buildings. In *Environmental Vibrations: Prediction, Monitoring, Mitigation and Evaluation*, 1st ed.; Takemiya, H., Ed.; Taylor & Francis Group: London, UK, 2005; pp. 529–539.
7. Beben, D.; Maleska, T.; Bobra, P.; Duda, J.; Anigacz, W. Influence of Traffic-Induced Vibrations on Humans and Residential Building—A Case Study. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, *19*, 5441. [\[CrossRef\]](#)
8. Caserta, A.; Doumaz, F.; Costanzo, A.; Gervasi, A.; Thorossian, W.; Falcone, S.; La Piana, C.; Minasi, M.; Buongiorno, M.F. Assessing soil-structure interaction during the 2016 central Italy seismic sequence (Italy): Preliminary results. *Ann. Geophys.* **2016**, *59*, 1–7.
9. Costanzo, A.; Caserta, A. Seismic response across the Tronto Valley (at Acquasanta Terme, AP, Marche) based on the geophysical monitoring of the 2016 Central Italy seismic sequence. *Bull. Eng. Geol. Environ.* **2019**, *78*, 5599–5616. [\[CrossRef\]](#)
10. Costanzo, A.; D’Onofrio, A.; Silvestri, F. Seismic response of a geological, historical and architectural site: The Gerace cliff (southern Italy). *Bull. Eng. Geol. Environ.* **2019**, *78*, 5617–5633. [\[CrossRef\]](#)
11. Ferraro, A.; Grasso, S.; Maugeri, M.; Totani, F. Seismic response analysis in the southern part of the historic centre of the City of L’Aquila (Italy). *Soil Dyn. Earthq. Eng.* **2016**, *88*, 256–264. [\[CrossRef\]](#)
12. Brando, G.; Pagliaroli, A.; Cocco, G.; Di Buccio, F. Site effects and damage scenarios: The case study of two historic centers following the 2016 Central Italy earthquake. *Eng. Geol.* **2020**, *272*, 105647. [\[CrossRef\]](#)
13. Zini, G.; Betti, M.; Bartoli, G. Experimental analysis of the traffic-induced-vibration on an ancient lodge. *Struct. Control Health Monit.* **2022**, *29*, e2900. [\[CrossRef\]](#)
14. Clemente, P.; Rinaldis, D. Protection of a monumental building against traffic-induced vibrations. *Soil Dyn. Earthq. Eng.* **1998**, *17*, 289–296. [\[CrossRef\]](#)
15. Korkmaz, K.A.; Ay, Z.; Keskin, S.N.; Ceditoglu, D. Investigation of traffic-induced vibrations on masonry buildings in Turkey and countermeasures. *J. Vib. Control* **2011**, *17*, 3–10. [\[CrossRef\]](#)
16. Baraccani, S.; Azzara, R.M.; Palermo, M.; Gasparini, G.; Trombetti, T. Long-term seismometric monitoring of the two towers of bologna(Italy): Modal frequencies identification and effects due to traffic induced vibrations. *Front. Built Environ.* **2020**, *6*, 85. [\[CrossRef\]](#)
17. Haladin, I.; Bogut, M.; Lakušić, S. Analysis of Tram Traffic-Induced Vibration Influence on Earthquake Damaged Buildings. *Buildings* **2021**, *11*, 590. [\[CrossRef\]](#)
18. Persson, P.; Andersen, L.V.; Persson, K.; Bucinskas, P. Effect of structural design on traffic-induced building vibrations. *Procedia Eng.* **2017**, *199*, 2711–2716. [\[CrossRef\]](#)
19. Pau, A.; Vestroni, F. Vibration assessment and structural monitoring of the Basilica of Maxentius in Rome. *Mech. Syst. Signal Process.* **2013**, *41*, 454–466. [\[CrossRef\]](#)

20. Crispino, M.; D'Apuzzo, M. Measurement and prediction of traffic-induced vibrations in a heritage building. *J. Sound Vib.* **2001**, *246*, 319–335. [[CrossRef](#)]
21. Erkal, A. Transmission of Traffic-induced Vibrations on and around the Minaret of Little Hagia Sophia. *Int. J. Archit. Herit.* **2017**, *11*, 349–362. [[CrossRef](#)]
22. Lorenzoni, F.; Casarin, F.; Modena, C.; Caldon, M.; Islami, K.; da Porto, F. Structural health monitoring of the Roman Arena of Verona, Italy. *J. Civ. Struct. Health Monit.* **2013**, *3*, 227–246. [[CrossRef](#)]
23. Puzzilli, L.M.; Bongiovanni, G.; Clemente, P.; Di Fiore, V.; Verrubbi, V. Effects of Anthropoc and Ambient Vibrations on Archaeological Sites: The Case of the Circus Maximus in Rome. *Geosciences* **2021**, *11*, 463. [[CrossRef](#)]
24. Bernardini, G.; De Pasquale, G.; Gallino, N.; Gentile, C. Microwave interferometer for ambient vibration measurements on civil engineering structures: 2. Application to full-scale Bridges. In Proceedings of the Experimental Vibration Analysis for Civil Engineering Structures (EVACES'07), Porto, Portugal, 24–26 October 2007; pp. 153–162.
25. Mugnai, F.; Cosentino, A.; Mazzanti, P.; Tucci, G. Vibration Analyses of a Gantry Structure by Mobile Phone Digital Image Correlation and Interferometric Radar. *Geomatics* **2022**, *2*, 17–35. [[CrossRef](#)]
26. Antonielli, B.; Caporossi, P.; Mazzanti, P.; Moretto, S.; Rocca, A. InSAR & Photomonitoringtm for Dams and Reservoir Slopes Health & Safety Monitoring. In Proceedings of the Twenty-Sixth International Congress on Large Dams/Vingt-Sixième Congrès International des Grands Barrages, Vienna, Austria, 4–6 July 2018; p. 4.
27. Mugnai, F.; Tucci, G.; Da Re, A. Digital image correlation in assessing structured-light 3D scanner's gantry stability: Performing david's (michelangelo) high-accuracy 3D survey. In Proceedings of the International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Torino, Italy, 1 August 2021; Volume XLVI-M-1–2, pp. 463–469.
28. Ozelim, L.C.d.S.M.; Borges, L.P.d.F.; Cavalcante, A.L.B.; Albuquerque, E.A.C.; Diniz, M.d.S.; Góis, M.S.; Costa, K.R.C.B.d.; Sousa, P.F.d.; Dantas, A.P.d.N.; Jorge, R.M.; et al. Structural Health Monitoring of Dams Based on Acoustic Monitoring, Deep Neural Networks, Fuzzy Logic and a CUSUM Control Algorithm. *Sensors* **2022**, *22*, 2482. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. *DIN 4150-3:1999*; Structural Vibrations—Part 3: Effects of Vibration on Structures. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Germany, 2016.
30. *UNI 9916:2014*; Criteri di Misura e Valutazione Degli Effetti Delle Vibrazioni Sugli Edifici. Ente Nazionale Italiano di Unificazione: Milan, Italy, 2014.
31. *SN 640312:2013*; Effet des Ébranlements sur les Constructions. Swiss Standard: Swiss, Switzerland, 2013.
32. UNESCO World Heritage List. Available online: <https://whc.unesco.org/en/list/> (accessed on 21 April 2021).
33. Villa Farnesina: A Resilience Laboratory. Traffic Vibrations: The project by Prof. Eng. Gustavo Colonnetti, Lincei Fellow (1886–1968). Accademia dei Lincei, Roma. Available online: <http://www.villafarnesina.it/wp-content/uploads/2020/12/TotemTraffico3.pdf> (accessed on 21 May 2022).
34. INGV Project Dynamic Planet. Available online: <https://progetti.ingv.it/en/pianeta-dinamico> (accessed on 21 April 2021).
35. Costanzo, A.; Falcone, S.; La Piana, C.; Lapenta, V.; Musacchio, M.; Sgamellotti, A.; Buongiorno, M.F. Traffic-induced vibrations on cultural heritage in urban area: The case of Villa Farnesina in Rome. *J. Phys. Conf. Ser.* **2022**, *2204*, 012043. [[CrossRef](#)]
36. Colonnetti, G.; Massari, G. *Relazione per lo Studio dei Danni Arrecati dal Traffico Pesante alla Farnesina*; Accademia Nazionale dei Lincei: Roma, Italy, 1959. (In Italian)
37. Pfeifer, N.; Brieske, C. Laser scanning: Principles and applications. In Proceedings of the 3rd International Exhibition and Scientific Congress on Geodesy, Mapping, Geology, Geophysics, Novosibirsk, Russia, 25–27 April 2007.
38. Andrews, D.D.; Bedford, J.; Papworth, H.; *English Heritage. Measured and Drawn: Techniques and Practice for the Metric Survey of Historic Buildings*; English Heritage: Swindon, UK, 2009.
39. Z+F IMAGER@5010C. Available online: <https://www.zofre.de/en/laser-scanners/3d-laser-scanner/z-f-imager-5010c> (accessed on 2 July 2022).
40. Olsen, M.J.; Kuester, F.; Chang, B.J.; Hutchinson, T.C. Terrestrial laser scanning-based structural damage assessment. *J. Comput. Civ. Eng.* **2010**, *24*, 264–272. [[CrossRef](#)]
41. Costanzo, A.; Minasi, M.; Casula, G.; Musacchio, M.; Buongiorno, M.F. Combined Use of Terrestrial Laser Scanning and IR Thermography Applied to a Historical Building. *Sensors* **2015**, *15*, 194–213. [[CrossRef](#)]
42. Costanzo, A.; Pisciotta, A.; Pannaccione Apa, M.I.; Bongiovanni, S.; Capizzi, P.; D'Alessandro, A.; Martorana, R. Integrated use of unmanned aerial vehicle photogrammetry and terrestrial laser scanning to support archaeological analysis: The Acropolis of Selinunte case (Sicily, Italy). *Archaeol. Prospect.* **2020**, *28*, 153–165. [[CrossRef](#)]
43. Z+F LaserControl@. Available online: <https://www.zofre.de/en/laser-scanners/laserscanning-software/z-f-lasercontrol> (accessed on 2 July 2022).
44. Cloud Compare Documentation. Available online: https://www.cloudcompare.org/doc/wiki/index.php/Main_Page (accessed on 2 July 2022).
45. Gillespie, A.R.; Kahle, A.B.; Walker, R.E. Color enhancement of highly correlated images-II: Channel ratio and “chromaticity” transformation techniques. *Remote Sens. Environ.* **1987**, *22*, 343–365. [[CrossRef](#)]
46. Nanometrics Inc. *CENTAUR Technical Specifications*; Nanometrics, Inc.: Kanata, ON, Canada, 2018. Available online: <https://www.nanometrics.ca/products/digitizers/centaur-digital-recorder> (accessed on 2 July 2022).
47. Nanometrics Inc. *TRILLIUM COMPACT Technical Specifications*; Nanometrics, Inc.: Kanata, ON, Canada, 2018. Available online: <https://www.nanometrics.ca/products/seismometers/trillium-compact> (accessed on 2 July 2022).

48. Nanometrics Inc. *TITAN Technical Specifications*; Nanometrics, Inc.: Kanata, ON, Canada, 2018. Available online: <https://www.nanometrics.ca/products/accelerometers/titan-accelerometer> (accessed on 2 July 2022).
49. McNamara, D.E.; Buland, R.P. Ambient Noise Levels in the Continental United States. *Bull. Seism. Soc. Am.* **2004**, *94*, 1517–1527. [[CrossRef](#)]
50. PQLX Software. Available online: <https://ds.iris.edu/ds/nodes/dmc/software/downloads/pqlx/2011365p4/> (accessed on 2 July 2022).
51. Peterson, J. *Observations and Modeling of Seismic Background Noise*; US Geological Survey Open-File Report; US Geological Survey: Reston, VA, USA, 1993; pp. 93–322.
52. Brincker, R.; Zhang, L.; Andersen, P. Modal Identification from Ambient Responses using Frequency Domain Decomposition. In Proceedings of the International Modal Analysis Conference (IMAC), San Antonio, TX, USA, 7–10 February 2000; pp. 625–630.
53. Brincker, R.; Zhang, L.; Andersen, P. Modal identification of output-only systems using frequency domain decomposition. *Smart Mater. Struct.* **2001**, *10*, 441. [[CrossRef](#)]
54. Athanasopoulos, G.A.; Pelekis, P.C. Ground vibrations from sheetpile driving in urban environment: Measurements, analysis and effects on buildings and occupants. *Soil Dyn. Earthq. Eng.* **2000**, *19*, 371–387. [[CrossRef](#)]
55. Lague, D.; Brodu, N.; Leroux, J. Accurate 3D comparison of complex topography with terrestrial laser scanner: Application to the Rangitikei canyon (N-Z). *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* **2013**, *82*, 10–26. [[CrossRef](#)]
56. Lercari, N. Monitoring earthen archaeological heritage using multi-temporal terrestrial laser scanning and surface change detection. *J. Cult. Herit.* **2019**, *39*, 152–165. [[CrossRef](#)]
57. Barnhart, T.B.; Crosby, B.T. Comparing Two Methods of Surface Change Detection on an Evolving Thermokarst Using High-Temporal-Frequency Terrestrial Laser Scanning, Selawik River, Alaska. *Remote Sens.* **2013**, *5*, 2813–2837. [[CrossRef](#)]
58. Yang, H.; Xu, X. Intelligent crack extraction based on terrestrial laser scanning measurement. *Meas. Control* **2020**, *53*, 3–4. [[CrossRef](#)]
59. Stałowska, P.; Suchocki, C.; Rutkowska, M. Crack detection in building walls based on geometric and radiometric point cloud information. *Autom. Constr.* **2022**, *134*, 104065. [[CrossRef](#)]



Assessing the impact of vehicular particulate matter on cultural heritage by magnetic biomonitoring at Villa Farnesina in Rome, Italy

Aldo Winkler^{a,*}, Tania Contardo^b, Virginia Lapenta^c, Antonio Sgamellotti^c, Stefano Loppi^b

^a Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, 00143 Rome, Italy

^b Department of Life Sciences, University of Siena, 53100 Siena, Italy

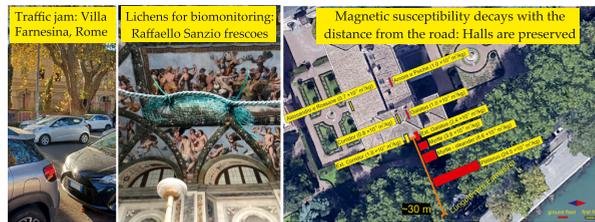
^c Accademia Nazionale dei Lincei, 00165 Rome, Italy



HIGHLIGHTS

- Magnetic biomonitoring methodologies were successfully applied at Villa Farnesina, Rome.
- The bioaccumulation of vehicular PM decreases with distance from a major road.
- Roadside leaves accumulate PM, providing preventive conservation services.
- Lichen transplants are suitable for investigating the diffusion of PM indoors.
- Villa Farnesina frescoed Halls are preserved from vehicular metallic emissions.

GRAPHICAL ABSTRACT



Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property (ICCROM) promotes the approach of “preventive conservation”, defined as: “all measures and actions aimed at avoiding and minimizing future deterioration or loss. These are carried out within the context or on the surroundings of an item, but more often a group of items, whatever their age and condition. These measures and actions are indirect – they do not interfere with the materials and structures of the items. They do not modify their appearance”. Through the preventive conservation, the entire collection or the group of manufactures is protected as a whole, and it is economically more advantageous than the restoration of the single manufacture (Lambert, 2010). In this view, the continuous monitoring of air quality assumes a central role at indoor exhibitions, since they are mostly located in urban areas where air pollution can penetrate inside through the normal air circulation and heating, ventilation and air conditioning (HVAC) systems, if suitable filters are not used (Hackney, 1984), and visitors and routine cleaning operations constantly introduce and re-suspend particles that remain for hours in the room air (Uring et al., 2020; Qian et al., 2008).

Lichen biomonitoring is a well-established technique for the assessment of air quality (Conti and Cecchetti, 2001): lichens are both very sensitive to phytotoxic air pollutants and able to accumulate trace elements well in excess of their nutritional requirements (Bačkor and Loppi, 2009) proportionally to atmospheric bulk (wet and dry) deposition (Loppi and Paoli, 2015). These techniques have been used mostly outdoors (e.g. Loppi, 2014; Contardo et al., 2020), but also indoors (Paoli et al., 2019a) including car cabins (Paoli et al., 2019b), and are used in epidemiological studies (Cislaghi and Nimis, 1997), environmental justice assessment (Contardo et al., 2018) and environmental forensics (Loppi, 2019). Being independent from their supporting substrate, lichens can be easily taken from a remote site and exposed in a study area following any suitable sampling design: in this way, both the initial concentrations of unexposed samples and the exposure time are known.

Trace elements bioaccumulated by lichens are often associated with the magnetic fraction of PM, i.e., magnetite-like ferrimagnetic particles (e.g. Flanders, 1994; Georgeaud et al., 1997; Hunt et al., 1984), mainly deriving from emission sources like brake abrasion, or iron oxides produced during combustion processes (Winkler et al., 2020; Gonet et al., 2021a, 2021b). Thus, the magnetic properties of bioaccumulated elements are an economically feasible and fast proxy for the anthropogenic fraction of PM, allowing to detect its main sources (for a review see Hofman et al., 2017).

In this work, we tested for the first time the use of lichen biomonitoring techniques for the preventive conservation of a historical building and its interiors: Villa Farnesina (Rome, Italy), with the aim of evaluating i) the air pollution dynamics from outside to inside of the building, ii) the influence of vehicle traffic, and iii) the magnitude of the deposition inside the building.

Lichen exposure was preceded by a feasibility study carried out on the magnetic properties of plant leaves sampled outside the Villa and inside its gardens. A second leaf sampling was carried out before retrieving the lichen transplant, to monitor the variation in the bioaccumulation of magnetic PM after three months of exposure to restored traffic conditions after the end of the strictest pandemic lockdown period, followed by summer holidays. In this sense, this work also explores the possibility to combine the use of lichen and plant leaves for biomonitoring PM in mixed outdoor and indoor contexts which are relevant for their cultural value.

The role of trees and shrubs is also explored for its important role in removing air pollutants, especially particulate ones, with dry deposition being the main pathway, especially in areas with scarce atmospheric precipitation such as the Mediterranean region (e.g. Blanus et al., 2015). Urban and periurban forests, which are integrated within the concept of “green infrastructures”, provide important ecosystem services, including air purification (Manes et al., 2016), and limit the adverse impact of particulate matter on cultural heritage within urban contexts.

It should be noted that this work was carried out under partial Covid19 restrictions, including the curfew imposed from October 26th at 10 PM,

that heavily impacted on the traffic of the touristic and nightlife downtown of Rome. Above all, museums were closed to visitors for most of the period of lichens exposure. Further restrictions were imposed during Christmas holidays, in particular starting from December 21, 2020 until January 6, 2021. Thus, this study contributes to the evaluation of air pollution dynamics under limited polluting emissions and without the prolonged interference of visitors, that are, as mentioned above, important actors for the introduction and resuspension of particles.

As a summary, in this study it was tested if the Halls of Villa Farnesina are preserved from large inputs of vehicular magnetic particles – mainly brakes' emission – because of the distance from the main road and the ecosystem services provided by trees and shrubs, as assessed by means of multidisciplinary biomonitoring techniques.

2. Materials and methods

2.1. Study area

Villa Farnesina was built in the XVI century by the Italian architect Baldassarre Peruzzi for the Sienese banker Agostino Chigi, who appointed renowned artists such as Raffaello Sanzio, Sebastiano del Piombo, Giovanni Antonio Bazzi (called “Il Sodoma”) for the internal decorations. For the volumetric harmony of the building, the artistic value of its frescoes and the beauty of the gardens, Villa Farnesina is regarded as one of the masterpieces of the Italian Renaissance. Today, the Villa is the headquarter of the worldwide renowned Accademia Nazionale dei Lincei, one of the oldest academic institutions promoting literature, arts, sciences and culture, whose current vice-President was recently awarded the Nobel Prize for Physics.

On the ground floor of the building, the Galatea as well as the Amore e Psiche Halls host impressive frescoes by Raffaello Sanzio; on the first floor, the Perspectives and Alessandro e Rossane's wedding Halls were painted by Baldassarre Peruzzi and Giovanni Antonio Bazzi, respectively. The back of the Villa (on the South side, at the present-day entrance) opens onto the “secret garden”, designed after the 15th-century model of the *hortus conclusus* and is separated from the main gardens by a tall hedge. In the main gardens, cypress trees, pines and other ornamental tree and shrub species (i.e., roses, quinces, medlars, huisache, Acacia of Constantinople, ornamental citrus trees, cherry trees, oaks, ancient camellias, myrtles, oleanders) form a varied and colorful array along the ancient Farnese wall. The gardens extend parallel to the right bank of the Tiber River, separated by a perimeter brick and iron fence from the heavy trafficked one-way road Lungotevere Farnesina, which also serves as a congested vehicular parking on both sides (Fig. 1).

2.2. Leaf sampling

The first sampling was conducted on September 3, 2020 and involved leaves collected from various rows of trees and shrubs aligned at increasing distances from the roadside, selecting the species with at least three close trees available. In detail, the leaves of 11 *Platanus* sp. trees on the sidewalk of the Lungotevere road and, inside the gardens of the Villa, 7 *Cupressus sempervirens* - clone “Bolgheri” trees close to the *Platanus*, 3 *Nerium oleander* shrubs in-between cypress and the building on the side of the Galatea Hall and 4 *Myrtus communis* trees in front of a window of the Galatea Hall were sampled at about 2–3 m from ground (Fig. 1a). Leaves were randomly taken mostly on the side facing the road, with the exception of *Platanus* 6S, that was sampled from a branch close to a cypress inside the Villa, Myrtle 2 whose leaves were sampled in both directions with respect to the road and Oleanders 2 and 3, that were sampled on the Villa side and on its top, respectively.

The *Platanus* sp. trees are distant about 7 m each other, almost regularly spaced all along Lungotevere Farnesina, with their crowns in close contact during the growing season. Cypresses are distant 4 m each other, and their evergreen crowns are not in contact. Oleanders are distant about 2 m each other, and myrtles, with their evergreen crowns in close contact, 4 m spaced.

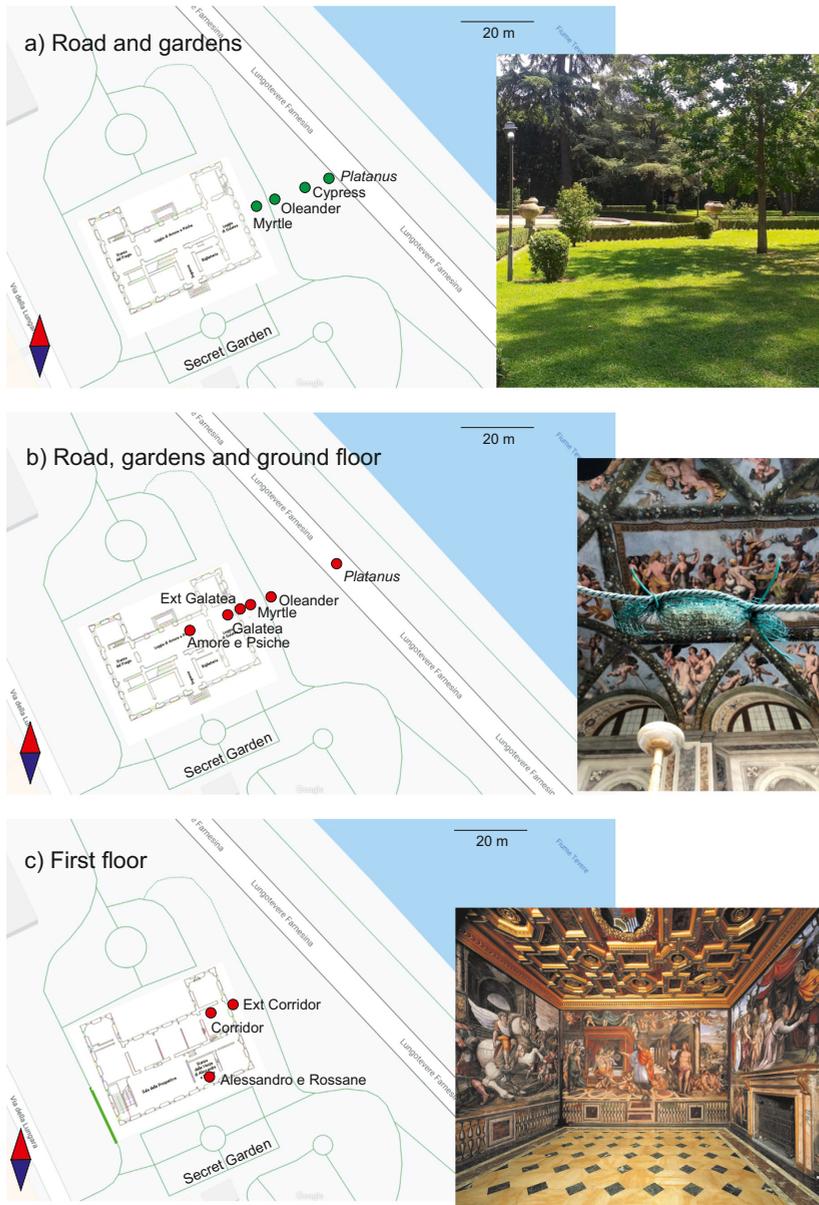


Fig. 1. Map of Villa Farnesina, reporting leaf (a) and lichen (b, c) samplings: each point represents a row of trees (green) or a group of three lichen bags (red) sampled or exposed at similar distances from the road. The light green lines indicate pedestrian paths inside the gardens and along the Tiber bank. In the insets, the gardens (a), Amore e Psiche (b) and Alessandro e Rossane's (c) Halls are shown. A perimeter brick and iron fence separates the cypresses of the Villa from the sidewalk where *Platanus* trees are.

On the second sampling, carried out on December 18, 2020, it was possible to collect the not yet fallen leaves of 7 *Platanus* trees, together with 6 cyppresses, 3 oleanders and 4 myrtles, with the same sampling design adopted in September; in this occasion, to increase the dataset, *Platanus* leaves were sampled also on the sidewalk of the Tiber river, without any difference from the traffic point of view, since Lungotevere Farnesina is one-way.

2.3. Lichen material and sampling design

The lichen *Evernia prunastri* (L.) Ach. was selected as suitable biomonitor for this study, being a species widely used in biomonitoring surveys (Loppi et al., 2019). The lichen material was collected in a pristine area of Central Italy (Siena, Tuscany), selecting healthy thalli of similar size thus similar age, to reduce the natural variability due to age and size (Wolterbeek and Bode, 1995), from tree branches at least 1.5 m above ground to avoid possible soil contamination of samples. In the laboratory, samples were quickly washed with deionized water, and extraneous particles such as moss and bark fragments were removed using plastic tweezers. Lichen samples were organized in lichen bags of homogeneous size, using a plastic net loosely bound and closed at the extremities. The exposure of the samples lasted three months (from October, 12, 2020 to January, 8, 2021), which is optimal for this species (Loppi et al., 2019). The exposure was terminated immediately before the beginning of restoration works of the Galatea Hall, to avoid sample contamination. Once exposed, samples were sprayed with deionized water once per week to allow a sufficient humidity for the thallus metabolism. After the exposure, samples were retrieved, air dried and stored at -20°C until magnetic and chemical analysis.

Following the exposure of the Villa to a busy road, a linear transect was drawn from Lungotevere Farnesina to the inside of the building, selecting six sites outside and at the ground floor (Fig. 1b), and three sites at the first floor of the Villa (Fig. 1c), including two corresponding windows that were left open for most of the duration of the experiment in order to favor ventilation for preventing the pandemics, and sporadically closed during rainfall events.

Lichens were exposed on *Platanus* trees at both roadsides of Lungotevere Farnesina and, at the ground level of the Villa complex, at increasing distance from the road and towards the Halls, on an oleander and a myrtle in close contact and aligned parallel to the road, on a myrtle in front of the window of Galatea Hall, on the external window frame of Galatea Hall, inside Galatea Hall, inside Amore e Psiche Hall. On the first floor of the Villa, the bags were exposed on the external window frame of a corridor, inside a corridor, and inside the Alessandro e Rossane's wedding Hall. The ground floor and the gardens of Villa Farnesina are below the road level, which is roughly located at half height between its ground and the first floor. Indoor lichen bags were tied to non-metallic furniture. Outside the building, the samples were tied to tree branches at least 2 m from ground while, inside the Villa, the samples were tied to the velvet ropes behind the frescoed walls at ca 50 cm from ground (it was the only possibility). Two sets of samples were located just below the external window frames (one for each floor) to catch the bioaccumulation of trace elements as close as possible to the Villa interiors. At each site, three lichen bags (replicates) were exposed. Six samples were left unexposed and kept at -20°C until analysis. Two different batches of three unexposed samples were used in this study: samples brought to the sampling site and stored without being exposed to check any possible influence of the travel to the exposure site (unexposed), and samples stored in the laboratory immediately after harvest (pre-transplant).

2.4. Chemical analysis

Lichen samples were powdered and homogenized and about 200 mg of each sample were acid-digested using a mixture of 3 mL 70% of HNO_3 , 0.2 mL of HF, and 0.5 mL of H_2O_2 in a microwave digestion system (Ethos 900, Milestone). The content of Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Sb, Sn, Zn was then quantified by ICP-MS (Sciex Elan 6100, PerkinElmer). A procedural blank and a sample of the certified materials IAEA 336

"Lichen" were included in each set of analysis. Recoveries were in the range 91% (Al) – 112% (Zn); precision of the analysis, estimated by the coefficient of variation of five replicates, was within 10% for all elements. The results are expressed on a dry weight basis.

2.5. Magnetic analysis

Leaf and lichen samples were dried at 40°C with a Bionsec Domus plastic desiccator, to avoid any metal contamination, and then placed into standard 8 cm^3 palaeomagnetic plastic cubes for magnetic susceptibility analyses or fragmented inside pharmaceutical gel caps #4 for the hysteresis and FORC (first order reversal curves) characterizations.

Mass magnetic susceptibility (χ) was calculated dividing the values measured with a Agico KLY5 meter for the net weight of the samples. The coercive force (B_c), the saturation remanent magnetization by mass (M_{rs} , or SIRM) and the saturation magnetization by mass (M_s) were determined with a vibrating sample magnetometer (VSM Micromag 3900, Princeton Magnetics) at a maximum field of 1.0 T; concentration dependent hysteresis parameters were calculated subtracting the high field paramagnetic linear trend before dividing the magnetic moments for the net weight of the samples. The coercivity of remanence (B_{cr}) values were interpolated from backfield remagnetization curves up to -1 T , after saturating at 1 T field.

The domain state and magnetic grain-size of the samples were compared to theoretical magnetite according to the hysteresis ratios M_{rs} / M_s vs. B_{cr} / B_c in the "Day plot" (Day et al., 1977; Dunlop, 2002a, 2002b).

FORCs were measured in steps of 2.5 mT, with 300 ms averaging time and maximum applied field being 1.0 T using a Lakeshore 8604 VSM; FORC diagrams were processed, Variforc smoothed and drawn with the FORCINEL 3.05 Igor Pro routine (Harrison and Feinberg, 2008); relatively high smoothing factors on the vertical and horizontal ridges (4 to 6), even larger on the backgrounds, were selected due to the weak magnetic properties of the samples. FORC diagrams provide information regarding magnetic reversal mechanisms in ferromagnetic minerals (Pike et al., 1999; Roberts et al., 2000): they are used for delineating the distributions of the interaction field (B_{in}) and coercivity in samples and to distinguish between single domain (SD), multidomain (MD) and pseudo-single domain (PSD) behaviors, the latter recently referred as "vortex state" for better describing the transitional state between SD and MD.

2.6. Deposition rate

The element concentration found in lichens can effectively be used to estimate a deposition rate (Loppi, 2014; Loppi and Pirintsos, 2003; Loppi, 2019; Contardo et al., 2020). After cutting small pieces of thallus lobes, we measured the dry weight and the area of these fragments, obtaining a mean weight/area ratio of $160\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$. The deposition rate was then calculated considering the final concentration as an equilibrium value with the environment reached in 3 months of exposure according to the formula:

$$\text{deposition } (\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}) = \text{concentration } (\mu\text{g g}^{-1}) \times 160 (\text{g m}^{-2}) / 90 (\text{days})$$

2.7. Statistical analysis

Descriptive statistics were calculated using Microsoft Excel and Past 4.05 software (Hammer et al., 2001). The correlation analysis between magnetic and chemical data was run using the Pearson coefficient of linearity.

3. Results

3.1. Magnetic properties of leaves

The magnetic susceptibility of plant leaves sampled in September (Table 1s) ranged between -0.02 and $22.31 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, with mean values \pm standard error, averaged by tree species, 7.86 ± 1.01 , $15.20 \pm$

2.36, 2.07 ± 1.20 and $0.96 \pm 0.53 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ for *Platanus*, cypress, oleander and myrtle (from closest to farthest from road), respectively.

The hysteresis loops were saturated well before 1 T, with modest coercivities: $4.8 \text{ mT} < B_c < 8.2 \text{ mT}$ and $29.6 \text{ mT} < B_{cr} < 40.6 \text{ mT}$.

Concentration dependent hysteresis parameters M_s and M_{rs} ranged between 1.7 and $21.1 \text{ mAm}^2 \text{ kg}^{-1}$ and 0.1 and $1.6 \text{ mAm}^2 \text{ kg}^{-1}$, respectively, and varied in the same way as the magnetic susceptibility, with respect to the distance from the roadside, with mean values of $M_s = 7.9 \pm 0.9$, 13.9 ± 2.1 , 2.4 ± 0.7 , $2.1 \pm 0.4 \text{ mAm}^2 \text{ kg}^{-1}$ and mean values of $M_{rs} = 0.6 \pm 0.1$, 1.0 ± 0.2 , 0.1 ± 0.0 , $0.2 \pm 0.0 \text{ mAm}^2 \text{ kg}^{-1}$, for *Platanus*, cypress, oleander and myrtle, respectively.

The samples Oleander 1S, 2S and 3S were sampled facing the road, the Villa and over its top, respectively, and the magnetic susceptibility values seem to follow this directional variability (Fig. 2a), that was not further explored in this study, to maintain a site averaged statistic approach. Overall, the concentration-dependent magnetic parameters indicated concentrations of ferrimagnetic minerals decreasing in the sequence χ , M_s , M_{rs}

(cypress) $> \chi$, M_s , M_{rs} (*Platanus*) $> \chi$, M_s , M_{rs} (oleander) $> \chi$, M_s , M_{rs} (myrtle); see Fig. 2a for χ .

In the "Day plot" (Fig. 3), the data points, calculated as mean B_{cr}/B_c and M_w/M_s ratios for each species, fell in the middle-right side of the plot, between the theoretical curves calculated for mixtures of SD and MD magnetite grains and that for a mixture of SD and superparamagnetic (SP) magnetite grains.

The FORC diagrams of *Platanus* (Fig. 4a) and cypress (Fig. 4c) leaves, selected for their relatively intense magnetic properties, were very similar, with their distribution peaking close to the origin of the diagram and dominated by typical MD grain features, such as the vertical distribution along the Bu axis (Roberts et al., 2000), with a sharp tail extending to higher coercivities.

In December, the deciduous *Platanus* leaves, at the end of their life cycle, showed a distinctively higher magnetic susceptibility value (Table 2s), with a mean χ ($18.4 \pm 4.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) higher than in September; conversely, the evergreen cypress leaves showed a lower magnetic susceptibility ($\chi = 9.4 \pm 1.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), than in September. At increasing distance from the road, mean values for oleanders and myrtles were $\chi =$

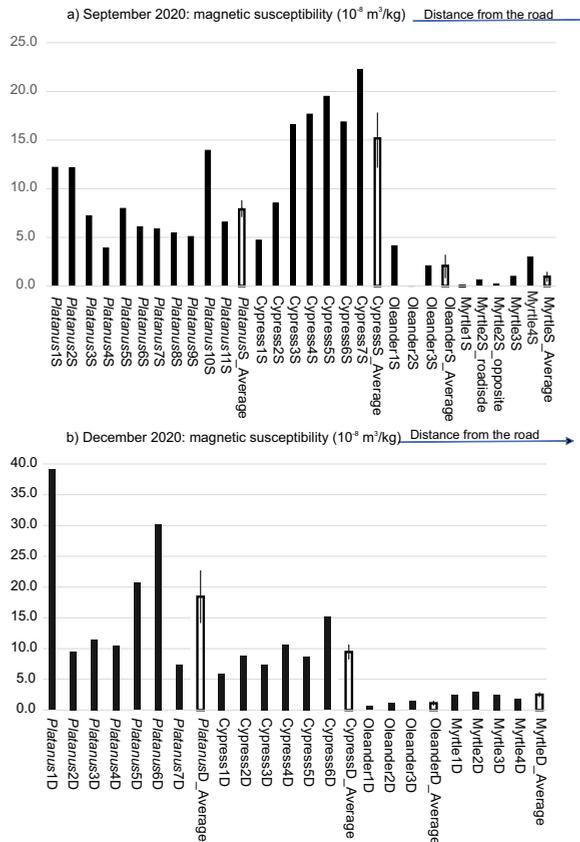


Fig. 2. Histograms of mass magnetic susceptibility of plant leaves, sampled in (a) September, suffix "S" and (b) December, suffix "D": black bars = individual trees, white bars = site averages, with standard errors. The species are ordered from left to right, at increasing distances from the road. Myrtle 2 was sampled in September on both directions with respect to the road.

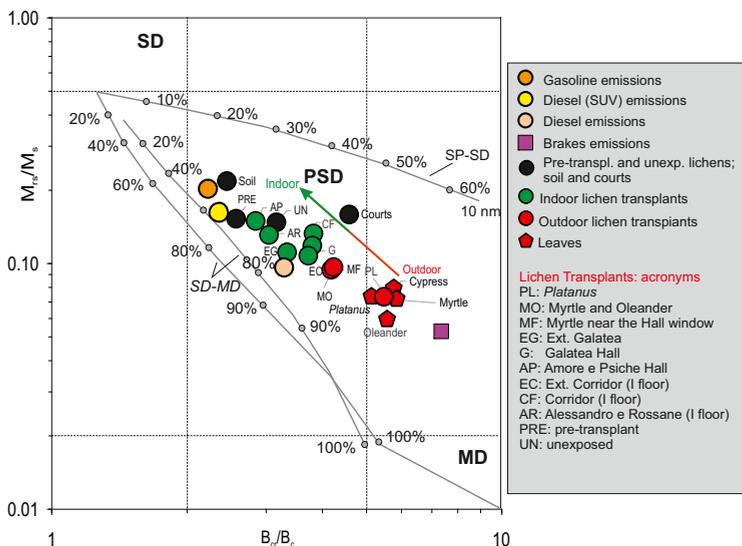


Fig. 3. Bilogarithmic “Day plot” (Day et al., 1977) of the site averaged hysteresis ratios for leaves and lichen transplants (pentagons and circles, respectively; red symbols outdoor samples, green circles indoor lichens), reported together with the average points for different kinds of fuel exhaust (orange, yellow and pink circles) and brake dust particles (purple square) calculated from Sagnotti et al., 2009. The SD (single domain), PSD (pseudo-single domain) and MD (multidomain) fields and the theoretical mixing trends for SD-MD and SP-SD pure magnetite particles (SP, superparamagnetic) are from Dunlop (2002a, 2002b). Unexposed, pre-transplant, soil of the gardens and court samples are reported as black circles. The outdoor samples are located at the middle-right side of the plot, near the brakes data, while the indoor transplants fall in the central part of the plot, close to the unexposed and pre-transplant control samples.

1.1 ± 0.2 and $2.5 \pm 0.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, thus, respectively lower and higher than those reported in September (Fig. 2b).

3.2. Magnetic properties of lichens

The magnetic susceptibility of lichens (Table 1), at site level, was computed as the mean of three replicates, and varied as $\chi = 24.5 \pm 5.4$, 6.6 ± 1.2 , 3.8 ± 0.3 , 2.4 ± 0.3 , 1.0 ± 0.0 , $1.0 \pm 0.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ for bags exposed outside the Villa on *Platanus* trees and, on the Villa's ground level, tied to a oleander and a myrtle closely aligned at the same distance from the roadside, to a myrtle in front of the window of Galatea Hall, to the external window frame of Galatea Hall, inside Galatea Hall, inside Amore e Psiche Hall, listed at increasing distance from the road. On the first floor, $\chi = 1.8 \pm 0.1$, 0.7 ± 0.2 , $0.7 \pm 0.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ for bags exposed on the external windows frame of a corridor, inside a corridor, and inside Alessandro e Rossane's wedding Hall. Based on mean $\chi = 0.6 \pm 0.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ for the three unexposed samples, a ratio of the magnetic susceptibility of exposed to unexposed samples was calculated, resulting 39.3, 10.6, 6.1, 3.9, 1.6, 1.5 for the ground floor and 2.9, 1.2 and 1.1 for the first floor, adopting the same sequence as before.

The hysteresis loops were saturated well below 1 T, with mean coercivities $6.6 \text{ mT} < B_c < 13.3 \text{ mT}$ and $33.3 \text{ mT} < B_{cr} < 49.4 \text{ mT}$, which are slightly higher than those determined for leaves.

Concentration dependent hysteresis parameters M_c and M_{15} varied consistently with the magnetic susceptibility with respect to the distance from the roadside and the floor, i.e., M_c decreasing from 18.9 ± 2.5 to $1.4 \pm 0.3 \text{ mA} \text{ m}^2 / \text{kg}$ and M_{15} from 1.4 ± 0.2 to $0.2 \pm 0.0 \text{ mA} \text{ m}^2 / \text{kg}$, adopting the same order of magnetic susceptibility data.

In the Day plot (Fig. 3), as the distance from the roadside increases, the lichen points tend to migrate from the middle-right side of the plot, where

leaf points are located, towards the central part of the plot, thus approaching the trend lines for theoretical mixtures of SD-MD pure magnetite and the points of the control samples.

Lichens exposed near the road and those exposed indoors form two well separated clusters, with samples exposed just outside the building at mid-distances from the road, falling in between.

The control samples resulted not “magnetically pristine”, in the sense that they are not purely diamagnetic or paramagnetic: in the “Day plot”, their average points fell in same upper-central region of the samples exposed inside the Halls.

The FORC diagrams reflect the same trend of the “Day plot”: MD features prevail for the lichens exposed on *Platanus* (Fig. 4b), with a magnetic component peaked at $B_c \sim 20 \text{ mT}$ emerging at increasing distance from the road, until becoming the prevalent coercivity component in the lichens exposed in the Amore e Psiche Hall (Fig. 4e) and in a pre-transplant sample (Fig. 4f).

Overall, the concentration of soft ferrimagnetic minerals, as deduced from concentration dependent magnetic parameters, are strongly dependent on distance from the road, as shown with the barplot of magnetic susceptibility and the magnetic susceptibility ratio with respect to the distance from the road (Fig. 5a, b); in (b), the distances were approximately evaluated through the Google Earth web application, and verified through a laser telemeter, and are referred to the sidewalk closest to the Tiber River, the farther with respect to the Villa.

3.3. Bioaccumulation of trace elements

The relationship of trace elements accumulated in lichen transplants with distance from the road followed the same trend as their concentration dependent magnetic properties (Table 3s) The highest concentrations were recorded on *Platanus*, at the Lungotevere road,

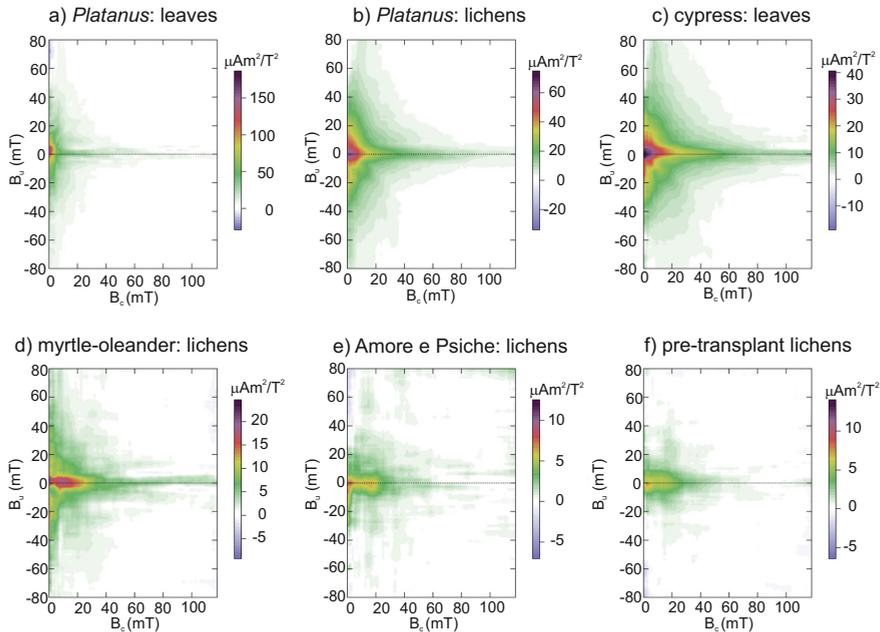


Fig. 4. FORC diagrams, for September leaves (a, c) and lichens (b, d, e, f): multidomain (MD) features prevail for the samples exposed outdoor and near the Lungotevere Farnesina busy road, while single domain (SD) characteristics emerge for the unexposed samples and for those exposed at higher distance from the road and inside the Amore e Psiche Hall. B_i is the interaction field, B_c the coercivity.

and the lowest inside the halls of Villa Farnesina, with some elements (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Sb) showing higher values in the Amore e Psiche hall, compared with the other rooms. Arranging the data according to road, garden, indoor ground floor, outdoor 1st floor, indoor 1st floor (Table 4s), a clear decreasing trend emerged with the distance from the road. The data also highlight that the Halls, at the ground floor, experience overall slightly higher elemental levels compared with the 1st floor, regardless of outdoors or indoors, which in turn showed values very similar to those of unexposed samples.

The average annual element deposition rates at the exposure sites were also estimated based on lichen bioaccumulation data (Table 4s).

3.4. Correlation between χ , M_s and M_{rs} vs. element concentration

The linear correlation between the concentration dependent magnetic parameters (χ , M_s and M_{rs}) and the concentration of Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Sn, Sb and Zn was tested, at site level, for lichens (Table 5s; Fig. 6). χ , M_s and M_{rs} were linearly correlated ($p < 0.05$) for all the elements but Al ($p > 0.17$ for χ , M_s and M_{rs}) and Cr, that was at the significance threshold for χ and M_s , and significant for M_{rs} . Interestingly, Al, an element of limited metabolic value in lichens and commonly used as tracer of geogenic input, was not at all correlated with magnetic parameters.

4. Discussion

4.1. Magnetic susceptibility of leaves and lichens

In both lichens and leaves, the magnetic parameters χ , M_s and M_{rs} were strongly correlated, suggesting that they are indicative of the same

magnetic fraction, with the magnetic susceptibility well representing the concentration of ferromagnetic particles in PM. Moreover, the significant correlations demonstrate that the gel caps, despite their small volume, are suitable for representing the overall ferromagnetic fraction of lichens and leaves, and that PM is homogeneously bioaccumulated.

The magnetic susceptibility values of plant leaves, considering both the September and December collections, ranged from -0.02 to $39.10 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, highlighting a large variability spanning over two orders of magnitude, which was strongly related to the distance from the roadside (Fig. 2 a, b). The highest values of χ were measured for *Platanus* leaves, which showed an average increase from 7.86 to $18.42 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ from September to December, indicating a relevant bioaccumulation of magnetic particles after the end of the strictest lockdown measures for containing the Covid-19 pandemic. This outcome is consistent with the doubling of magnetic susceptibility values of PM_{10} filters exposed in trafficked urban contexts after the end of the strictest lockdown phase, when vehicular traffic promptly increased (Winkler et al., 2021). The aforementioned study was based on the filters sampled at Magnagrecia urban traffic station, at about 2 km from Villa Farnesina, where average PM_{10} concentration was $27 \mu\text{g m}^{-3}$ for the year 2020, similarly to Largo Argentina station, 1 km far from the Villa, where the average PM_{10} concentration during the lichen exposure was $25.8 \mu\text{g m}^{-3}$.

In September, the magnetic susceptibility of 5-months-old *Platanus* leaves was lower than that of cypress leaves; conversely, in December *Platanus* leaves showed higher magnetic susceptibility values compared to cypress, whose magnetic susceptibility decreased. Moreno et al. (2003) suggested that the evergreen or deciduous nature of leaves, as observed on *Platanus* sp and *Quercus ilex* leaves, drives the magnetic susceptibility values, which are primarily influenced by the distance from the road;

Table 1
Average, standard deviation (sd), minimum and maximum values of mass specific magnetic susceptibility (χ), saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_{rs}), coercivity (B_c), coercivity of the remanence (B_{cr}) and saturation remanent magnetization to magnetic susceptibility ratio (SIRM/ χ) of the lichen bags, unexposed and pre-transplant control samples.

		χ (10^{-8} $m^3 kg^{-1}$)	M_s (mAm^2/kg)	M_{rs} (mAm^2/kg)	B_c (mT)	B_{cr} (mT)	SIRM/ χ (kA/m)
Platanus	mean	24.5	18.9	1.4	6.6	36.1	6.2
	sd	9.3	4.5	0.3	0.4	2.0	2.7
	min	13.8	15.7	1.1	6.2	33.4	3.7
	max	30.7	24.0	1.7	7.1	38.0	9.1
Myrtle - Oleander	mean	6.6	7.0	0.7	8.7	36.3	11.1
	sd	2.1	2.1	0.2	0.2	0.3	6.1
Myrtle	min	4.2	4.7	0.4	8.5	36.0	5.1
	max	8.3	8.7	0.8	8.9	36.6	17.2
	mean	3.8	3.8	0.3	9.5	39.8	8.9
	sd	0.6	1.5	0.1	1.2	1.7	1.5
Ext Galatea	min	3.2	2.2	0.2	8.6	37.9	7.2
	max	4.4	5.0	0.4	10.9	41.2	9.8
	mean	2.4	2.5	0.3	9.9	33.3	11.2
	sd	0.5	0.5	0.1	0.7	1.2	2.0
Galatea	min	1.9	2.1	0.2	9.2	32.1	8.9
	max	3.0	3.0	0.4	10.4	34.5	12.8
	mean	1.0	1.0	0.1	11.5	42.7	11.0
	sd	0.1	0.4	0.1	1.1	7.9	4.5
Amore e Psiche	min	0.9	0.6	0.1	10.3	37.8	6.2
	max	1.1	1.4	0.2	12.5	51.9	15.1
	mean	1.0	1.2	0.2	13.3	38.2	20.5
	sd	0.3	0.3	0.1	0.8	1.9	8.7
Ext Corridor	min	0.8	1.0	0.1	12.4	36.5	11.0
	max	1.3	1.6	0.2	13.8	40.3	28.0
	mean	1.8	1.5	0.2	11.7	43.5	10.1
	sd	0.1	0.3	0.0	1.7	6.0	1.8
Corridor	min	1.7	1.3	0.2	10.1	40.0	8.7
	max	1.9	1.7	0.2	13.5	50.4	12.1
	mean	0.7	0.9	0.1	12.9	49.4	17.2
	sd	0.3	0.2	0.1	0.6	6.7	2.9
Alessandro e Rossane	min	0.4	0.7	0.1	12.3	45.2	14.2
	max	1.1	1.1	0.2	13.4	57.1	20.1
	mean	0.7	1.4	0.2	11.8	36.1	28.3
	sd	0.2	0.5	0.1	0.2	3.2	13.4
Unexposed	min	0.5	0.9	0.1	11.5	32.5	18.7
	max	0.9	1.8	0.2	11.9	38.6	43.7
	mean	0.6	0.9	0.1	13.0	41.6	29.1
	sd	0.6	0.4	0.1	0.3	3.1	16.0
Pre-transplant	min	0.0	0.3	0.0	12.7	39.5	10.1
	max	1.2	1.2	0.2	13.2	45.1	49.2
	mean	1.0	1.2	0.2	14.4	37.2	19.8
	sd	0.3	0.1	0.0	0.9	1.7	6.9
Pre-transplant	min	0.6	1.1	0.2	13.5	35.2	12.7
	max	1.2	1.3	0.2	15.6	39.5	29.1

they also reported that the magnetic susceptibility of *Platanus* leaves ranged from 0.1 to $10.4 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$ for wet leaves sampled in October, consistently with this study and lower with respect to the December 2020 leaves, whose values were in the same range of the more efficient *Quercus Ilex* leaves sampled in 2002. In general, these results suggest that it is inappropriate to compare the concentration-dependent magnetic parameters of leaves of different plant species, and that several factors influence their values, beyond the distance from the roadside and the deciduous or evergreen leaf traits. Plant species with a combination of leaf traits such as high trichome density and leaf wettability can have a higher accumulation of particles, thus being preferable as PM filters and for the mitigation of atmospheric PM: Muhammad et al. (2019) classified *Platanus x acerifolia* in the group characterized by the lowest SIRM values, while *Cupressaceae* fell in the medium and highest SIRM values classes. Thus, it is possible to suggest that the higher χ values of cypress leaves in September well represent their longer exposure to traffic and their bioaccumulation efficiency with respect to *Platanus*, whose χ values emerged in December, when the distance from the roadside – after prolonged exposure to vehicular traffic – was the main factor controlling the bioaccumulation of magnetic particles.

The magnetic susceptibility of cypress leaves decreased in December, with respect to September; it is supposed that χ decreased as a washing effect of the intense rainfalls occurring for 10 consecutive days before the sampling, even if Muhammad et al. (2020), through specific leaf washing experiments, reported a very limited washing effect in *Cupressaceae*. Blanus et al. (2015) demonstrated that the leaf surface of *Platanus x hispanica*, owing to the presence of fine firm trichomes, was able to immobilize more than 90% of the total deposited particles, and Hofman et al. (2014), examining the leaf SIRM of *P. x acerifolia* for an entire growing season, observed a steady increase in leaf SIRM until the onset of senescence. Conversely, Muhammad et al. (2020) calculated that the immobilized fraction of PM raised from 36% to 54% from June to September in *Platanus x acerifolia*.

For oleanders and myrtles, the effect of distance from the roadside was dominant, with χ values, on average, respectively 13.6% and 6.3% of *Platanus* in September and respectively changing to 6.0% and 13.5% in December, not excluding that these variations can be linked also to larger errors arising from the experimental procedure affecting low magnetic susceptibility values: oleanders were considered efficient magnetic biomonitors by Moreno et al. (2003) second only to *Quercus Ilex*, as appreciated measuring and comparing different leaves of tree and shrubs species exposed side by side in Rome.

The magnetic susceptibility of lichen transplants clearly decreased with distance from the roadside, highlighting vehicular traffic as the main source of the bioaccumulated particles (Fig. 7); the exposed to unexposed magnetic susceptibility ratio decreased in the sequence 39.3, 10.6, 6.1, 3.9, 1.6, 1.5 for the ground floor and 2.9, 1.2, 1.1 for the first floor, following an exponential decay with distance from the roadside, as approximately estimated according to the Google Earth website application (Fig. 5b) and verified with a laser telemeter, and in agreement with Szonyi et al. (2008), who found that χ values decrease to a magnetic background level 20–30 m away from high-traffic roads.

Higher concentration dependent magnetic parameters are typically measured with increasing proximity to PM sources, and with increasing source strength (e.g., traffic volume): examples of such magnetic distance-decay are evident in magnetic biomonitoring studies for leaves (Matzka and Maher, 1999; Moreno et al., 2003; Hofman et al., 2016; Maher et al., 2008, Kardel et al., 2012; Hansard et al., 2012; McIntosh et al., 2007), lichens and mosses (Salo et al., 2016; Marié et al., 2016; Winkler et al., 2020).

The magnetic susceptibility of lichens transplanted inside the Halls was basically unaffected by the exposure, with a modest bioaccumulation of magnetic particles at the sensitivity limits of these measurements, and largely irrespective of Villa Farnesina floor.

Lichen transplants thus proved to be efficient and sensitive biomonitors, suitable for investigating the diffusion of PM particles inside unvegetated areas such as the Halls, without the uncertainty and variability connected to the use of leaves of different plant species.

The biomonitoring efficiency of lichens was further confirmed computing the difference of leaf magnetic susceptibility between December and September for *Platanus*, Oleander and Myrtle, and comparing the results with the magnetic susceptibility of lichens exposed on the same sites, after being corrected for the mean magnetic susceptibility of unexposed samples.

Under the same location and exposure period, lichens always showed higher increases of magnetic susceptibility than leaves: 23.9, 6.0, $3.2 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$ vs 10.6, $-1.0, 1.5 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$, respectively for lichens and leaves exposed or sampled on *Platanus*, Oleander and Myrtle, respectively.

Distance from the roadside preserved the Halls from large inputs of vehicular magnetic particles, but a joint protective effect was offered by the trees and shrubs of the Lungotevere and the gardens that, according to the magnetic susceptibility values, played an important role in accumulating and removing particulate pollutants from the air, thus providing an important ecosystem service to Cultural Heritage.

Green spaces can improve air quality through dry deposition on the leaf surface (Blanus et al., 2015), working as a natural sink for pollutants, as suggested by several authors (Fusaro et al., 2017; Mukherjee and

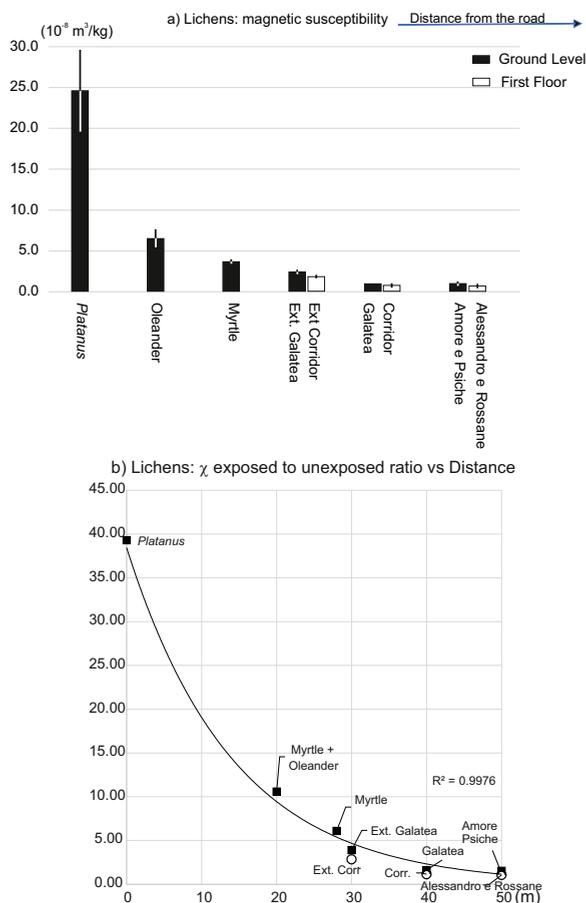


Fig. 5. The variability of lichens' magnetic susceptibility with the distance from the road: (a) average values and standard errors of mass magnetic susceptibility of lichens exposed for three months, black bars for samples on the ground floor, white for the first floor; (b) exponential decay of the magnetic susceptibility (χ) ratio vs distance from the road, calculated as the magnetic susceptibility of exposed transplants normalized to the average value of the unexposed samples. Distances were evaluated by means of the proper Google Earth function, and successively verified through laser telemeter measurements.

Agrawal, 2018): Manes et al. (2016) estimated that urban green, in the Rome Metropolitan area, removed 1159.90 Mg of PM₁₀ in 2003.

4.2. Magnetic mineralogy of leaves and lichens

In general, for both lichens and leaves, the magnetic properties suggest that magnetite-like minerals are the main magnetic carriers, as confirmed by the SIRM/ χ average values reported in Table 1 and Table 1s (Thompson and Oldfield, 1986).

For what concerns the domain state and the grain size of the magnetic particles, the role of the "Day plot" is under discussion for its intrinsic limitations (Roberts et al., 2018); nevertheless, it is used here as an empirical tool for comparison with previous studies addressed to the magnetism of

traffic-related particulate matter. When compared with the average data obtained for fuel and brake emissions sampled in cars' exhaust pipes and wheel rims (Sagnotti et al., 2009), *Platanus* leaves and lichens are placed close to the "brake" data points (Fig. 3), consistently with magnetic biomonitoring surveys carried out on lichens transplanted in Milan and on tree leaves sampled in Rome, where multidisciplinary analyses pinpointed brake abrasion as the main source of urban PM (Winkler et al., 2020; Fusaro et al., 2021). Notably, the position in the diagram is slightly shifted, with respect to "pure" brake behavior, towards the central zone of the plot, similarly to the *Quercus Ilex* leaves investigated by Sagnotti et al. (2009), who did not exclude the influence of a secondary weaker magnetic component connected to fuel exhaust emissions. Moving away from the roadway and towards the Halls, the position of lichen transplants gradually migrated

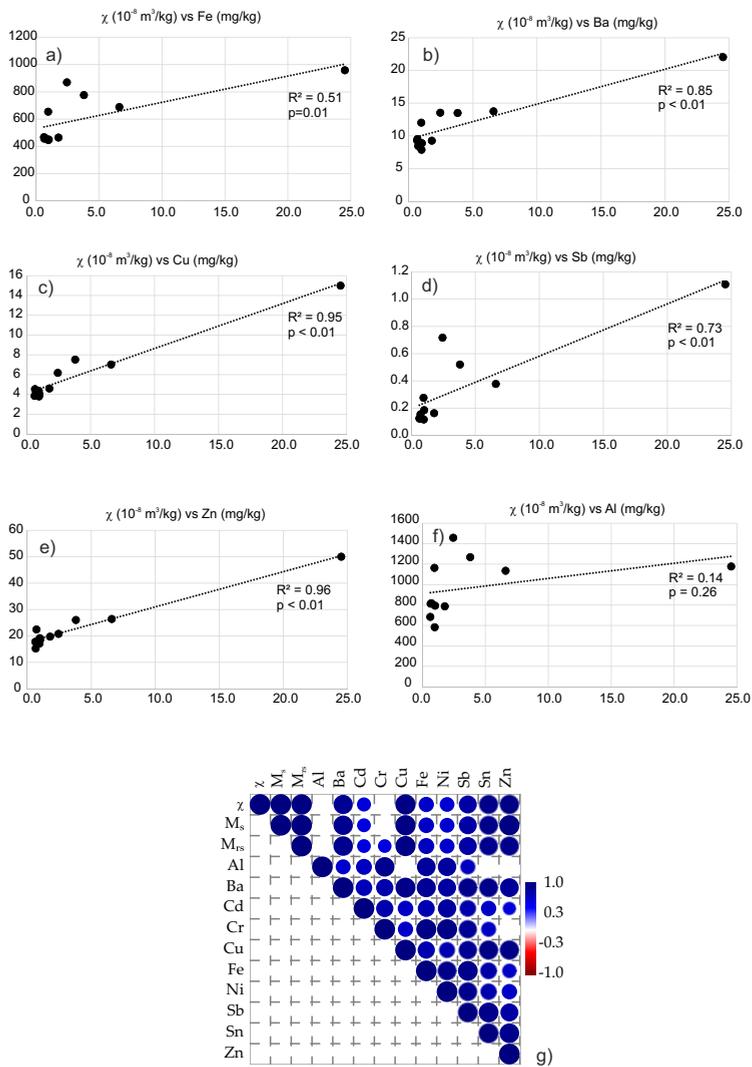


Fig. 6. Selected linear correlations between magnetic susceptibility (χ) of lichens and element concentration (a, Fe; b, Ba, c, Cu; d, Sb; e, Zn; f, Al): all the elements but Al and Cr significantly correlated with χ , at 95% confidence level. g) correlation plot of concentration dependent magnetic parameters and element concentration: the circle dimension represents the value of r, the linear correlation parameter, in blue when positive.

towards those occupied by control and soil samples, in the central-upper area of the plot, near the theoretical trends for natural magnetite, with a possible presence of magnetic particles related to fuel exhausts.

Magnetic measurements well discriminate brakes from other magnetic emissions, e. g. by means of the “Day plot”, but fuel exhaust and fine natural magnetic components are somewhat difficult to be disentangled. In the

“Day Plot”, as already observed for the concentration-dependent magnetic parameters, lichens outlined better than leaves the gradual transition from outdoor traffic-related bioaccumulation to indoor apparently uncontaminated or very slightly contaminated conditions.

The SIRM/ χ average value (6.7 ± 2.5 kA/m) for September leaves is in line with brakes as the main emissions (Chaparro et al., 2010;

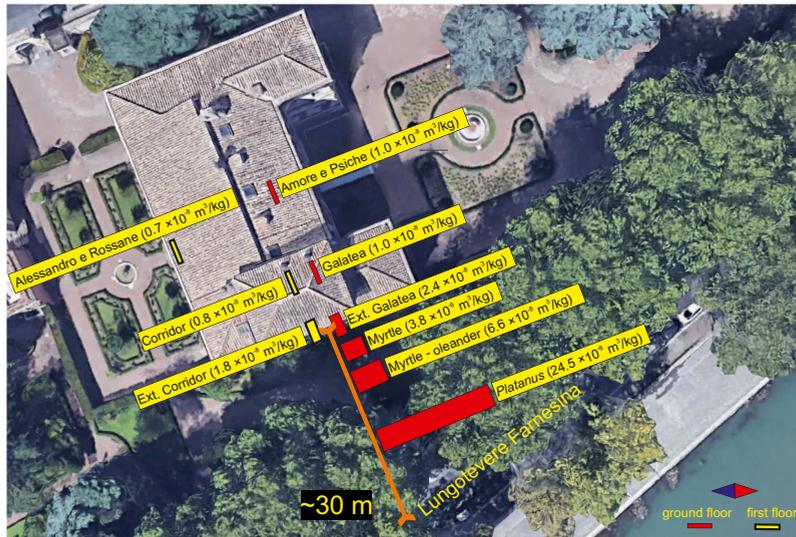


Fig. 7. Modified Google Earth aerial view of Villa Famesina: the magnetic susceptibility values of lichen transplants are superimposed to the sampling sites as histograms. The magnetic susceptibility values decay with the distance from the road, that was evaluated by means of the proper Google Earth function and verified through the measurement with a laser telemeter.

Gonet and Maher, 2019), and distinct from gasoline and diesel exhausts (13.8 ± 6.3 kA/m and 14.5 ± 12.1 kA/m, respectively). For lichens, SIRM/ χ values increase with distance from the road, gradually approaching the noticeably higher values carried by unexposed samples, that is, on average, 29 kA/m, a value that can be ascribed to finer natural magnetite grains. The large variability in SIRM/ χ values in lichens far from the roadside is likely due to the worse determination of SIRM values on small gel caps of samples containing a low amount of magnetic particles.

The FORC diagrams of *Platanus* and cypress leaves (Fig. 4a, c) as well as roadside lichens (Fig. 4b) peaked at the origin of the diagrams, showing prevailing MD features and a sharp tail extending to higher coercivities, closely resembling those for brakes and leaves reported by Sagnotti et al. (2009) and Winkler et al. (2020), and in overall agreement with the considerations made after the “Day plot” and SIRM/ χ values: brakes emissions dominate the magnetic properties of PM in outdoor samples close to the road. The sharp tail extending to higher coercivities on the FORC diagrams was recently attributed to nanoscale particles of metallic Fe arising from brake pads (Sheikh et al., 2022).

A single-domain magnetic component peaked, at around 20 mT, the noisier FORC distribution of a control sample (Fig. 4f), myrtle-oleander (Fig. 4d) and Amore e Psiche (Fig. 4e) lichen transplants, highlighting a weak and presumably natural magnetic component preexisting to the lichen exposure and emerging only when the contribution of brake emission is negligible.

This weak SD component might also be connected to the minor fuel exhaust contribution shifting the points of the roadside leaves on the “Day plot”, with respect to “pure” brake behavior, as interpreted for *Q. ilex* leaves sampled in Rome (Sagnotti et al., 2009).

Moreover, it is expected that fine SD magnetic components are able to reach farther distances with respect to the coarser fraction of MD brakes emissions, thus appearing in the outdoor samples that are relatively far from the roadside. Overall, these results are compliant with Gonet et al. (2021a, 2021b), who concluded that non-exhaust

vehicle brake wear is the major source of airborne magnetite in traffic-related contexts; they also estimated that, at the roadside of Lancaster and Birmingham, brake wear contributes 68–85% of the total airborne magnetite in the roadside environment, followed by diesel exhaust emissions (7–12%), petrol exhaust emissions (2–4%) and background dust (6–10%).

About the grain size of brake emissions, Gonet and Maher (2019) showed that Fe-bearing particles arise from the friction between a brake pad and the cast iron disc: at operating temperatures below 200 °C, abrasive processes dominate, and wear particles >1 μm are mostly generated. At higher temperatures (>190 °C), the concentration of nanoparticles (<100 nm) increases by 4–6 orders of magnitude and constitutes >90% of total brake dusts.

In this study, the magnetic properties that are diagnostic of the presence of SP particles—e.g., the enhancement of magnetic susceptibility, very low SIRM/k values, asymmetry along the B_a axis in FORC diagrams—did not supported the presence of ultrafine magnetic particles.

Conversely, the position of the outdoor samples in the “Day plot” might depend on the coexistence of SP and MD granulometric fractions, as well as the fact that the chemically-impure composition of the magnetite-like particles prevent the points to fall near the zones and the mixing lines calculated for theoretical magnetite.

As a further difficulty, Muxworthy et al. (2003) and Sagnotti and Winkler (2012) showed that in traffic-related PM, the SP fraction may occur as coating of MD particles, being originated by localized stress in the oxidized outer shell surrounding the unoxidized core of magnetite-like grains: thus, it should not be considered as a direct proxy for the overall content of ultrafine <30 nm particles.

Conversely, Gonet et al. (2021b), demonstrated that most brake-wear particles are smaller than 200 nm, and that even the larger brake-wear PM size fractions are dominated by agglomerates of ultrafine grains.

Magnetic measurements well discriminate brakes from other magnetic emissions, but fuel exhausts and fine natural magnetic components are

somewhat difficult to be uncoupled; the association between the magnetic grain size and the domain state is not always straightforward and, for what concerns the harmful ultrafine magnetic particles, they are difficult to be investigated at standard room temperature for their unstable magnetic properties.

4.3. Comparison of magnetic and chemical properties of lichens and element deposition fluxes

Exhaust emissions constitute a substantial source of magnetic particles in urban environments, even if 90% of tailpipe emissions is carbonaceous material (Gonet and Maher, 2019). Trace elements emitted by engines include Fe, Zn, Cr, Mo, Ti, Mg, Ni, Pb, Ca, Cu, Ba, Sb, Co, Cd, V, Pt and Pd.

Brake wear debris comprises primarily carbonaceous and metal-bearing components but, in contrast to tailpipe emissions, Fe often dominates, constituting >50 wt% of all brake wear emissions: besides Fe, brake dust emissions include Cu, C, Ba, Sb, Si, Al, Mo, S, Sn, Cd, Cr, Pb, Zr, Ti and Zn (Gonet and Maher, 2019; Iijima et al., 2007).

Thus, the statistical associations between magnetic susceptibility and chemical elements corroborates the results of the magnetic analyses: the main source of particulate pollution is vehicular traffic, mostly from brake abrasion emissions.

A major soil contamination of lichen samples can be ruled out, considering that no significant correlation emerged between Al and magnetic properties.

The knowledge of element deposition fluxes is of paramount importance, especially in indoor environments, since chronic exposure to ambient PM is associated with a wide array of adverse effects for human health (Churg et al., 2003) and for cultural heritage (Comite et al., 2019; Grossi and Brimblecombe, 2004). However, this kind of data is rarely available, and the possibility offered by lichen biomonitoring techniques for such an estimation is invaluable. Estimated element deposition rates at the Lungotevere road and the Garden of Villa Farnesina are consistent with those estimated for Milan (Contardo et al., 2020) and those measured in other large cities such as Los Angeles (Sabin et al., 2006), Chicago (Shahin et al., 2000), Munich (Dietl et al., 1997), Paris (Ayrault et al., 2013), while estimated element deposition rates at indoor Halls are similar to those reported for background or lightly polluted environments (Schneider et al., 2021; Shelley et al., 2017), in strong agreement with the magnetic observations.

5. Conclusions

This study represents the first multidisciplinary biomonitoring approach for assessing the impact of vehicular traffic on cultural heritage located within trafficked urban contexts.

It was tested if the Halls of Villa Farnesina in Rome, frescoed, among others, by Raffaello Sanzio, are preserved from large inputs of vehicular magnetic particles, because of the distance from the roadside and the ecosystem services provided by trees and shrubs at the Lungotevere road and inside the gardens of the Villa.

The partial constraints for the containment of Covid-19 pandemic helped in the discrimination of natural and vehicular PM sources, disregarding the influence of the indoor activities connected to the visits by individuals, schools and large groups, which were not allowed for most of the time.

The main outcomes of this study are:

- 1) Plant leaves and transplanted lichens are very different but complementary biomonitors, and their combined use is desirable for applying these methodologies under distinct visions and perspectives. Leaves are widely distributed in urban contexts and are effective for an immediate and basic outline of particulate matter bioaccumulation, which strongly depends on the plant species and is preparatory for assessing the inter-species differences in providing phytoremediation and preventive conservation services. Lichen transplants constitute

state of the art biomonitors, by means of chemical and magnetic properties measured after a determined period of exposure and compared to known initial conditions. Moreover, lichens can be used for planning outdoor vs indoor sampling designs, providing a chance for investigating the directional diffusion of airborne particulate matter inside the interiors of civil and historical buildings.

- 2) The magnetic and chemical properties of plant leaves and lichen transplants exposed around and inside Villa Farnesina depended on the bioaccumulation of traffic related magnetite-like particles associated, among others, to Cu, Ba and Sb, mainly emitted by vehicular brakes. The magnetic susceptibility of lichens decreased exponentially with the distance from the road: the frescoed Halls, over 30 m far from the roadway and protected by the trees, were preserved from significant inputs of traffic-related magnetic particles.

Magnetic biomonitoring demonstrated once more to be a fast, cheap and very sensitive methodology for outlining the impact of vehicular particulate emissions, suggesting its use for further investigations at cultural heritage sites located within complex metropolitan areas.

CRedit authorship contribution statement

Aldo Winkler: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft and revision, Visualization, Supervision, Funding acquisition. **Tania Contardo:** Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Visualization. **Virginia Lapenta:** Investigation, Supervision, Logistics. **Antonio Sgamellotti:** Conceptualization, Investigation, Supervision, Logistics. **Stefano Loppi:** Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft and revision, Visualization, Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The magnetic analyses were supported by INGV Project “Pianeta Dinamico” (Ministry of University and Research, Task A3 – 2021, CUP D53J19000170001).

The Lakeshore 8604 VSM was funded by the Ministry of University and Research, project PON GRINT, code PIR01_00013.

AW thanks Fabrizia Buongiorno, Carlo Doglioni and Massimo Musacchio for the friendly and stimulating collaboration within the Pianeta Dinamico project. The Editors (Elena Paoletti and Jay Gan) and the reviewers are deeply thanked for the careful handling of the paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153729>.

References

- Ayrault, S., Rianti Priadi, C., Le Pape, P., Bonté, P., 2013. Occurrence, sources and pathways of antimony and silver in an urban catchment. In: De La Guardia, M., Armenta, S. (Eds.), *The Quality of Air. Comprehensive Analytical Chemistry 73*. Elsevier, Amsterdam, p. 425.
- Bačkor, M., Loppi, S., 2009. Interactions of lichens with heavy metals. *Biol. Plant.* 53 (2), 214–222. <https://doi.org/10.1007/s10535-009-0042-y>.
- Blanusa, T., Fantozzi, F., Monaci, F., Bargagli, R., 2015. Leaf trapping and retention of particles by holm oak and other common tree species in Mediterranean urban environments. *Urban For. Urban Green.* 14 (4), 1095–1101. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2015.10.004>.
- Chaparro, M.A.E., Marié, D.C., Gogorza, C.S.G., Navas, A., Sinito, A.M., 2010. Magnetic studies and scanning electron microscopy – X-ray energy dispersive spectroscopy

- analyses of road sediments, soils and vehicle-derived emissions. *Stud. Geophys. Geod.* 54, 633–650.
- Chung, A., Brauer, M., del Carmen Avila-Casado, M., Fortoul, T.I., Wright, J.L., 2003. Chronic exposure to high levels of particulate air pollution and small airway remodeling. *Environ. Health Perspect.* 111, 5. <https://doi.org/10.1289/ehp.6042>.
- Cislaghi, C., Nimis, P., 1997. Lichens, air pollution and lung cancer. *Nature* 387, 463–464. <https://doi.org/10.1038/387463a0>.
- Comite, V., Pozo-Antonio, J.S., Cardell, C., Rivas, T., 2019. Metals distributions within black crusts sampled on the facade of an historical monument: The case study of the Cathedral of Monza (Milan, Italy). IMEKO TC4 International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, MetroArchaeo: 4 through 6 December. International Measurement Federation Secretariat (IMEKO), pp. 73–78.
- Contardo, T., Giordani, P., Paoli, L., Vannini, A., Loppi, S., 2018. May lichen biomonitoring of air pollution be used for environmental justice assessment? A case study from an area of N Italy with a municipal solid waste incinerator. *Environ. Forensic* 19 (4), 265–276. <https://doi.org/10.1080/15275922.2018.1519742>.
- Contardo, T., Vannini, A., Sharma, K., Giordani, P., Loppi, S., 2020. Disentangling sources of trace element air pollution in complex urban areas by lichen biomonitoring. A case study in Milan (Italy). *Chemosphere* 256, 127155.
- Conti, M.E., Cecchetti, G., 2001. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment—a review. *Environ. Pollut.* 114 (3), 471–492. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00224-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00224-4).
- Day, R., Fuller, M., Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence. *Phys. Earth Planet. Inter.* 13, 260–267. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(77\)90108-X](https://doi.org/10.1016/0031-9201(77)90108-X).
- Dietl, C., Reifenhauer, W., Peiel, L., 1997. Association of antimony with traffic – occurrence in airborne dust, deposition and accumulation in standardized grass cultures. *Sci. Total Environ.* 205, 235–244.
- Dunlop, D.J., 2002a. Theory and application of the day plot (MRS/MS versus HCR/HC) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J. Geophys. Res.*, 107. <https://doi.org/10.1029/2001JB000487>.
- Dunlop, D.J., 2002b. Theory and application of the day plot (MRS/MS versus HCR/HC) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. *J. Geophys. Res.*, 107. <https://doi.org/10.1029/2001JB000486>.
- Flanders, P.J., 1994. Collection, measurement, and analysis of airborne magnetic particulates from pollution in the environment. *J. Appl. Phys.* 75 (10), 5931–5936. <https://doi.org/10.1063/1.355518>.
- de la Fuente, D., Vega, J.M., Viejo, F., Diaz, I., Morcillo, M., 2013. Mapping air pollution effects on atmospheric degradation of cultural heritage. *J. Cult. Herit.* 14 (2), 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.05.002>.
- Fusaro, L., Marando, F., Sebastiani, A., Capotorti, G., Blasi, C., Copiz, R., Congedo, L., Munafò, M., Cianarella, L., Manes, F., 2017. Mapping and assessment of PM10 and O3 removal by woody vegetation at urban and regional level. *Remote Sens.* 9, 791. <https://doi.org/10.3390/rs9080791>.
- Fusaro, L., Salvatori, E., Winkler, A., Frezzini, M.A., De Santis, E., Sagnotti, L., Canepari, S., Manes, F., 2021. Urban trees for biomonitoring atmospheric particulate matter: an integrated approach combining plant functional traits, magnetic and chemical properties. *Ecol. Indic.* 126, <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107707>.
- Georgescu, V.M., Rochette, P., Ambrosi, J.P., Vandamme, D., Williamson, D., 1997. Relationship between heavy metals and magnetic properties in a large polluted catchment: the etang de berre (south of France). *Phys. Chem. Earth* 22 (1–2), 211–214. [https://doi.org/10.1016/S0079-1946\(97\)00105-5](https://doi.org/10.1016/S0079-1946(97)00105-5).
- Gonet, T., Maher, B.A., 2019. Airborne, vehicle-derived Fe-bearing nanoparticles in the urban environment—a review. *Environ. Sci. Technol.* 53, 9970–9991.
- Gonet, T., Maher, B.A., Kukutschová, J., 2021. Source apportionment of magnetite particles in roadside airborne particulate matter. *Sci. Total Environ.* 752, 141828. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141828>.
- Gonet, T., Maher, B.A., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., Vaculik, M., Kukutschová, J., 2021. Size-resolved, quantitative evaluation of the magnetic mineralogy of airborne brake-wear particulate emissions. *Environ. Pollut.* 288, 117808. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117808>.
- Grau-Bové, J., Stulić, M., 2013. Fine particulate matter in indoor cultural heritage: a literature review. *Heritage Science* 1 (1). <https://doi.org/10.1186/2050-7445-1-8>.
- Grossi, C.M., Brimblecombe, P., 2004. Aesthetics of simulated soiling patterns on architecture. *Environ. Sci. Technol.* 38 (14), 3971–3976. <https://doi.org/10.1021/es0353762>.
- Hackney, S., 1984. The distribution of gaseous air pollution within museums. *Stud. Conserv.* 29 (3), 105–116.
- Hammer, Ø., Harper, D.A.T., Ryan, P.D., 2001. PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontol. Electron.* 4, 9. http://palaeo-electronica.org/2001/1/past/issue1_01.htm.
- Hansard, R., Maher, B.A., Kinnersley, R.P., 2012. Rapid magnetic biomonitoring and differentiation of atmospheric particulate pollutants at the roadside and around two major industrial sites in the UK. *Environ. Sci. Technol.* 46, 4403–4410.
- Harrison, R.J., Feinberg, J.M., 2008. FORCinel: an improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 9.
- Hofman, J., Wuys, K., Wittenberghe, S.Van, Samson, R., 2014. On the temporal variation of leaf magnetic parameters: seasonal accumulation of leaf-deposited and leaf-encapsulated particles of a roadside tree crown. *Sci. Total Environ.* 493, 766–772. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.074>.
- Hofman, J., Staels, J., Cordell, R., Stroobants, C., Zilova, N., Hama, S.M.L., Wyche, K.P., Kos, G.P.A., Van Der Zee, S., Smallbone, K.L., et al., 2016. Ultrafine particles in four European urban environments: results from a new continuous long-term monitoring network. *Atmos. Environ.* 136, 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.127155>.
- Hofman, J., Maher, B.A., Muxworthy, A.R., Wuys, K., Castanheiro, A., Samson, R., 2017. Biomagnetic monitoring of atmospheric pollution: a review of magnetic signatures from biological sensors. *Environ. Sci. Technol.* 51, 6648–6664.
- Hunt, A., Jones, J., Oldfield, F., 1984. Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particulates of anthropogenic origin. *Sci. Total Environ.* 33, 129–139.
- Iijima, I., Sato, K., Yano, K., Tago, H., Kato, M., Kimura, H., Furuta, N., 2007. Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dust for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.* 41, 4908–4919.
- Kardel, F., Wuys, K., Maher, B.A., Samson, R., 2012. Intra-urban spatial variation of magnetic particles: monitoring via leaf saturation isothermal remanent magnetisation (SIRM). *Atmos. Environ.* 55, 111–120.
- Lambert, S., 2010. Italy and the history of preventive conservation. NovemberCeROArt. Conservation, Exposition, Restauration d'Objets d'Art (No. EGG 1). Association CeROArt asbl. <https://doi.org/10.4000/cearoart.1707>.
- Loppi, S., 2014. Lichens as sentinels for air pollution at remote alpine areas (Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (4), 2563–2571.
- Loppi, S., 2019. May the diversity of epiphytic lichens be used in environmental forensics? *Diversity* 11 (3), 36.
- Loppi, S., Paoli, L., 2015. Comparison of the trace element content in transplants of the lichen *Evernia prunastri* and in bulk atmospheric deposition: a case study from a low polluted environment (C Italy). *Biologia* 70 (4), 460–466.
- Loppi, S., Pirintoso, S.A., 2003. Epiphytic lichens as sentinels for heavy metal pollution at forest ecosystems (central Italy). *Environ. Pollut.* 121 (3), 327–332.
- Loppi, S., Ravera, S., Paoli, L., 2019. Coping with uncertainty in the assessment of atmospheric pollution with lichen transplants. *Environ. Forensic* 20 (3), 228–233.
- Maher, B.A., Moore, C., Matzka, J., 2008. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmos. Environ.* 42, 364–373.
- Manes, F., Marando, F., Capotorti, G., Blasi, C., Salvatori, E., Fusaro, L., Cianarella, L., Mircea, M., Marchetti, M., Chirici, C., Munafò, M., 2016. Regulating ecosystem services of forests in ten Italian metropolitan cities: air quality improvement by PM10 and O3 removal. *Ecol. Ind.* 67, 425–440. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.03.009>.
- Marrié D.C., Chaparro, M.A.E., Iruzzun, M.A., Lavornia, J.M., Marinelli, C., Cepeda, R., Böhnell, H.N., Castañeda Miranda, A.G., Sinito, A.M., 2016. Magnetic mapping of air pollution in Tandil city (Argentina) using the lichen *Parmotrema pilosum* as biomonitor. *Atmos. Pollut. Res.* 7, 513–520.
- Matzka, J., Maher, B.A., 1999. Magnetic biomonitoring of roadside tree leaves: identification of spatial and temporal variations in vehicle-derived particulates. *Atmos. Environ.* 33, 4565–4569.
- McIntosh, G., Gómez-Paccard, M., Osete, M.L., 2007. The magnetic properties of particles deposited on *Platanus x hispanica* leaves in Madrid, Spain, and their temporal and spatial variations. *Sci. Total Environ.* 382, 135–146.
- Moreno, E., Sagnotti, L., Dinarés-Turell, J., Winkler, A., Cascella, A., 2003. Biomonitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. *Atmos. Environ.* 37, 2967–2977.
- Muhammad, S., Wuys, K., Samson, R., 2019. Atmospheric net particle accumulation on 96 plant species with contrasting morphological and anatomical leaf characteristics in a common garden experiment. *Atmos. Environ.* 202, 328–344. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.015>.
- Muhammad, S., Wuys, K., Samson, R., 2020. Immobilized atmospheric particulate matter on leaves of 96 urban plant species. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (29), 36920–36938. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09246-6>.
- Mukherjee, A., Agrawal, M., 2018. Air pollutant levels are 12 times higher than guidelines in Varanasi, India. *Sources and transfer. Environmental Chemistry Letters* 16 (3), 1009–1016.
- Muxworthy, A.R., Matzka, J., Fernández Davila, A., Petersen, N., 2003. Magnetic signature of daily sampled urban atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 37 (29), 4163–4169. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00500-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00500-4).
- Paoli, L., Fačková, Z., Guttová, A., Maccelli, C., Kresaňová, K., Loppi, S., 2019. Evernia goes to school: bioaccumulation of heavy metals and photosynthetic performance in lichen transplants exposed indoors and outdoors in public and private environments. *Plants* 8 (5), 125.
- Paoli, L., Maccelli, C., Guarnieri, M., Vannini, A., Loppi, S., 2019. Lichens “travelling” in smokers’ cars are suitable biomonitors of indoor air quality. *Ecol. Indic.* 103, 576–580.
- Pike, C.R., Roberts, A.P., Verosub, K.L., 1999. Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves. *J. Appl. Phys.* 85, 6660–6667.
- Qian, J., Ferro, A.R., Fowler, K.R., 2008. Estimating the resuspension rate and residence time of indoor particles. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 58 (4), 502–516. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.58.4.502>.
- Roberts, A., Pike, C.R., Verosub, K.L., 2000. First-order reversal curve diagrams: a new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *J. Geophys. Res.* 105, 28461–28475.
- Roberts, A.P., Tauxe, L., Heslop, D., Zhao, X., Jiang, Z., 2018. A critical appraisal of the “day” diagram. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 123, 2618–2644. <https://doi.org/10.1002/2017JB015247>.
- Sabin, L.D., Lim, J.H., Stolzenbach, K.D., Schiff, K.C., 2006. Atmospheric dry deposition of trace metals in the coastal region of Los Angeles, California, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 25 (9), 2334–2341.
- Sagnotti, L., Taddeucci, J., Winkler, A., Cavallo, A., 2009. Compositional, morphological, and hysteresis characterization of magnetic airborne particulate matter in Rome, Italy. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 10 (8). <https://doi.org/10.1029/2009GC002563>.
- Sagnotti, L., Winkler, A., 2012. On the magnetic characterization and quantification of the superparamagnetic fraction of traffic-related urban airborne PM in Rome, Italy. *Atmos. Environ.* 59, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.058>.
- Salo, H., Paturi, P., Mäkinen, J., 2016. Moss bag (*Sphagnum papillosum*) magnetic and elemental properties for characterising seasonal and spatial variation in urban pollution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13, 1515–1524.

- Schneider, T., Musa Bandowe, B.A., Bigalke, M., Mestrot, A., Hampel, H., Mosquera, P.V., Fränkl, L., Wienhues, G., Vogel, H., Tylmann, W., Grosjean, M., 2021. 250-Year records of mercury and trace element deposition in two lakes from Cajas National Park, SW Ecuadorian Andes. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 28 (13), 16227–16243. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11437-0> Epub 2020 Dec 5.
- Shahin, U., Yi, S.M., Paode, R.D., Holsen, T.M., 2000. Long-term elemental dry deposition fluxes measured around Lake Michigan with an automated dry deposition sampler. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1887–1895.
- Sheikh, H.A., Maher, B.A., Karloukovski, V., Lampronti, G.I., Harrison, R.J., 2022. Biomagnetic characterization of air pollution particulates in Lahore, Pakistan. *Geochem. Geophys. Geosystems* 23, e2021GC010293. <https://doi.org/10.1029/2021GC010293>.
- Shelley, R.U., Roca-Martí, M., Castrillejo, M., Sanial, V., Masqué, P., Landing, W.M., Planquette, H., Sarthou, G., 2017. Quantification of trace element atmospheric deposition fluxes to the Atlantic Ocean (>40°N; GEOVIDE, GEOTRACES GA01) during spring 2014. *Deep. Res. I* (119), 34–49. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.11.010>.
- Szőnyi, M., Sagnotti, L., Hirt, A.M., 2008. A refined biomonitoring study of airborne particulate matter pollution in Rome, with magnetic measurements on quercus ilex tree leaves. *Geophys. J. Int.* 173, 127–141. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2008.03715.x>.
- Thompson, R., Oldfield, F., 1986. *Magnetic properties of natural materials*. Environmental Magnetism. Springer, Dordrecht, pp. 21–38.
- Uring, P., Chabas, A., Alfaro, S., Derbez, M., 2020. Assessment of indoor air quality for a better preventive conservation of some french museums and monuments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (34), 42850–42867. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10257-6>.
- Winkler, A., Contardo, T., Vannini, A., Sorbo, S., Basile, A., Loppi, S., 2020. Magnetic emissions from brake wear are the major source of airborne particulate matter bioaccumulated by lichens exposed in Milan (Italy). *Appl. Sci.* 10, 2073. <https://doi.org/10.3390/app10062073>.
- Winkler, A., Amoroso, A., Di Giosa, A., Marchegiani, G., 2021. The effect of Covid- lockdown on airborne particulate matter in Rome, Italy: a magnetic point of view. *Environmental Pollution* 291, 118191. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118191> ISSN 0269.
- Wolterbeek, H.T., Bode, P., 1995. Strategies in sampling and sample handling in the context of large-scale plant biomonitoring surveys of trace element air pollution. *Sci. Total Environ.* 176 (1–3), 33–43.

CHIARA ANSELMI^(a), MICHELA AZZARELLI^(b), MANUELA VAGNINI^(b),
ROBERTO ALBERTI^(c), TOMMASO FRIZZINI^(c), CLAUDIO SECCARONI^(d),
ANTONIO SGAMELLOTTI^{(e)(f)}

IL BLU EGIZIO NEL *TRIONFO DI GALATEA* DI RAFFAELLO

Il presente contributo si riferisce ai primi risultati ottenuti dalla campagna di analisi non invasive – ancora in corso – sul *Trionfo di Galatea*, affresco di Raffaello conservato a Roma, in Villa Farnesina, sede di rappresentanza dell'Accademia Nazionale dei Lincei. L'affresco, di dimensioni 295 × 225 cm e concordemente datato tra il 1511 e il 1512, si trova nella Loggia di Galatea che proprio da esso trae il nome.

Le analisi sull'opera sono iniziate nel 2020, anno dedicato al 500esimo anniversario della morte di Raffaello e sono parte di un progetto più ampio volto alla conoscenza dei materiali pittorici della Villa cominciando proprio dalle opere del maestro urbinate: la Loggia di Amore e Psiche e la Loggia di Galatea.

Sul *Trionfo di Galatea* sono state condotte analisi di tipo non-invasivo in modalità puntuale e di imaging utilizzando, per queste ultime, le tecnologie più avanzate attualmente disponibili. Tra queste vi è la fluorescenza a raggi X in modalità di scansione (MA-XRF), evoluzione ad immagine di una delle tecniche fondamentali per la conoscenza dei materiali artistici. La fluorescenza a raggi X (XRF) consente di conoscere gli elementi chimici presenti su una superficie e, nella versione per immagini, fornisce la localizzazione degli stessi sulla superficie analizzata, restituendo quindi una mappa della distribuzione elementare sull'area in esame.

^(a) Istituto di Ricerca sugli Ecosistemi Terrestri (CNR-IRET), Via G. Marconi, 2 – 05010 Porano (TR).

^(b) XGLab s.r.l., Bruker Nano Analytics, Via Conte Rosso, 23 – 20134 Milano.

^(c) Laboratorio di Diagnostica per i Beni Culturali, Piazza Campello, 2 – 06049 Spoleto (PG).

^(d) ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO, C.R. Casaccia, Roma.

^(e) Accademia Nazionale dei Lincei, Via della Lungara, 10 – 00165 Roma.

^(f) Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto, 8 – 06123 Perugia.



Fig. 1 – Dall’alto: il *Trionfo di Galatea*, area analizzata mediante MA-XRF; mappa MA-XRF con evidenziati gli elementi principali: rame (blu), ferro (verde), mercurio (rosso) e calcio (grigio).

È stata analizzata mediante MA-XRF la parte dell’affresco comprendente il gruppo centrale dei personaggi (Fig. 1): una porzione decisamente molto estesa per questo tipo di tecnica. È emerso che gli elementi principali che caratterizzano la superficie affrescata sono: rame, ferro, mercurio e calcio (Fig. 1). In particolare il rame risulta l’elemento più estesamente impiegato, distribuito nel cielo e nel mare ma anche in zone molto circoscritte come la sclera degli occhi.

Per identificare il pigmento a base di rame presente nel cielo e nel mare sono state effettuate misure di riflettanza nel visibile in vari punti di queste due aree. La riflettanza eseguita nell’area del cielo ha mostrato uno spettro estremamente simile allo standard del blu egizio (Fig. 2), uno dei più antichi

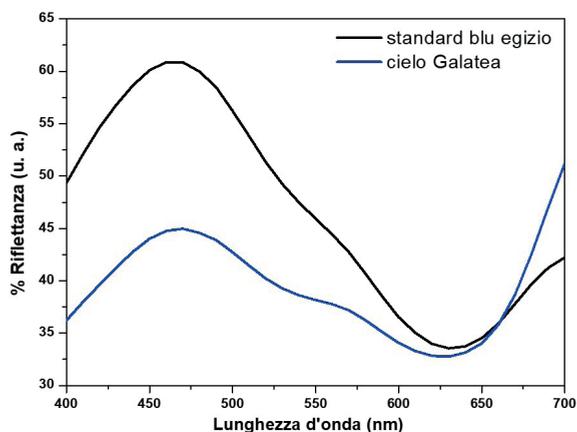


Fig. 2 – Confronto tra lo spettro di riflettanza nel visibile di uno standard di blu egizio e quello effettuato in un punto del cielo nel *Trionfo di Galatea*.

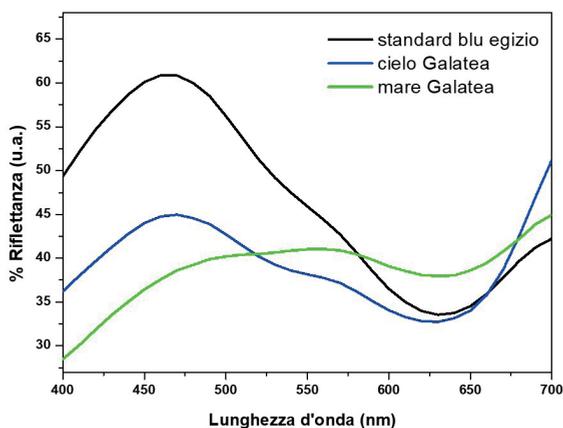


Fig. 3 – Confronto tra lo spettro di riflettanza nel visibile di uno standard di blu egizio e quelli effettuati in un punto del cielo e del mare nel *Trionfo di Galatea*.

pigmenti artificiali, se non il più antico in assoluto. Con la stessa tecnica sono stati analizzati anche alcuni punti nel mare, caratterizzato anch'esso dalla presenza di rame, come rivelato da XRF. Anche qui è emersa la presenza di blu egizio, probabilmente in miscela con un altro pigmento a base di rame o ferro essendo questi gli elementi che caratterizzano l'area (Fig. 3).

Il blu egizio, le cui prime tracce di impiego da parte del popolo che per primo lo ha prodotto e a cui deve il nome risalgono al 3000 a.C. (Ulrich 1987; Riederer 1997), era anche uno dei pigmenti principali della tavolozza degli antichi romani. Usato per millenni, il suo impiego si è protratto – seppure con discontinuità – fino all’alto medioevo (Gaetani *et al.*, 2004; Lluveras *et al.*, 2010) dopodiché le evidenze della sua produzione si perdono. Esso si ottiene mescolando rame, silicio, calcio in condizioni basiche e scaldandoli a circa 850 °C; è composto principalmente da cuprorivaite, un tetrasilicato di rame – rarissimo in natura (Pabst 1959) – in cui la configurazione dello ione Cu^{2+} conferisce al pigmento proprietà spettroscopiche del tutto peculiari.

Queste ultime si traducono in uno spettro di riflettanza nel visibile molto riconoscibile per le sue caratteristiche ben definite – indice della struttura cristallina del composto – e nelle proprietà di luminescenza che lo rendono di facile individuazione. Infatti quando il blu egizio è illuminato con luce visibile, emette una radiazione nel vicino infrarosso (910 nm) che può essere raccolta e visualizzata sia in modalità puntuale che per immagine (Accorsi *et al.*, 2009). Ciò consente non solo di rivelarlo ma anche di tracciarne la distribuzione su una superficie. L’intensità di luminescenza è così elevata che spesso se ne ravvisa l’utilizzo anche in aree che alla luce visibile appaiono prive di croma.

Per confermare l’uso di blu egizio nel cielo, laddove gli spettri di riflettanza ne suggerivano la presenza, è stata dapprima effettuata una misura di luminescenza puntuale il cui esito ne ha attestato inequivocabilmente l’impiego (Fig. 4). Lo stesso procedimento è stato seguito anche per il mare, ottenendo il medesimo risultato (Fig. 4). Poiché dall’analisi XRF il rame risultava presente anche negli occhi di Galatea, in particolare nella sclera che all’osservazione risulta essere bianca, è stata effettuata una misura anche in quest’area ottenendo un’emissione particolarmente intensa (Fig. 4).

Per ottenere dunque una mappatura completa della distribuzione del blu egizio sulla superficie dell’affresco è stata utilizzata la tecnica VIL (Visible-Induced Luminescence) nella sua variante cosiddetta RIL (Red-induced Luminescence) che usa, come sorgente irradiante, la porzione rossa dello spettro elettromagnetico proprio in corrispondenza del massimo assorbimento del blu egizio (Daveri *et al.*, 2016). Il risultato ottenuto è l’estesa presenza di blu egizio nel cielo e nel mare (Fig. 5); tutto il cielo è stato realizzato impiegando blu egizio, come si vede dalla VIL effettuata anche sulla porzione superiore dell’affresco (Fig. 6); esso è stato inoltre utilizzato anche per le parti interne delle ali dei putti volanti intorno a Galatea.

Oltre alle parti visibilmente blu e a quelle di altra croma che però lo contengono in miscela – come evidenziato dalle immagini RIL – è interessante notare come il blu egizio si ritrovi mescolato in tutte le parti bianche degli occhi di quelle figure il cui sguardo è rivolto – anche parzialmente –

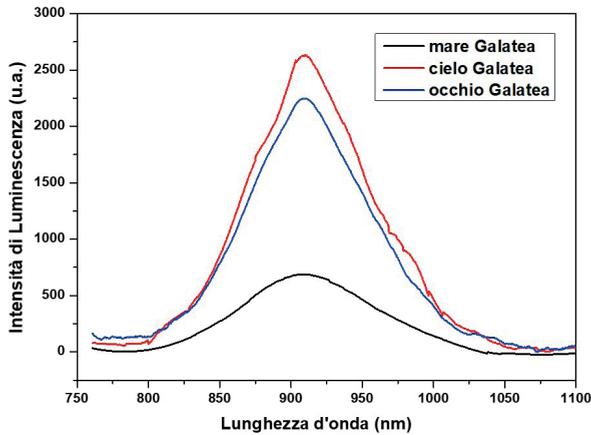


Fig. 4 – Spettri di luminescenza in modalità puntuale effettuati nel cielo, nel mare e negli occhi di Galatea.



Fig. 5 – Particolare dell'immagine RIL effettuata sul *Trionfo di Galatea*. La presenza di blu egizio è leggibile nelle aree bianche.

verso l'osservatore, e di cui dunque è visibile la sclera. In particolare – oltre agli occhi di Galatea – lo si ritrova anche in quelli del tritone buccinatore e del suo cavallo, posti alla sinistra dell'osservatore, così come in quelli della nereide trattenuta dal tritone sempre sulla sinistra; poi ancora nel tritone sulla destra – l'unico del gruppo con lo sguardo parzialmente visibile – ed in Palemone, il putto che trattiene i delfini nella parte inferiore dell'affresco.



Fig. 6 – Immagine RIL della parte superiore del cielo nel *Trionfo di Galatea*.

Tale procedura ha radici molto antiche: tracce di blu egizio nella sclera degli occhi sono state infatti trovate (Fig. 7) su una testa in marmo del 600 a.C. (Verri 2009) ed in seguito su statue e ritratti di epoca romana imperiale (Verri 2009; Verri *et al.*, 2010). Se è evidente che questa mappatura dell'impiego di blu egizio nella sclera degli occhi risulta ancora incompleta poiché dipendente dall'esecuzione sistematica di analisi VIL su reperti antichi, è altresì evidente che la scelta tecnica di Raffaello non è certo un'innovazione ma piuttosto una citazione, ponendosi in continuità con le tecniche impiegate nella statuaria e ritrattistica classica (Skovmøller *et al.*, 2016).



Fig. 7 – Confronto tra RIL sugli occhi di Galatea e su quelli di una testa marmorea risalente al 600 a.C. (tratto da: Verri 2009); si nota la presenza di blu egizio nella sclera di entrambi gli occhi.

Per quanto sorprendente risulti la presenza di blu egizio su un'opera rinascimentale, in quanto si tratta di una riapparizione dopo secoli di assenza, essa non è tuttavia un caso isolato.

Attualmente, infatti, sono noti altri tre casi di impiego del blu egizio nel XVI secolo. Si tratta di tre dipinti su tavola di due artisti ferraresi: Giovanni Battista Benvenuti, detto l'Ortolano, e Benvenuto Tisi, detto il Garofalo; nello specifico il blu egizio è stato individuato in un dipinto dell'Ortolano raffigurante Santa Margherita, databile al 1524 e conservato a Copenhagen nello Statens Museum for Kunst (Bredal-Jørgensen *et al.* 2011) ed in due dipinti del Garofalo: una *Adorazione dei Magi* datata agli anni '30 del 1500 e conservata nel Rijksmuseum di Amsterdam (DeVivo *et al.* 2019) e una *Sacra Famiglia* (1520-1535) conservata alla National Gallery di Londra (Spring *et al.* 2019).

Questi tre dipinti sono posteriori di almeno 10 anni al *Trionfo di Galatea* e circoscritti geograficamente all'area ferrarese. Ciò significa che il *Trionfo di Galatea* è, attualmente, il primo caso di utilizzo del blu egizio nel Rinascimento. Non sono noti – per ora – elementi che possano collegare l'operato e le scelte tecniche di Raffaello con quelle di Ortolano e Garofalo, né stabilirne una qualche consequenzialità. Di certo è nota l'influenza di Raffaello su entrambi questi pittori (Pattanaro 1995) e seppure la comunanza di un pigmento così obsoleto, nell'opera di tre artisti coevi, in un lasso di tempo relativamente breve, potrebbe far pensare ad un tentativo di emula-

zione del maestro urbinato da parte dei pittori ferraresi – i quali forse, ne furono così colpiti da mutuarne non solo lo stile ma anche i materiali pittorici – tuttavia non sono note fonti documentali che avvalorino questa ipotesi. Da notare un'altra differenza nel modo d'uso del blu egizio tra Raffaello ed i ferraresi: nel primo caso si tratta di un pigmento antico utilizzato per ritrarre un soggetto mitologico, e quindi anch'esso antico, con una tecnica – quella di mescolarlo al bianco degli occhi – anch'essa molto antica perché risalente alla statuaria di età imperiale romana; nei casi di Garofalo ed Ortolano il blu egizio è utilizzato per ritrarre soggetti a tema religioso, quindi in modo del tutto decontestualizzato rispetto a Raffaello da cui invece traspare la consapevolezza dell'uso di un materiale antico per un soggetto "antico" e la volontà di usarlo "all'antica" come dimostra la ricorrente presenza negli occhi dei personaggi.

BIBLIOGRAFIA

- J. BREDAL-JØRGENSEN, J. SANYOVA, V. RASK, M.L. SARGENT, R.H. THERKILDSEN, *Striking presence of Egyptian blue identified in a painting by Giovanni Battista Benvenuti from 1524*, «Analytical and Bioanalytical Chemistry» 401 (2011), pp. 1433-1439.
- A. DAVERI, M. VAGNINI, F. NUCERA, M. AZZARELLI, A. ROMANI, C. CLEMENTI, *Visible-induced luminescence imaging: A user-friendly method based on a system of interchangeable and tunable LED light sources*, «Microchemical Journal» 125 (2016), pp. 130-141.
- G.S. DE VIVO, A. VAN LOON, P. NOBLE, A. HIRAYAMA, Y. ABE, I. NAKAI, D. BULL, *An Unusual Pigment in 16th-century Ferrara: 'Egyptian Blue' in Garofalo's Adoration of the Magi and Ortolano's St Margaret*, in: A. Haack Christensen (ed.), *Trading paintings and painters' materials 1550-1800*, Londra 2019, pp. 136-148.
- M.C. GAETANI, U. SANTAMARIA, C. SECCARONI, *The Use of Egyptian Blue and Lapis Lazuli in the Middle Ages - The Wall Paintings of the San Saba Church in Rome*, «Studies in Conservation» 49, 1 (2004), pp. 13-22.
- A. LLUVERAS, A. TORRENTS, P. GIRÁLDEZ, M. VENDRELL-SAZ, *Evidence for the use of egyptian blue in an 11th century mural altarpiece by SEM-EDS, FTIR and SR-XRD (church of Sant Pere, Terrassa, Spain)*, «Archaeometry» 52, 2 (2010), pp. 308-319.
- A. PABST, *Structures of some tetragonal sheet silicates*, «Acta Crystallographica» 12 (1959), pp. 733-739.
- A. PATTANARO, *La maturità del Garofalo. Annotazioni ad un libro recente*, «Prospettiva» 79 (1995), pp. 39-53.
- J. RIEDERER, *Egyptian blue*, in: E.W. FitzHugh (ed.), *Artists' Pigments: a Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 3, Washington, National Gallery of Art, 1997, pp. 23-45.

- A. SKOVMOELLER, C. BRØNS, *Egyptian Blue. Modern myths, ancient realities*, «Journal of Roman Archaeology» 29 (2016), pp. 371-387.
- M. SPRING, R. BILLINGE, G. VERRI, *A Note on an Occurrence of Egyptian Blue in Garofalo's The Holy Family with Saints Elizabeth, Zacharias, John the Baptist (and Francis?)*, «National Gallery Technical Bulletin» 40 (2019), pp. 74-85.
- D. ULLRICH, *Egyptian blue and green frit: characterization, history and occurrence, synthesis*, «Pact: Journal of the European Study Group on Physical, Chemical, Biological and Mathematical Techniques Applied to Archaeology» 17, II.3.1 (1987), pp. 323-332.
- G. VERRI, *The spatially resolved characterisation of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging*, «Analytical and Bioanalytical Chemistry» 394 (4) (2009), pp. 1011-1021.
- G. VERRI, D. SAUNDERS, J. AMBERS, T. SWEEK, *Digital mapping of Egyptian blue: Conservation implications*, «Studies in Conservation» 55 (2010), pp. 220-224.

Article

Things Always Come in Three: Non-Invasive Investigations of Alexander and Roxane's Wedding Room in Villa Farnesina

Manuela Vagnini ^{1,*}, Chiara Anselmi ^{2,*} , Michela Azzarelli ¹ and Antonio Sgamellotti ^{3,4}

¹ Laboratorio di Diagnostica Per i Beni Culturali, Piazza Campello 2, 06049 Spoleto, Italy; m.azzarelli@diagnosticabeniculturali.it

² Istituto CNR-IRET, Via G. Marconi 2, 05010 Porano, Italy

³ Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università Degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy; sgamellotti.antonio@gmail.com

⁴ Accademia Nazionale dei Lincei, Via della Lungara 10/230, 00165 Rome, Italy

* Correspondence: m.vagnini@diagnosticabeniculturali.it (M.V.); chiara.anselmi@cnr.it (C.A.)

Abstract: Non-invasive optical spectroscopical analyses were conducted on the three main walls of Alexander and Roxane's Wedding Room in Villa Farnesina, Rome. The north and the east walls were frescoed by Sodoma in 1519. The decoration of the third wall was subsequent and neither the author nor the period is known. The north and east walls underwent various restorations, some even very invasive. For these reasons, the supposed remaining original parts of the two walls by Sodoma were studied and compared with the third one, aiming to obtain more information about its author and epoch. The results show the use of the same pigments for the three walls. In particular, the same yellow pigments including lead antimonate, the use of enamel blue with Bi impurities whose use is time-limited, and the use of a certain kind of purple hematite. The commonality in the pictorial technique also emerged, especially in the yellow parts, painted in the same way on each wall. This information, and documentary sources, reinforce the hypothesis that the third wall was decorated shortly after the death of Agostino Chigi by someone who was well-acquainted with the materials and techniques used by Sodoma for the other two walls.

Keywords: non-invasive investigations; portable/reflectance spectroscopy; portable Raman spectroscopy; lead antimonate; enamel blue; caput mortuum



Citation: Vagnini, M.; Anselmi, C.; Azzarelli, M.; Sgamellotti, A. Things Always Come in Three: Non-Invasive Investigations of Alexander and Roxane's Wedding Room in Villa Farnesina. *Heritage* **2021**, *4*, 2792–2809. <https://doi.org/10.3390/heritage4040157>

Academic Editors: Antonio Alvarez Fernandez-Balbuena and Daniel Vazquez-Molini

Received: 30 August 2021

Accepted: 25 September 2021

Published: 29 September 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Villa Farnesina, the Renaissance Roman villa built in 1506 by the Sienese banker Agostino Chigi, patron and close friend of Raphael, is currently the headquarters of the Accademia Nazionale dei Lincei, which is devoted to promoting and protecting its huge artistic heritage consisting in some of the most famous artworks of the Italian Renaissance Masters—Raphael included—which were summoned by Chigi for adorning his own private, suburban, relaxing place. Among the artists who left their sempiternal mark inside the residence was Giovanni Antonio Bazzi, better known as Sodoma (1477–1549), who frescoed the bridal suite of Agostino Chigi and his beloved Francesca Ordeaschi. The suite was decorated with scenes from the life of Alexander the Great, including his marriage with Roxane, in explicit reference to that of Chigi. Before the new restoration of the room began, some non-invasive analyses were carried out on the two walls painted by Sodoma and his workshop depicting the *Darius family before Alexander* on the east wall (Figure 1) and *Alexander meeting his new bride-to-be Roxane* on the north wall (Figure 2). A third wall, the west one, depicts the *Taming of Bucephalus* by an unknown author (Figure 3). It was frescoed later than the other two walls because it hosted the double bed of Agostino Chigi and Francesca Ordeaschi. After the death of both of them, in 1520, the wall was decorated, but it is still uncertain how much later this work was carried out and by whose hand. Taking advantage of an imminent restoration campaign involving the northern and eastern

walls, the non-invasive analyses were also extended to the *Taming of Bucephalus*, the west wall, which was never investigated before, aiming to collect information about its painting material to be compared with the other two walls of certain authorship in order to establish the epoch of this fresco. It is important to highlight that both the north and the east wall underwent many restorations, three of them documented. The first restoration dates back to 1870, when the Duke of Ripalta, shortly after buying the Villa in emphyteusis [1], had these murals restored, adopting as a programmatic choice to “entrust the restoration of the frescoes by Sodoma, not to an illustrious artist—who no doubt would have hardly resisted the desire to redo as much as possible but, on the contrary, to a modest painter—already elderly—whose action would be limited to the indispensable” [2]. The second one, carried out at the beginning of the 20th century, is documented by an inscription on one of the walls of the room: “Vito Mameli restored in May 1915” whose work remained a “thick dark mixture painted with glue”, which the Istituto Centrale del Restauro (ICR) was called to remedy in the 1970s, as can be seen from the technical report attached to the cost report no. 4 of 1 February 1974 signed by the restorer Paolo Mora, which provided for “consolidation, cleaning and restoration of the frescoes by Sodoma and other 16th century artists” and referred to the “implementation of the work plan prepared for the restoration of the entire pictorial decoration of the Villa” [3].



Figure 1. The *Darius family before Alexander* Fresco by Giovanni Antonio Bazzi, known as Sodoma, 1519. Alexander and Roxane’s wedding room, north wall. Villa Farnesina, Rome. Courtesy of Archivio Villa Farnesina.

For this reason, the non-invasive investigations of the east wall depicting the *Darius family before Alexander* and on the north one depicting *Alexander meeting his new bride-to-be Roxane* were limited to the supposed original parts and were compared with the results emerged from the third wall, the west one, showing the *Taming of Bucephalus* by an unknown artist, trying to chronologically locate such fresco, in order to establish whether it was coeval to the other two.

A set of non-invasive optical spectroscopic analyses, including Visible Reflectance (Vis-R) portable Raman and Reflectance Infrared Spectroscopy (MIR), have been used in a multi-technique approach, widely used and well-established in the last decade [4,5] for the individuation of painting materials by refining and unravelling the information

about chemical elements from X-Ray Fluorescence (XRF), making possible the comparison among the pigments of the three walls and even disclosing some peculiarities of the execution technique.



Figure 2. *Alexander meeting his new bride-to-be Roxane.* Fresco by Giovanni Antonio Bazzi, known as Sodoma, 1519. Alexander and Roxane’s wedding room, east wall. Villa Farnesina, Rome. Courtesy of Archivio Villa Farnesina.



Figure 3. *Taming of Bucephalus.* Unknown author and date. Alexander and Roxane’s wedding room, west wall. Villa Farnesina, Rome. Courtesy of Archivio Villa Farnesina.

2. Materials and Methods

2.1. X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)

The portable XRF instrument Tracer III-SD (Bruker AXS) consists of an X-ray tube equipped with a Rh target, and a Peltier cooled Si drift XFlash detector having a resolution of 130 eV FWHM at 5.9 keV. The source was operated at 40 kV and 0.030 mA, with a data acquisition time of 30 s. This instrumental setup allows for the analysis of elements with an atomic number (Z) greater than 10. The X-rays emitted by the tube are collimated on the analyzed surface with a spot diameter of 4 mm. The spectra, corrected for the efficiency of the detector, were expressed as counts per second (cps).

2.2. Portable Raman Spectrometer

The BRAVO spectrometer uses a new patented technology called SSETM (Sequentially Shifted Excitation, patent number US8570507B1) in order to mitigate fluorescence [6,7]. The laser is slightly wavelength-shifted during the acquisition three times, and three raw Raman spectra are recorded. A proper algorithm recognizes all the peaks that shift at different laser wavelengths as good Raman peaks, and other peaks, non-shifting, as fluorescence (or absorbance) peaks, removing them. Moreover, the BRAVO uses two different lasers (DuoLaserTM), ranging from 700 to 1100 nm, during the acquisition. The use of the second laser is not intended as in usual commercial handheld or portable Raman spectrometer as a tool to try to mitigate the fluorescence, but as a way to collect Raman spectra up to 3200 cm^{-1} and hence to access the CH stretching region also. The first laser is dedicated to the acquisition of the Raman spectra in the first range (called fingerprint region), and the second one in the second range (called CH region). The BRAVO acquired spectrum is finally a Raman spectrum free from fluorescence on a whole spectral range from 3200 to 300 cm^{-1} . The applied laser power is always less than 100 mW for both lasers. Obviously, using the two BRAVO lasers ranging from 700 to 1100 nm, the sensitivity to inorganic green and blue is very reduced compared to the use of a 532 nm laser. The spectral information from the enhanced spectral range are useful for identification, for example, of resins and waxes. The spectra were acquired with acquisition time ranging from 500 ms to 2 s and accumulation ranging from 5 to 100. For all the measurements, OPUSTM software (Version 7.7) has been used in order to select the appropriate acquisition parameters. We performed at least 4 acquisitions for each point.

2.3. Visible Reflectance

The visible reflectance measurements have been carried out by a portable spectrometer CM-700d produced by Konika Minolta. The spectrometer is equipped with an UV radiation filter Xenon lamp and a silicon photodiodes array detector. The analysis range is 400–700 nm with a slit of 10 nm. Illumination area: 8 mm^2 , Observer: 10, Illuminant: D65, measurement conditions: SCI (SCI/SCE, illumination/acquisition geometry), number of averaged acquisitions: 5. We performed at least 4 acquisitions for each point.

2.4. Reflection Infrared Spectroscopy

The portable infrared spectrophotometer ALPHA-R (Bruker Optik GmbH) is equipped with a Global IR source, a patented interferometer (RockSolidTM, insensitive to external vibrations and able to work in any spatial orientation), and a DLATGS room temperature detector. The working optical layout for reflection measurements is 22°/22° (specular optics), with about 15 mm of working distance. The infrared spectra have been acquired in the spectral range 7500–375 cm^{-1} with a spectral resolution of 4 cm^{-1} and 200 interferograms. The sampling area was 28 mm^2 . A background correction using a reference spectrum from a gold flat mirror was applied for representing the reflectance profile (R), expressed in the graphs as pseudo-absorbance, $\log(1/R)$.

3. Results

Non-invasive analyses were carried out on the supposed unrestored parts of the north and east walls of Alexander and Roxane's wedding room in Villa Farnesina, both attributed to the painter Giovanni Antonio Bazzi, called Sodoma, and his workshop. Further analyses were also carried out on the third wall, the west one, of an unknown period and author in order to compare the results. The Tables 1–3 show the colors investigated and the main results for each employed technique. Not every color of the frescoes has been analyzed because a large part of the walls underwent heavy restorations, whose traces are also still sometimes visible in the investigated areas. Therefore, we limited our investigation to those supposed unrestored parts whose colors are shared by each of the three walls. The XRF analysis indicates Fe and Co as the most abundant elements. Fe, which often characterizes most of the pigments used for the fresco technique because of their stability and coverage, is found in red, orange, yellow, and purple areas. Cobalt is present instead as the main constituent of blue areas, widely used in all the walls studied both alone and in a mixture with other pigments.

3.1. Red

In the red areas, the presence of Fe-based pigments prevails (Table 1). In the darker shades, Raman spectroscopy identified red ochre, with the addition of a few hematite (Figure 4a, right, line 2). The bright red of Dario's daughter's dress at the left edge of the east wall is characterized by Fe (XRF, Figure 4a, left, line 1), but Raman spectroscopy individuates only calcium carbonate with its band at 1085 cm^{-1} due to the symmetric stretching of C-O bonds [8], while hematite results instead in the dark red areas, such as the skirt of Alexander (Figure 4a, line 2). In Figure 4a, the characteristic Raman bands of hematite at 498 and 610 cm^{-1} are highlighted [9].

A similar mixture of generic Fe-based red with hematite can be found in the north wall on the red curtains of Roxane's canopy bed on the north wall and in the dress of the putto on the right edge (Table 2). The first derivative of the reflectance spectrum of the red curtains (Figure 4b, line 3) does not show differences with respect to the bright red ones of the east wall (Figure 4b, lines 1, 2, areas 1, 2), and in each analyzed point, the spectrum follows the trend of a generic iron oxide. It is worth noting that on the curtains (Figure 4b, area 3), traces of cinnabar were also found, confirmed by Raman spectroscopy [17] and by Hg from XRF. Since from the reflectance spectrum it is not possible to individuate the features of cinnabar, it is likely that it was used in a mixture and is not found enough on the surface so as to be revealed. The third wall shows again the use of Fe-based red and hematite in the skirt of the back-turned man running away behind Bucephalus (Table 3). The reflectance spectrum of this area (Figure 4b, line 4/area 4) is similar to those recorded on the other two walls.

Table 1. Main results of non-invasive investigation on the east wall—*The Darius family before Alexander* (Ip: Inflection point, Max: maximum, Min: minimum).

Wall	Colored Area	X-ray Fluorescence (XRF) Main Elements	Vis-Reflectance (Vis-R)	Raman	Medium Infrared (MIR)	Comments
<i>The Darius family before Alexander</i> (east wall)	Red	Ca, Fe, Sr, K (bright red)	Ip:580,640 nm	CaCO ₃ [8]		Generic Fe-based red from Vis-R [9]
	Yellow	Fe, Ca, K, Sr (dark red)	Ip:580,640 nm	Hematite [10]		Generic Fe-based red from Vis-R [9]
		Ca, Fe, Pb, Sr, Sb (bright yellow)	Ip:440,540,630 nm	Yellow ochre [11]		From Vis-R yellow ochre [12] + Naples yellow [12]
	Purple	Ca, Fe, Pb, Sr (dark yellow)	Ip:451,533,640 nm			Mostly Pb-yellow [12] +yellow ochre from Vis-R
		Ca, Fe, K, Sr	Ip:589,640,695 nm		CaCO ₃ [8], hematite [10]	Hematite-based purple, possible caput mortuum [15]
	Purple/greyish	Ca, Fe, Co, K, Si, As, Bi, Sr	Ip:589,640,690 nm		CaCO ₃ [8], hematite [10]	Hematite-based purple, possible caput mortuum [15]. Small is not visible in Vis-R
Blue	Ca, Co, Fe, Pb, As, K, Bi, Sr, Si	Max:468,561,622 nm; Min:530,590,650 nm; Ip:687 nm		CaCO ₃ [8]	Small [16]	
		Ca, Co, Fe, Pb, As, Ti, K, Bi, Si	Max:468,561,622 nm; Min:530,590,650 nm; Ip:687 nm			Small [16] and traces of restoration materials (Ti)

Table 2. Main results of non-invasive investigation on the north wall—*Alexander meeting his new bride-to-be Roxane* (Ip: Inflection point, Max: maximum, Min: minimum).

Wall	Colored Area	X-ray Fluorescence (XRF) Main Elements	Vis-Reflectance (Vis-R)	Raman	Medium Infrared (MIR)	Comments
<i>Alexander meeting his new bride-to-be Roxane</i> (north wall)	Red	Fe, Ca, K, S, Sr, Pb, Hg	Ip:580, 640 nm	Cinnabar [17]		Generic Fe-based red from Vis-R [9] Cinnabar from XRF and Raman, but not visible by Vis-R.
		Ca, Fe, Sr, K, S, Pb	Ip:583, 640 nm			Generic Fe-based red from Vis-R [9] Mixture of red and yellow ochre. Yellow ochre visible from Raman and Vis-R. Pb-yellow not to be excluded due to the infection at 510 nm from Vis-R [12]
	Orange	Fe, Ca, K, Sr, Pb	Ip:434,510,579,636 nm	CaCO ₃ [8] + yellow ochre [11]		Only yellow ochre from Vis-R Yellow ochre+Naples yellow from Vis-R Mostly Pb-yellow from Vis-R [12] Naples yellow+Pb-yellow +yellow ochre from Vis-R [12]
		Ca, Fe, K, Sr, Pb Fe, Ca, Pb, K, Sr, Sb Ca, Pb, Fe	Ip: 440, 544, 640 nm Ip: 436,541,631 nm Ip:450, 519,631 nm	Pb-antimonate [18,19]		Hematite-based purple, possible caput mortuum [15]
	Yellow	Pb, Sb, Fe (K)	Ip:443,508,546,640 nm	Pb-antimonate [18,19]		
		Fe, Ca, K, Sr, S	Ip:589,640,695 nm	Hematite [10]		
	Purple	Ca, Fe, K, Sr, S	Max:477 nm, Min:603 nm, Ip:683 nm	CaCO ₃ [8]		Lapislazuli from Vis-R [12] and traces of restoration materials
		Ca, Fe, Co, As, K, Sr, Sr, Bi	Max:480 nm, Min:595 nm, Ip:680 nm		CaCO ₃ [8], weak signal of lapislazuli [20], acrylic resin [14]	Lapislazuli and smalt [16] in different superimposed layers. From Vis-R only Lapislazuli [12]
	Blue	Ca, Fe, Co, As, K, Sr, Sr, Bi	Max:481 nm, Min:541,590,637 nm, Ip:680 nm			Lapislazuli [12] and smalt [16] mixed together: Vis-R spectrum has both the features of these pigments
		Ca, As, Co, Fe, K, Bi, Sr, Pb, Si	Max:470,574,623 nm, Min:524, 593,662 nm, Ip:685 nm			Smalt [16]
		Ca, Fe, As, Co, K, Sr, Bi	Max:478 nm, Min:576 nm, Ip:688 nm		Lapislazuli-like spectrum in Vis-R [12]; smalt visible only in first derivative of Vis-R	

Table 3. Main results of non-invasive investigation on the west wall—*The Taming of Bucephalus* (p: Inflection point, Max: maximum, Min: minimum).

Wall	Colored Area	X-ray Fluorescence (XRF) Main Elements	Vis-Reflectance (Vis-R)	Raman	Comments
<i>The Taming of Bucephalus</i> (west wall)	Red	Ca, Fe, K Sr Fe, Ca, Sr, K, S (dark red)	Ip:582,640 nm Ip:580,640 nm	CaCO ₃ [8] Hematite [10]	Generic Fe-based red from Vis-R [9] Generic Fe-based red from Vis-R [9] Mixture of red and yellow ochre; Pb-yellow not to be excluded due to the inflection at 510 nm [12]
	Orange	Fe, Ca, Sr, Pb, K	Ip:435.510,570,635 nm	CaCO ₃ [8]	Pb-yellow and few yellow ochre from Vis-R [12]; Naples yellow from XRF and Raman [12]
	Yellow	Pb, Fe, Sb (K)	Ip:450,521,627 nm	Pb-antimonate [18,19] Pb-antimonate [18,19]	Mostly Pb-yellow from Vis-R [12]
	Purple	Pb, Fe, Sb Fe, Ca, Sr, K	Ip:449,506,627 nm Ip:590,639,688 nm	CaCO ₃ [8], hematite	Hematite-based purple, possible caput mortuum [15]
	Blue	Ca, Co, Fe, Bi, As, K, Si, Pb	Max:440,549,608 nm; Min:500,580,637 nm; Ip:692 nm	CaCO ₃ [8]	Smalt [16]

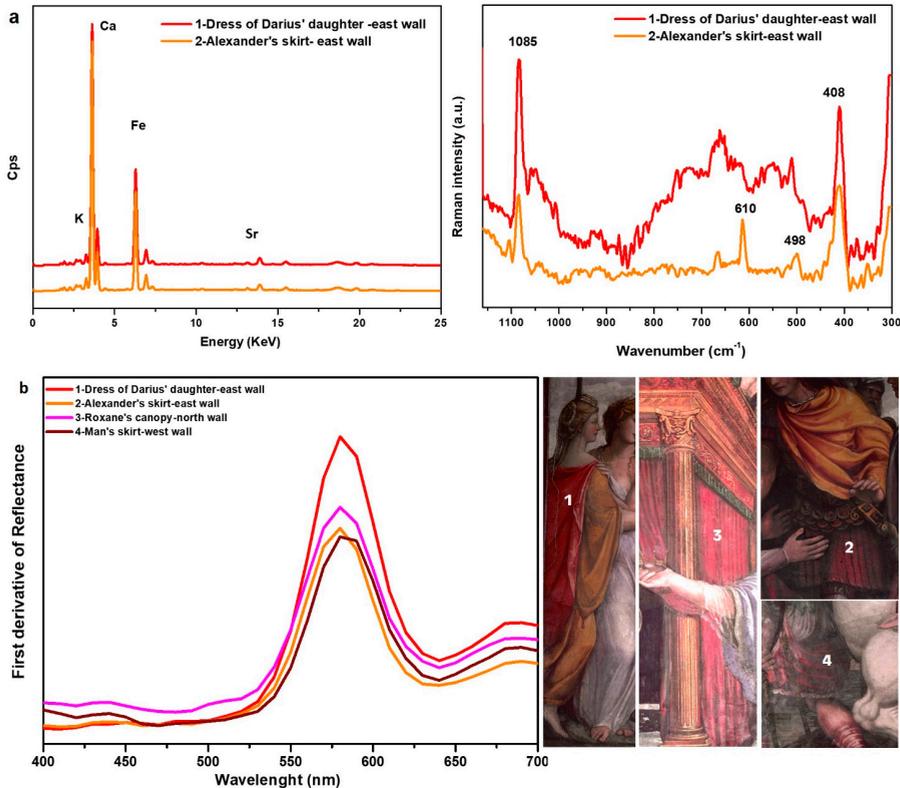


Figure 4. (a) From left to right: XRF and Raman spectra of points 1 and 2 on the east wall. (b) Comparison of the first derivative reflectance spectra measured on selected red areas (lines 1–4).

3.2. Purple

The composition of the purple areas by XRF is the same as the red ones on each of the three walls (see Tables 1–3). Raman spectroscopy instead individuates stronger hematite signals with respect to the red ones in all the purple zones, such as in the dress of Dario's wife on the east wall (Table 1).

The dress of Darius' wife Statira II appears as red/purplish (Figure 5, area 2) and has the same elemental composition as the red dress of Darius' daughter (Figure 5, area 1) depicted next to her (Table 1, bright red), but Raman spectroscopy indicates a strong presence of hematite only in the former (Table 1, dark red).

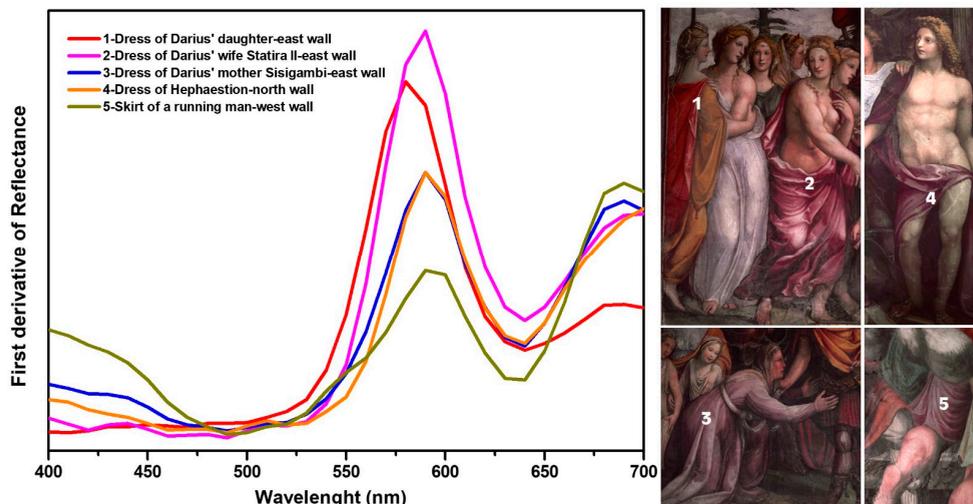


Figure 5. Comparison of first derivative reflectance spectra measured on selected red and purple areas (lines 1–5).

This difference of hue is hardly appreciated in the reflectance spectra but becomes clearer when considering their first derivatives. Indeed, for the dress of Darius' wife Statira II (Figure 5, line 2), there is a shift of the maximum of about 10 nm towards the red, and at the same time, the narrowing of the minimum to 640 nm and the consequent steep climb up to 700 nm with respect to the daughter's red dress (Figure 5, line 1). These features recur in the purple areas of each of the three walls, and more particularly, in the already discussed robe of Statira II on the east wall (Figure 5, line 2), of the half-naked Hephaestion on the north wall (Figure 5, line 4/area 4), and on the skirt of a running, back-turned figure on the third wall, the Taming of Bucephalus (Figure 5, line 5/area 5).

The purple/greyish dress of Darius' mother Sisigambi (Figure 5, area 3) consists of hematite and smalt according to a common technique concerning frescoes [15].

Smalt is indicated by XRF from the Co presence and its associated impurities, such as Bi and As. The presence of smalt is not identifiable in the reflectance spectrum, which follows exactly those of Co-free, hematite-based purples, so this area was probably painted with different superimposed layers, with purple hematite on the surface.

3.3. Yellow

The yellow areas are quite articulated, being a mixture of two or three different yellow pigments. Their composition is mostly of two types: one containing Fe and Pb, and the other Fe, Pb, and Sb. The simultaneous presence of Sb and Pb indicates the use of Pb-antimonate, also known as Naples yellow [21,22], and always coincides with lighter yellow hues. On the east wall, the use of Naples yellow is found on the lighter parts of the dress of Darius' daughter (Figure 6, area 1), where XRF indicates Fe, Pb, and Sb (Table 1). The first derivative of its reflectance spectrum is mostly that of yellow ochre (Figure 6, line 1), but a little broader, according to Naples yellow features [12]. In the yellow skirt of Hephaestion, XRF indicates Fe and Pb but no Sb. Since there is no evidence of lead white in this area, Pb is probably due to litharge, a lead monoxide, as can be inferred in the first derivative of the reflectance spectrum from the maximum at 530 nm [12], mixed with yellow ochre, which can be seen in its weakened maximum at 450 nm (Figure 6, line 2). An abundant use of litharge still accompanied by a background of yellow ochre, as suggested by Fe

presence, is even clearer in the landscape on the north wall (Figure 6, area 4), where XRF indicates only three main elements: Ca, Pb, and Fe (Table 2), and the reflectance shows, in its first derivative, mostly the spectrum of litharge but little modified by yellow ochre, recognizable for the maximum at 450 nm (Figure 6, line 4). The yellow dress of Roxane's maid on the left edge is characterized by Fe and Pb, and the first derivative of its reflectance spectrum essentially shows yellow ochre, so in this case, the source of Pb should be other than litharge (Figure 6, line 3/area 3). All three types of pigments, yellow ochre, litharge, and Naples yellow, can be found in Roxane's dress (Figure 6, area 5), where Naples yellow is used to paint lighter, cold tones. The main elements found from XRF, Fe, Pb, and Sb, suggest the presence of Naples yellow and yellow ochre, but from Vis-reflectance, litharge can also be individuated.

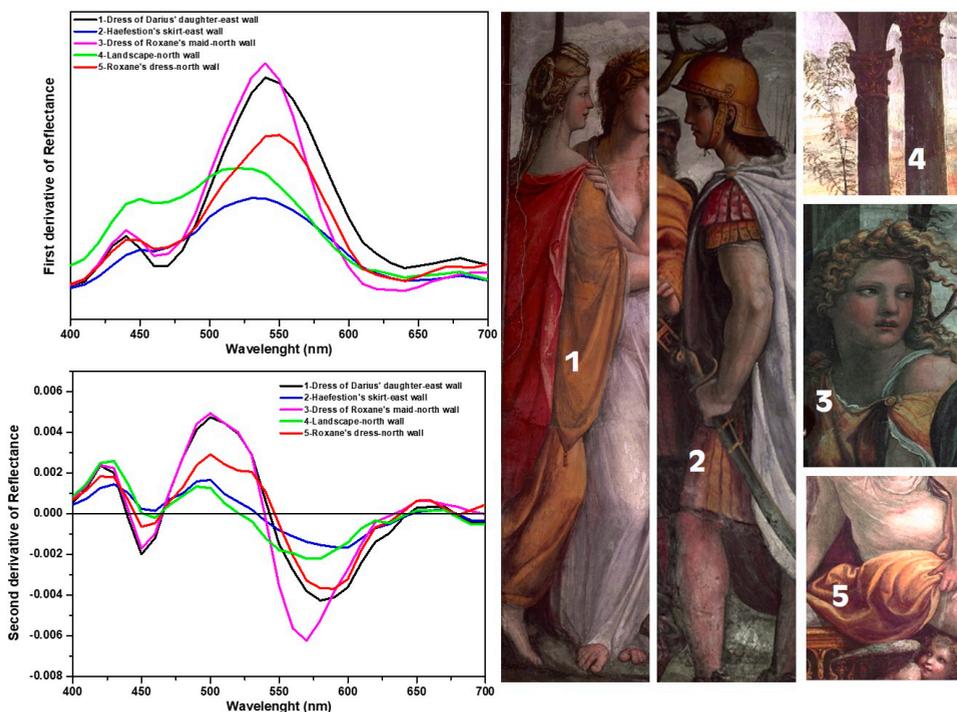


Figure 6. Comparison of first (top) and second (bottom) derivative reflectance spectra, recorded on selected yellow areas (lines 1–5).

Litharge's presence can be argued by the first derivative (Figure 6, line 5), where Roxane's dress shows the main features of both yellow ochre and Naples yellow: namely, the relative maximum at 445 nm and the broader shape of the main band, respectively. Nevertheless, a further growth at 509 nm (Figure 6, line 5) suggests the presence of litharge, otherwise impossible to establish on the basis of XRF data alone, due to the joint presence of Pb and Sb. Litharge features of Roxane's dress are more evident if the second derivatives are checked, in the maximum at 494 nm when compared with the landscape area, which was the one with the most evident presence of litharge (Figure 6, lines 4, 5). In fact, if we consider the second derivatives, the mixture of yellow ochre and Naples yellow (Figure 6,

line 1) does not account for the trend between 465 and 550 nm of Roxane's dress (Figure 6, line 5), which can be explained by the presence of litharge already seen in the landscape (Figure 6, line 4) with the two relative maximums at 494 and 529 nm, which also appear in this spectrum, facilitating the identification of litharge in a situation difficult to decipher due to the overlapping of common elements. Naples yellow is also easily individuated by its Raman features at 510 and 655 cm^{-1} [11,12], together with calcium carbonate [8] (Figure 7). The 655 cm^{-1} Raman band of Naples yellow is present when there is an excess of lead and it is specific to a non-stoichiometric Pb:Sb molar ratio [11].

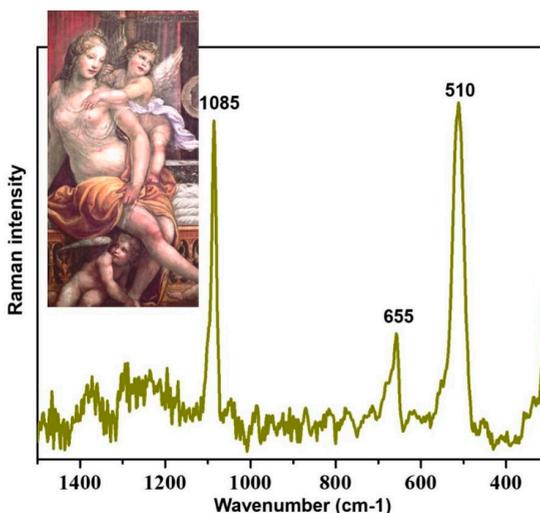


Figure 7. Raman spectrum of Roxane's yellow dress showing the presence of lead antimonate and calcium carbonate.

The presence of Naples yellow is also found on the third wall, as revealed by XRF and Raman spectroscopy (Table 3). However, in these areas, the first derivative of reflectance spectra almost exclusively shows the shape of litharge (Figure 8, lines 3, 4), as can be seen from Figure 8 by comparison with the reflectance spectrum on the landscape of the north wall (mostly litharge and yellow ochre, Figure 8, line 2) and with the dress of Roxane's maid, which in reflectance shows mostly yellow ochre (Figure 8, line 1). The striking presence of litharge allows for its otherwise difficult identification, due to the simultaneous presence of Pb and Sb.

3.4. Orange

In orange areas, the most evident and common feature of the three walls is the disappearance of Sb from the XRF analysis with respect to the corresponding yellow areas (Tables 2 and 3). In Alexander's mantle on the north wall, the use of red ochre added to the yellow ochre was identified. In addition, the presence of Pb was seen by XRF, and the first derivative of reflectance with the hinted maximum at 510 nm (Figure 9, line 1) also suggests, if compared with other litharge-based areas (Figure 9, lines 2, 4), its presence, which is not so strange due to its yellow/orange hue (Figure 9, area 1).

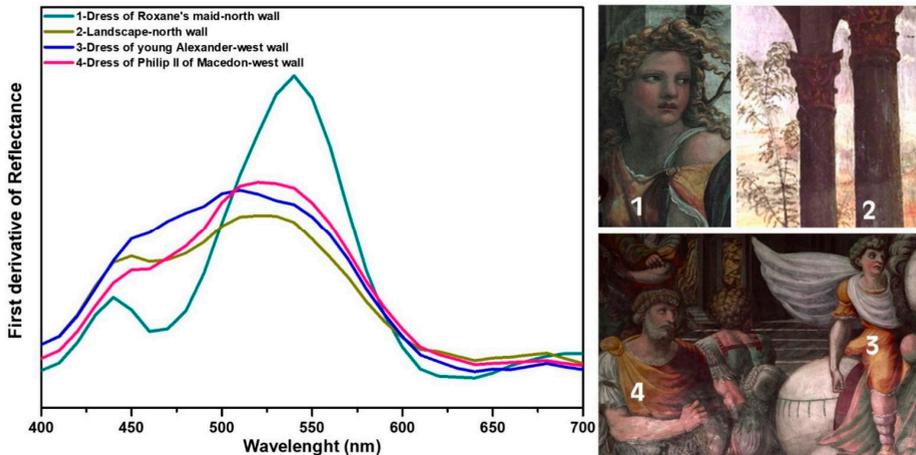


Figure 8. Comparison of first derivative reflectance spectra, recorded on selected yellow areas (lines 1–4).

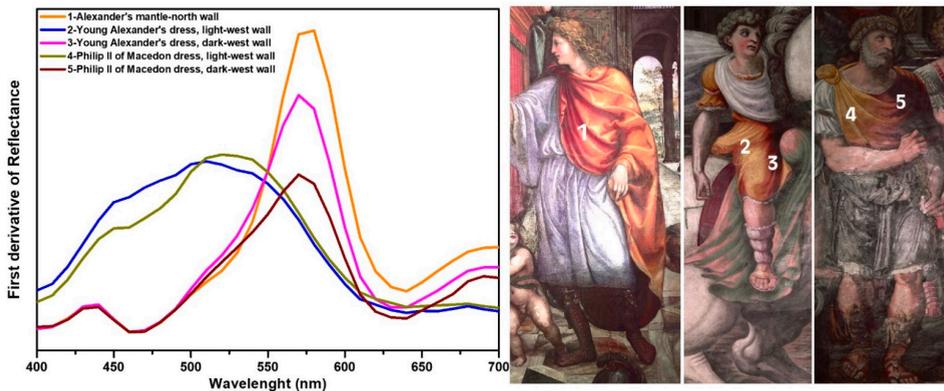


Figure 9. Comparison of first derivative reflectance spectra, recorded on selected orange and yellow areas (lines 1–5).

Additionally, on the third wall, the orange areas are characterized by mixtures of yellow and red ochre, with the presence of Pb seen from XRF (Table 3). The use of litharge is also perceivable in the orange hue of the dress of both young Alexander and his father Philip II of Macedon, when considering in the first derivative of their reflectance the weakened maximum at 510 nm compared to their yellow counterparts (Figure 9, lines 2, 3 and lines 4, 5).

3.5. Blue

The blue areas in each of the three walls studied are characterized by the presence of Co, which corresponds—in most cases—to the reflectance spectrum of smalt. Along with Co, associated impurities such as As and Bi are always found.

On the east wall, smalt is used to create the shades in the white robe of one of Darius' daughters (Figure 10, area 1) and in the white cloak of Hephaestion (Figure 10, area 2). It

is also found mixed with hematite to obtain the gray/purple hue of Sisigambi's dress, as already highlighted above (Figure 5, area 3). On the third wall, the use of smalt returns, as indicated by the presence of Co, Bi, and As, in the dark blue areas of Alexander's father's robe, Philip II of Macedon (Figure 10, area 4), and in the white garment of the young Alexander taming the horse Bucephalus (Figure 10, area 3). The first derivative of the reflectance spectra measured in the same points confirms its presence (Figure 10).

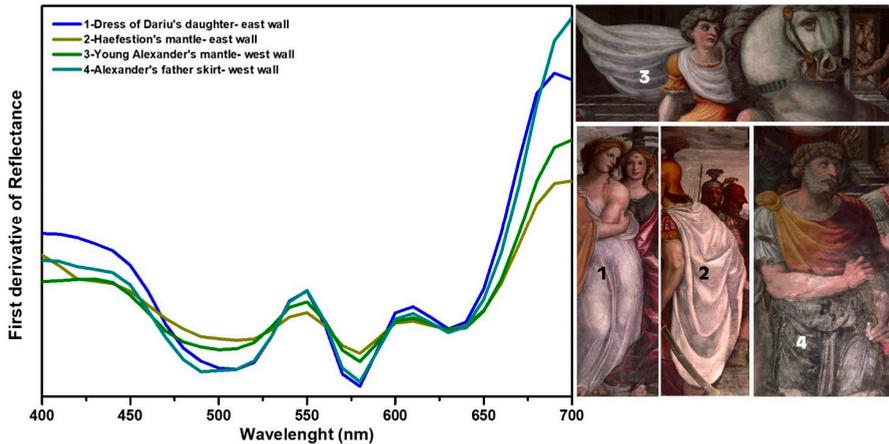


Figure 10. Comparison of first derivative reflectance spectra recorded on selected blue areas (lines 1–4).

On the north wall, two different blue pigments were individuated: smalt and lapis lazuli, with the latter univocally identified by infrared spectroscopy (Figure 11) thanks to its characteristic infrared band at 2340 cm^{-1} [20]. Both these pigments have been used to obtain different shades of blue in different ways, namely:

- (1) The use of lapis lazuli, only on the north wall, for the blue highlights on white draperies, such as on the white dress of the putto that helps Roxane to get ready (Figure 12, line 1).
- (2) The use of smalt. It is found as the only blue for highlighting the white dress of Hymenaeus (Figure 12, area 3): from XRF, the characterizing elements Co, Bi, and As emerged, and the reflectance spectrum corresponds to that of smalt (Figure 12, line 3). It is also found in those areas currently perceived as grey, such as in the helmet in the foreground, on the north wall. XRF indicates the presence of Co, Bi, and As, throughout the whole helmet.
- (3) The use of smalt and lapis lazuli in single superimposed layers, with lapis lazuli on the surface, distinguishable only with the joint use of XRF and reflectance spectroscopy, because the latter individuates only pigments on the surface. This is the case of the upper part of Alexander's dress, where the characteristic elements of the blue enamel emerged from the XRF, but its reflectance is almost entirely attributable to that of lapis lazuli, whose elements cannot be revealed by XRF (Figure 12, line 2).
- (4) The use of smalt and lapis lazuli mixed together, which is evident from the reflectance spectra of the points analyzed, where the characteristics of both pigments are found. This is the case of the lower part of Alexander's dress and that of the putto on the right, intent on playing with Alexander's shield (Figure 12, line 4).

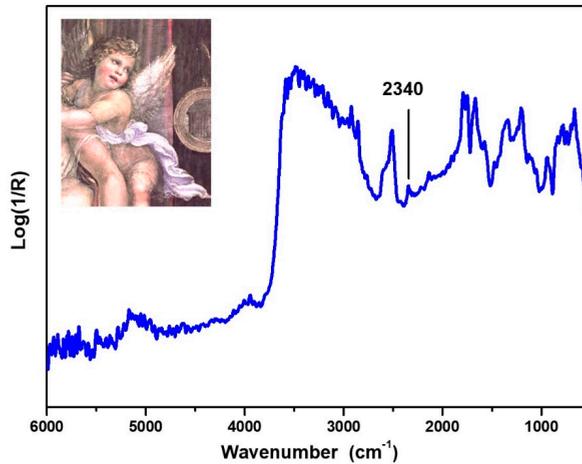


Figure 11. Infrared reflectance spectrum recorded on putto's dress, north wall. The lapis lazuli characteristic infrared band is evidenced in the spectrum.

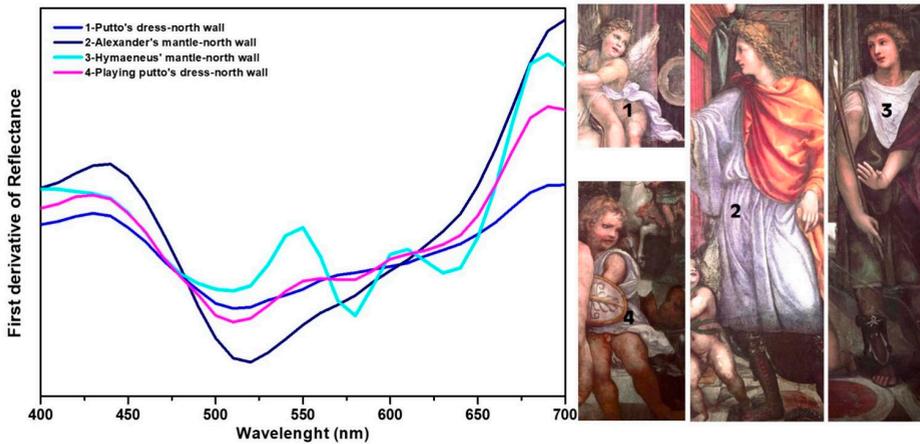


Figure 12. Comparison of first derivative spectra of visible reflectance spectra recorded on selected blue areas (lines 1–4).

Further lapis lazuli finishes would also seem by now lost or seriously compromised, as can be seen from the heavy repainting of some mantles, to restore the outlines that are no longer perceptible, including Alexander's dress, which presents elements attributable to restoration interventions such as Ti and Zn. Moreover, some gold finishes which were revealed by XRF only in the north wall also seem to be very compromised by restoration. They are present in the columns, in the mirror behind Roxane, and as labile traces in the sleeves' edge of Alexander's blue garment.

4. Discussion

Some common features emerged from the non-invasive analyses of the three walls, which are worthy of discussion. The presence of hematite, identified by Raman spectroscopy, seems to always coincide with a purplish hue. In fact, if we exclude the cases in which hematite is added to a Fe-based pigment to obtain a darker red tone, all the other areas rich in hematite are purple. No organic compound ascribable to a dye has been identified in these purple hues, which show the same composition and the same impurities as the red ones without hematite, and compared to these, show a definitely different shade. This chromatic diversity, with the elemental composition being the same and in the absence of organic dyes, suggests the use of hematite as a purple pigment in its own right, perhaps in the form of *caput mortuum* [15]. The use of this hematite-based purple pigment occurs in each of the three walls. The yellow areas show a very articulated composition. They are all characterized by the presence of yellow ochre to which other yellow pigments are added. First, Pb-antimonate, also known as Naples yellow, is easy to individuate from Sb and Pb by XRF. Furthermore, from the joint analysis of XRF and visible reflectance, a Pb-based yellow was also revealed, namely litharge, which would otherwise be impossible to identify by the elemental analysis alone when used together with Pb-antimonate. In fact, the contemporary presence of Pb and Sb from XRF may have distracted from considering other Pb-based yellows, but the Vis-reflectance revealed the spectral shape of litharge also in those areas where Pb-antimonate has been found. The presence of the Pb-antimonate or Naples yellow occurs in the yellow areas in the lighter hues, with a cold tone. Naples yellow is one of the synthetically produced pigments known and lost and rediscovered a number of times throughout history [21]. It comes from the glassmakers' tradition and its use as a pigment at the beginning of the XVI century was very early and unexpected [22]. It is worth noting that Naples yellow has already been individuated in Villa Farnesina, in the Loggia of Cupid and Psyche, both in the figurative part of the scenes and in the fruits of the vegetable festoons [23].

In Alexander and Roxane's Wedding Room, it is used in the walls painted by Sodoma to lighten the yellow tones, affording a lighter and cooler shade.

Additionally, on the third wall, the same three yellow pigments were used, but with an interesting difference. On the walls by Sodoma, the Naples yellow is always detectable by reflectance, and this means that it is on the surface, as a "final touch" in the lighter shades. On the third wall, Naples yellow is present in the yellow areas because it is individuated by XRF, but the reflectance does not always detect it, with litharge or yellow ochre prevailing instead.

Thus, even though we found the same yellow pigments for each of the three walls, it is important to highlight the diversity in the "final touch". Indeed, Sodoma used Naples yellow to refine the light hues, while the painter of the third wall, who used the same materials as Sodoma, indifferently mixed Naples yellow with yellow ochre and litharge, without preferring one particular pigment for finishing. Furthermore, the evidence that Sb disappears in the orange areas in both walls one and two, and in the third wall as well, indirectly confirms the precise choice by both Sodoma and the unknown painter to use Naples yellow only for light yellow shades.

Smalt, which is widely used in each of the three walls studied, has the characteristic of having, associated with the Co, some impurities of As and Bi. In particular, the latter allows the pigment to be placed within a specific processing method that obtained the blue of enamel from the bismuth slag, locating its extraction both geographically, as a German manufacture from the Erzgebirge, and chronologically as well, attesting to it within the XVI century [24,25]. This means that the decoration on the third wall is realistically ascribable within the 16th century. It must be remembered that the third wall was the one that housed the double bed of Agostino Chigi and Francesca Ordeaschi, who both died in 1520, *terminus post quem* from which to start the decoration of the third wall. Documentary sources attest the presence of Sodoma in Rome to settle and open a workshop in 1521 [25], and the same sources exclude any kind of pictorial production from Sodoma in the capital from that

date, apart from a few drawings [25]. This fact does not exclude that he may have passed on his knowledge to the students in the workshop, who could have worked inside Villa Farnesina, as their Master did. This information together with the scientific evidence of the painting material support the hypothesis that the third wall is probably coeval to the other two, and painted by someone who had attended Sodoma's workshop and had learned his painting techniques and his painting materials as well.

Finally, it must also be noted that for the north wall, i.e., that depicting Alexander meeting his new bride-to-be Roxane, some precious painting materials such as gold finishes and lapis lazuli were used, which do not appear on the other two walls. These unique features only present on the north wall tell us something about the relevance of this fresco, other than the authorship. In fact, Sodoma used very precious materials for decorating this wall, which he himself did not use for the east one. This must be ascribed to the painted subject of this wall—the marriage of Alexander and Roxane—which must be the most significant of the room and therefore deserving the most precious painting materials which were circulating at that time.

5. Conclusions

The results obtained show a substantial uniformity in the typology of the pigments used on the east, north, and west walls of Alexander and Roxane's Wedding Room in Villa Farnesina, Rome. Additionally, the execution technique relative to the mixtures of pigments used was found to be the same, in the rendering of yellows and their different shades from colder tones to golden ones, and in the blue hues on a white background. Although it is not known how much time passed between the execution of the two frescoes, it should be noted that the palette of the east and north walls is the same as the third wall, the west one. In particular, those pigments that in the two walls frescoed by Sodoma are a reason of interest because they were still uncommon or because they were available in a limited period of time, such as Naples yellow, caput mortuum, and smalt, are also found, used in the same way, in the third wall. Combining the spectroscopic evidence resulting from the non-invasive analyses of pigments with historical sources, we hypothesized that the decoration of the third wall, which represents the Taming of Bucephalus, was carried out shortly after 1520 and within the sixteenth century, as evidenced by the use of smalt containing Bi impurities. Moreover, the decoration of the third wall was likely accomplished by an artist who surely knew Sodoma's painting technique very well, as evidenced by the same materials used, and the same execution technique for painting particular areas. This work demonstrates how investigations on pictorial materials can reveal very useful details, much like documentary sources, in order to obtain—totally non-invasively—crucial information about some still uncertain artistic productions.

Author Contributions: Conceptualization, C.A. and M.V.; methodology, M.V., M.A. and C.A.; investigation, M.V., M.A., C.A. and A.S.; resources, A.S.; data curation, M.V. and C.A.; writing—original draft preparation, C.A. and M.V.; writing—review and editing, M.V., M.A., C.A. and A.S.; supervision, A.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Acknowledgments: Virginia Lapenta is gratefully acknowledged for her kind availability, the interesting case which she invited us to study, and the images supplied.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Lapenta, V. Il Duca di Ripalta (Salvador Bermúdez de Castro) in Villa Farnesina. In *La Saletta Pompeiana e l'Ottocento in Villa Farnesina*; Lapenta, V., Sgamellotti, A., Eds.; Bardi Edizioni: Rome, Italy, 2020.
2. Bigot, C. Raphaël et la Farnésine. In *Gazette des Beaux-Arts*; Paris, France, 1884, p. 10. Available online: <http://www.icr.beniculturali.it/pagina.cfm?usz=5&cuid=68&rid=93> (accessed on 15 July 2021).
3. Invernizzi, C.; Daveri, A.; Rovetta, T.; Vagnini, M.; Licchelli, M.; Cacciatori, F.; Malagodi, M. A multi-analytical non-invasive approach to violin materials: The case of Antonio Stradivari "Hellier" (1679). *Microchem. J.* **2016**, *124*, 743–750. [CrossRef]
4. Vagnini, M.; Gabrieli, F.; Daveri, A.; Sali, D. Handheld new technology Raman and portable FT-IR spectrometers as complementary tools for the in situ identification of organic materials in modern art. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *176*, 174–182. [CrossRef]
5. Cooper, J.B.; Abdelkader, M.; Wise, K.L. Sequentially Shifted Excitation Raman Spectroscopy: Novel Algorithm and Instrumentation for Fluorescence-Free Raman Spectroscopy in Spectral Space. *Appl. Spectrosc.* **2013**, *67*, 973–984. [CrossRef] [PubMed]
6. Cooper, J.B.; Marshall, S.; Jones, R.; Abdelkader, M.; Wise, K.L. Spatially compressed dual-wavelength excitation Raman spectrometer. *Appl. Opt.* **2014**, *53*, 3333–3340. [CrossRef] [PubMed]
7. DeCarlo, T.M. Characterizing coral skeleton mineralogy with Raman spectroscopy. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5325–5327. [CrossRef]
8. Oltrogge, D. The Use of VIS Spectroscopy in Non Destructive Paint Analysis Research Project Painting Techniques of Impressionism and Postimpressionism. Köln, 2008. Available online: www.museenkoeln.de/impressionismus (accessed on 15 July 2021).
9. Jubb, A.M.; Allen, H.C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. *Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2804–2812. [CrossRef]
10. Froment, F.; Tournié, A.; Colomban, P. Raman identification of natural red to yellow pigments: Ochre and iron-containing ores. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 560–568. [CrossRef]
11. Toffoletto, E. Analisi non Invasiva per la Caratterizzazione di Dipinti ad Olio su tela, Conservati nel Museo Ca' Rezzonico di Venezia. Master's Thesis, Università Ca' Foscari, Venezia, Italy, 2015.
12. Huang, Y.; Jiang, Z.; Schwieger, W. Vibrational Spectroscopic Studies of Layered Silicates. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1210–1217.
13. Manfredi, M.; Barberis, E.; Rava, A.; Robotti, E.; Gosetta, F.; Marengo, E. Portable diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) technique for the non-invasive identification of canvas ground: IR spectra reference collection. *Anal. Methods* **2015**, *7*, 2313–2322. [CrossRef]
14. Castagnotto, E.; Locardi, F.; Slimani, S.; Peddis, D.; Gaggero, L.; Ferretti, M. Characterization of the Caput Mortuum purple hematite pigment and synthesis of a modern analogue. *Dyes Pigment.* **2021**, *185*, 108881–108889. [CrossRef]
15. Poldi, G. L'individuazione del blu di smalto sano e decolorato in dipinti mediante ED-XRF e spettrometria in riflettanza, conference paper. In Proceedings of the ATIV Conference, Parma, Italy, 9–10 July 2009.
16. Moon, D.-H.; Lee, N.-R.; Lee, E.-W. Ancient Pigments in Afrasiab Murals: Characterization by XRD, SEM, and Raman Spectroscopy. *Minerals* **2021**, *11*, 939. [CrossRef]
17. Rosi, F.; Manuali, V.; Miliani, C.; Brunetti, B.G.; Sgamellotti, A.; Grygar, T.; Hradil, D. Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of Pb₂Sb₂O₇ doped with tin and zinc. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *40*, 107–111. [CrossRef]
18. Simsek, G.; Geckinli, A.E. An assessment study of tiles from Topkapı Palace Museum with energy-dispersive X-ray and Raman spectrometers. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 917–927. [CrossRef]
19. Smith, G.D.; Klinshaw, R.J. The presence of trapped carbon dioxide in lapis lazuli and its potential use in geo-sourcing natural ultramarine pigment. *J. Cult. Herit.* **2009**, *10*, 415–421. [CrossRef]
20. Roy, A. *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1993; Volume 1.
21. Seccaroni, C. *Giallorino. Storia dei Pigmenti Gialli di Natura Sintetica*; De Luca Editori d'arte: Rome, Italy, 2005.
22. Seccaroni, C.; Aresi, N.; Frizzi, T.; Anselmi, C.; Sgamellotti, A. Raphael's workshop at Villa Farnesina in Rome: The frescoed vault of Cupid and Psyche investigated by macro-X-ray fluorescence scanning. *Rend. Fis. Acc. Lincei* **2018**, *29*, 499–510. [CrossRef]
23. Haldi, J.-P.; Seccaroni, C. *Cobalto, Zaffera, Smalto Dall' Antichità al XVIII Secolo*; ENEA: Rome, Italy, 2016.
24. Colomban, P.; Kirmuzi, B.; Franci, G.S. Cobalt and Associated Impurities in Blue (and Green) Glass, Glaze and Enamel: Relationships between Raw Materials, Processing, Composition, Phases and International Trade. *Minerals* **2021**, *11*, 633. [CrossRef]
25. Bartalini, R. On the Room of Alexander and Roxane at the Farnesina and on the activity of Sodoma in Rome (with reference to Girolamo Genga and his relations with the Chigi family). *Prospettiva* **2014**, *153*, 39–78.



Imaging the antique: unexpected Egyptian blue in Raphael's *Galatea* by non-invasive mapping

Chiara Anselmi¹ · Manuela Vagnini² · Claudio Seccaroni³ · Michela Azzarelli² · Tommaso Frizzi⁴ · Roberto Alberti⁴ · Mallio Falcioni⁵ · Antonio Sgamellotti^{6,7}

Received: 9 September 2020 / Accepted: 18 September 2020 / Published online: 4 October 2020
© Accademia Nazionale dei Lincei 2020

Abstract

Unexpected finding of Egyptian blue emerged in Raphael's fresco *Triumph of Galatea* at Villa Farnesina, in Rome. This pigment is the oldest man-made blue, dating back to Egyptians who manufactured it first and whose occurrence was thought to be lost with Romans. Thanks to advanced imaging techniques it has been possible to non-invasively map its distribution throughout the frescoed surface and to obtain a non-invasive imaging stratigraphic analysis indicating whether pure painting layers, mixtures or overlapping occurred. Egyptian blue identification on Raphael's *Galatea* is so far the earliest of sixteenth century, and could be the first step towards its tracking in Renaissance, demonstrating that non-invasive techniques are a mandatory step not only for materials identification but also for understanding art history and its dynamics.

Keywords Raphael · Egyptian blue · Macro X-ray fluorescence (MAXRF) · Red-induced luminescence (RIL) · Non-invasive analyses · Villa Farnesina

1 Introduction

In 2020 the fifth centenary of Raphael's death is celebrated throughout the world. On this occasion the Accademia Nazionale dei Lincei, has planned a technical study of the *Triumph of Galatea* (Fig. 1, top row, left), the fresco painted by Raphael inside Villa Farnesina, the Lincei's representative headquarters in Rome. The aim was to characterize the painting technique and materials by means of the most advanced non-invasive imaging techniques, to have a thorough technical knowledge of this artwork in view of the exhibition "Raphael in Villa Farnesina: Galatea and Psyche". Surprisingly, during the investigations, the discovery of a pigment related to the technologies of the Antiquity occurred. This pigment is the oldest man-made blue known as 'Egyptian blue'. It was first manufactured by Egyptians and extensively used in Antiquity from 3000 B.C. until Roman period and since then, apart sporadic occurrences during high Middle Ages, no further traces of it were ever found, replaced by others easier- and ready-to-use blue pigments.¹

This contribution is a peer-reviewed version of a paper presented at the international meeting of the Non Destructive Techniques on Cultural Heritage (NDT-CH 2018) held October 12, 2018 in Buenos Aires (Argentina). I: Non-destructive techniques for cultural heritage

✉ Chiara Anselmi
chiara.anselmi@cnr.it

¹ CNR-IRET, Via G. Marconi 2, 05010 Porano, TR, Italy

² Laboratorio di Diagnostica per i beni Culturali, Piazza Campello 2, 06049 Spoleto, PG, Italy

³ ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO, C.R. Casaccia, Rome, Italy

⁴ XGLab S.R.L., Bruker Nano Analytics, Via Conte Rosso 23, 20134 Milan, Italy

⁵ Rome University of Fine Arts, Via Benaco, 2, 00199 Rome, Italy

⁶ Accademia Nazionale dei Lincei, Via della Lungara 10, 00165 Rome, Italy

⁷ Università Degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy

¹ C. Seccaroni, P. Moiola, Pigmenti a base di rame. Fonti storiche e analisi scientifiche. *O.P.D. Restauro*, 216–252, (1995).

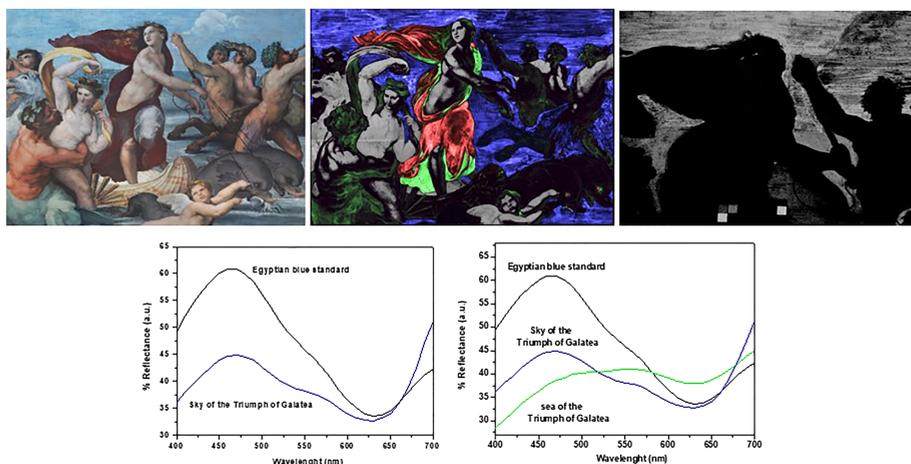


Fig. 1 Top row The *Triumph of Galatea*. Left: visible light image; centre: MA-XRF image with the main elements indicated in different colors, Cu (blue), Fe (green), Hg (red), Ca (grey); right: RIL image showing in the white areas the luminescence and distribution of Egyptian blue (a panel with Egyptian blue painted at different dilutions is included in the lower part of the image, as luminescence

standard for comparison). Bottom row, from left: visible reflectance spectra recorded on the sky (blue line) compared with Egyptian blue standard (black line) and comparison among the sky (blue line), sea (green line) and the standard Egyptian blue standard (black line) (color figure online)

2 Materials and methods

2.1 Visible reflectance

The visible reflectance measurements have been carried out by a portable spectrometer CM-700d produced by Konika Minolta. The spectrometer is equipped with an UV radiation filter Xenon lamp and a silicon photodiodes array detector. The analysis range is 400–700 nm with a slit of 10 nm.

2.2 Near infrared emission luminescence

Punctual luminescence measurements were collected by a portable prototype. As the excitation light source, a portable laser with emission centered at 637 nm was used and focused into a probe system. The signal emitted from the surface was collected by a high-sensitivity Avantes CCD spectrometer (200–1100 nm) through a fused silica fiber optic cable. Cut-on filters were used in front of the detector to eliminate the second-order excitation light. The spectral resolution is about 20 nm using a 600- μ m fiber optic diameter. This fiber allows a surface area of 2 mm² to be analyzed. A model based on the Kubelka–Munk theory of diffuse reflectance was applied to take into account of the fluorescence self-absorption and re-emission in solid state.

2.3 Macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning

MAXRF scanning measurements have been performed with the commercial CRONO device (XGlab-Bruker). The spectrometer is equipped with a 50 mm² Silicon Drift Detector (SDD) with energy resolution down to 130 eV at Mn-K α line and fast digital readout electronics able to process up to 1 Mcounts per seconds (output count rate) and single pixel/spectrum dwell time down to 10 ms. The exciting source is a high efficiency 50 kV X-ray tube with Rh anode coupled with three automatically software-selectable collimators between 0.5 mm and 2 mm and a set of 5 X-ray filters. The XRF head is mounted on motorized stages XYZ that allow up to 60 \times 45 cm² (XY) scanning area with speed up to 4.2 cm/s and 7.5 cm focusing axis (Z). The measurements have been performed at 1 cm distance, without any direct contact between the paintings and the instrument using the alignment system integrated in CRONO, made by a couple of lasers (axial and focal) and a micro-camera, able to observe a 2 \times 2 cm² area at 10X magnification. The scanner has been mounted on the available instrument trolley that enabled an accurate tilting of the motorized frame to align the scanner parallel to the painted wall and allowed a height coarse regulation of the measured area from 120 cm up to 220 cm from the floor.

Due to time constraints and necessity to acquire small details with good spatial resolution to discriminate small details on the wall painting a fast and high-resolution scanning acquisition mode has allowed to scan an area of $237 \times 195 \text{ mm}^2$ in about 40 min with the 0.5 mm collimator aperture and a pixel size of $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$. The maps have been performed with horizontal motor speed of 42 mm/s with on-the-fly acquisition time of 10 ms for each spectrum. The X-ray tube source was configured at maximum power settings with a voltage of 50 kV and current of 200 μA .

The false colour XRF elemental maps have been processed using both a fast region of interest (ROI) imaging tool performed in real time during the measurements in the instrument control software and spectra peaks deconvolution algorithms available off-line in the Esprit software platform from Bruker. Thus, the background contribution has been removed and a fitting for each set of lines (K , L) have been performed for the relevant elements. Different saturation factors and colour scales have been applied to highlight correlation with the visual image and elements distribution.

2.4 Visible imaging and red induced luminescence (RIL)

Radiation source Custom-made interchangeable and tunable LED light source system composed of two identical units of red LEDs (emission peak at 630 nm), green LEDs (emission peak at 517 nm) and blue LEDs (emission peak at 465 nm) which can be individually used as a chromatic source or simultaneously applied as a white light source. A manual switch allows us to select the specific excitation source by ensuring its spectral purity thus avoiding any wavelength mixing. The system also allows the power (white LEDs, irradiance (Irr) from 224 to 2330 lx; blue LEDs, irradiance from 110 to 1175 lx; green LEDs, irradiance from 87 to 918 lx; red LEDs = from 75 to 760 lx) and the wavelength of the excitation light to be selected. Each radiation source is $30 \times 14 \text{ cm}$, and mounted 360 LEDs thus ensuring, at a distance of about 50 cm from the analyzed surface, a homogenous illumination in a 1 m² area. The homogeneity of the illumination on the analyzed panels and works of art was checked by moving a radiometer along and very close to the whole irradiated surface.

Recording system Range 380–1100 nm. Digital images were collected by means of a camera body Mamiyaleaf IXR with a 80 mm lens, equipped with a digital back Leaf Credo 60 megapixel WS (Wide Spectrum) which allows luminescence signals from 380 to 1100 nm to be collected.

Reference standard Spectralon® non-luminescent gray scale target (99%, 50%, 25%, 12% reflectance in the UV–VIS–NIR range), manufactured by Labsphere, has been used.

3 Results and discussion

Non-invasive measurements throughout the surface of the *Triumph of Galatea*, involved both punctual and imaging techniques focused on the elemental as well as molecular characterization of the materials employed. A map of the elements distribution was obtained by means of macro-X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning, showing copper (Cu), iron (Fe) and mercury (Hg) as the main pigment components of the fresco surface, together with calcium (Ca) (Fig. 1, top row, centre). The wide distribution of Cu which emerged did not suffice to recognize the pigment/s responsible for this, since there are many Cu-based pigments showing blue hues¹. Simultaneous measurements of visible reflectance in punctual mode were then collected in the sky and the sea to fast individuate and distinguish which pigment/s did correspond to such elemental map. The spectrum of Egyptian blue appeared (Fig. 1, bottom row), thus qualifying this result as the most astonishing discovery ever imagined concerning an artist so thoroughly researched that no particular novelties about his palette was expected.

Egyptian blue is mainly composed by a calcium copper silicate, the cuprorivaite ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)². Since this pigment is characterized by luminescence properties,³ its distribution was firstly confirmed on selected areas by detecting its emission at 910 nm. Furthermore some years ago, it was demonstrated the possibility to visualize the emission of Egyptian blue over a surface by imaging technique⁴; a recently updated and improved imaging set-up described as Red-Induced Luminescence (RIL)⁵ was used to visualize the distribution of Egyptian blue onto the *Triumph of Galatea* detecting its use in the sky, the sea and even in the eyes of *Galatea* (Fig. 1, top row, right).

It should be also noted that the use of this pigment for *Galatea* is even more startling if compared with the blue used by Sebastiano del Piombo who in the *Poliphemus*, next to *Galatea*, employed lapis lazuli⁶ from Afghanistan as resulted

² A. Pabst, *Structures of some tetragonal sheet silicates*. Acta Cryst. **12**, 733–739 (1959).

³ G. Accorsi, G. Verri, M. Bolognesi, N. Armaroli, C. Clementi, C. Miliani, A. Romani, *The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue)*, Chem. Commun., **23**, 3392–3394, 2009.

⁴ G. Verri, D. Saunders, J. Ambers, T. Sweek, *Digital mapping of Egyptian blue: Conservation implications*, Studies in Conservation, **55**(sup2), 220–224, 2010.

⁵ A. Daveri, M. Vagnini, F. Nucera, M. Azzarelli, A. Romani, C. Clementi, *Visible-induced luminescence imaging: A user-friendly method based on a system of interchangeable and tunable LED light sources*, Microchemical Journal, **125**, 130–141, 2016.

⁶ C. Miliani, A. Daveri, B. Brunetti, A. Sgamellotti, *CO₂ entrapment in natural ultramarine blue*, Chemical Physics Letters, **466**(s 4–6), (2008), pp. 148–151.

by previous non-invasive analyses,⁷ a pigment which although costly, would nevertheless have been much easier to procure compared with the Egyptian blue which had to be produced *ex novo* with procedures and dosage that needed to be worked out.

A joint inspection of MA-XRF and RIL maps permitted to go even further by achieving a stratigraphy per images of the fresco understanding whether pure painting layer, mixtures or overlapping of different pigment layers occur, due to the different penetration extent of these two techniques, being XRF more pervasive than RIL, which reveals only superficial Egyptian blue both pure and in mixture. In doing so, several peculiarities about the choice of materials as well as the fresco execution technique were disclosed. For example, considering the triton near *Galatea* on the right side of the fresco, it is evident from the XRF Cu-map (Fig. 2, top right) how the brush strokes of the sky went by a long shot beneath his head, while RIL image shows that the Egyptian blue in background (Fig. 2, bottom right), used for the sky, was covered by another, more precise, layer of paint to outline the shape of the head which from MA-XRF resulted to be Fe-containing (Fig. 2, bottom left).

Galatea's gaze deserves also few words for the Egyptian blue used to make the eyes *azurage* like the ancients did as a consolidate practice⁴: the RIL image clearly shows the Egyptian blue emission all over the cornea and a comparison with MA-XRF map of Fe let to know the complementary use of Fe-based pigments to outline the periocular area (Fig. 3, right).

The sea is entirely painted with Cu-based pigments as emerged from XRF map (Fig. 4, top right), however, it is not made purely by Egyptian blue as revealed by the visible reflectance spectra (Fig. 1, bottom row). Indeed, RIL image of the sea shows an attenuated luminescence with respect to that of the sky, indicating that Egyptian blue was mixed with another Cu-based pigment. Another peculiarity in *Galatea's* palette is the use of cinnabar, revealed by XRF map of Hg and whose use in frescoes was strongly discouraged since Antiquity,⁸ because it turns into metacinnabar with a bluish-grey hue. However it represents one of the typical pigments of the ancients' palette. Comparing the distribution of Fe and Hg with the visible image (Fig. 4, bottom left and right), it can be noted that most of the Pompeian red of *Galatea's* drapery is made by Fe-based red pigments with a final glaze of cinnabar painted over. The unique area in which cinnabar is used *a fresco* is the one currently turned to grey as clearly showed by both XRF maps of Fe and Hg.

4 Conclusions

The resurgence of Egyptian blue many centuries after its production and use, was really astonishing because it is not a natural pigment and its practice requires the knowledge of the necessary



Fig. 2 Detail of triton's head. Top left: visible light image; top right: MA-XRF-map of Cu (Cu is indicated in white); bottom right: RIL image showing Egyptian blue distribution in white; bottom left: MA-XRF-map of Fe (Fe is indicated in white)

technologies to manufacture it. Furthermore, its widespread presence in large areas of this fresco seems to exclude an occasional use of materials remains from archaeological contexts which was also a well-established practice at that time to recreate the ancients' palette.

The use of Egyptian blue shows instead the precise intention of Raphael to paint a mythological subject—as that of *Galatea* nymph—using the materials of the Antique, in particular those of the ancient Roman painting, which were to be seen at the time in the remains of paintings, in the excavations as well as in the written testimonies of Pliny and Vitruvius with which Raphael was strongly engaged during his Roman stay. In particular Vitruvius wrote about this pigment, that he called *caeruleum*, in his treatise *De Architectura* including therein the recipe for its manufacture.⁹ Few other cases of Egyptian blue occurrence in sixteenth century are documented but they are all later than *Galatea*^{10,11 12} making thus

⁹ Marcus Vitruvius Pollio, *De Architectura*, VII, 11, 344–345, 1990.

¹⁰ J. Bredal-Jørgensen, J. Sanyova, V. Rask, M.L. Sargent, R.H. Therkildsen, *Striking presence of Egyptian blue identified in a painting by Giovanni Battista Benvenuto from 1524*, Analytical and Bio-analytical Chemistry, **401** n. 4, 1433–1439, 2011.

¹¹ M. Spring, R. Billinge, G. Verri, A Note on an Occurrence of Egyptian Blue in Garofalo's *The Holy Family with Saints Elizabeth, Zacharias, John the Baptist (and Francis?)*, National Gallery Technical Bulletin, **40**, 74–85, 2019.

¹² G.S. de Vivo, A. van Loon, P. Noble, A. Hirayama, Y. Abe, I. Nakai, D. Bull, *An Unusual Pigment in 16th-century Ferrara: 'Egyptian Blue' in Garofalo's Adoration of the Magi and Ortolano's St Margaret*, in A. Haack Christensen (ed.), *Trading paintings and painters' materials 1550–1800*, 136–148, London 2019.

⁷ M. Vagnini, C. Anselmi, A. Sgamellotti, unpublished results.

⁸ Marcus Vitruvius Pollio, *De Architectura*, VII, 8–9, 336–341, 1990.



Fig. 3 Detail of *Galatea's* head. Left: visible light image. Center: RIL image showing Egyptian blue distribution in white within the eyes. Right: MA-XRF-map of Fe used for both hair and periocular area (Fe is indicated in white)

Fig. 4 The *Triumph of Galatea*.

Top left: visible light image.
Top right: MA-XRF-map of Cu (Cu is indicated in white).
Bottom left: MA-XRF-map of Fe (Fe is indicated in white).
Bottom right: MA-XRF-map of Hg (Hg is indicated in white)



its identification on Raphael's artwork the earliest occurrence on a painting from Renaissance onwards.

Since Raphael's artworks, included wall paintings, have been thoroughly studied in the past without ever finding Egyptian blue, its presence in the *Triumph of Galatea* represents therefore an *unicum* within his production, suggesting an experiment by the Master himself to test and verify the recipes coming from the classical written antique sources that were on top of his interest at that time. The non-invasive approach used in this paper shows the huge potential of imaging techniques for diagnostic purposes which need yet to be, hopefully, further exploited, because of their twofold benefit of being on one side totally non-invasive and on the other to render a complete overview of

the investigated object. However, presently, punctual analyses remains still unavoidable and only a skillful integration of imaging and punctual techniques can lead to a great enhance of the diagnostic, comprehension and hermeneutic capability as well.

Acknowledgements Conservator Dr. Virginia Lapenta, and the Staff of Villa Farnesina in Rome, are gratefully acknowledged by the authors.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Detection and study of a palimpsest: macro-X-ray fluorescence scanning in the Loggia Room of Galatea

Roberto Alberti¹ · Chiara Anselmi² · Tommaso Frizzi¹ · Antonio Sgamellotti^{3,4} · Claudio Seccaroni⁵ 

Received: 11 January 2020 / Accepted: 7 February 2020 / Published online: 20 February 2020
© Accademia Nazionale dei Lincei 2020

Abstract

Within the frame of a collaboration among the Accademia Nazionale dei Lincei, XGLab-Bruker and ENEA, some of the Renaissance wall paintings decorating Villa Farnesina interiors have been investigated by macro-X-ray fluorescence (MAXRF). In this paper is presented and discussed a case study concerning some sketches discovered about 50 years ago during the detachment of painted curtains. Results have brought to light a palimpsest whose discussion calls into question the attribution proposed when it has been discovered.

Keywords Macro-X-ray fluorescence (MAXRF) · Wall paintings · Pigments · Palimpsest · Villa Farnesina

1 Introduction

As a part of an extensive project aiming to enhance Villa Farnesina and its artistic heritage, non-invasive spectroscopic analysis campaigns were started in 2016 to study the wall paintings by great Renaissance masters inside the Villa. To such purpose, the use of recent technologies allowed an effective integration and enlargement of the already existing

data collected during past restoration campaigns, revealing some aspects not yet known and clarifying others.

The campaigns started from the Loggia of Cupid and Psyche painted by Raphael's workshop and concerned mostly the vegetable festoons by Giovanni da Udine, which separate the scenes of the myth of Psyche showing a richness and botanical variety extraordinary for those times. Together with the infrared, Raman and visible reflectance spectroscopy, an XRF scanning tool was used to obtain the distribution map of the chemical elements on the paintings surface. Using such an instrumentation on the concave top adjacent to the ceiling of the Loggia is a significant and extreme case study¹ to explore the potential of this technique which requires, in the immediate vicinity of the measurement area, the flatness of the surface with respect to the instrument.

In light of the results that emerged in the Loggia of Cupid and Psyche and in anticipation to the celebrations for the fifth centenary of Raphael's death, it was considered interesting to conduct a study also on the materials of Raphael's *Triumph of Galatea*, a fresco preserved in the eponymous room. The whole figure of the protagonist nymph and the characters surrounding her, were investigated by means of macro-X-ray fluorescence (MAXRF) scanning and the investigations were also extended under the *Galatea* scene to an interesting *corpus* of drawings, made with different mediums and never studied from a technical point of view before.

✉ Claudio Seccaroni
claudio.seccaroni@enea.it

Roberto Alberti
Roberto.Alberti@bruker.com

Chiara Anselmi
chiara.anselmi@cnr.it

Tommaso Frizzi
Tommaso.Frizzi@bruker.com

Antonio Sgamellotti
sgamellotti.antonio@gmail.com

¹ XGLab s.r.l, Bruker Nano Analytics, Via Conte Rosso 23, 20134 Milan, Italy

² CNR-IRET, Via G. Marconi 2, 05010 Porano, TR, Italy

³ Accademia Nazionale dei Lincei, Via della Lungara, 10, 00165 Rome, Italy

⁴ Università di Perugia, via Elce di sotto 8, 06123 Perugia, Italy

⁵ ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO, C.R. Casaccia, Rome, Italy

¹ Seccaroni et al. (2018).



Fig. 1 MAXRF Crono system during the acquisition campaign on the drawings on the wall under Raphael's *Galatea* in Villa Farnesina, Rome

2 Materials and methods

MAXRF scanning measurements have been performed with the commercial CRONO device (XGlab-Bruker) (Fig. 1).² The spectrometer is equipped with a 50-mm² silicon drift detector (SDD) with energy resolution down to 130 eV at Mn–Ka line and fast digital readout electronics able to process up to 1 Mcount per second (output count rate) and single pixel/spectrum dwell time down to 10 ms. The exciting source is a high-efficiency 50-kV X-ray tube with Rh anode coupled with three automatically software-selectable collimators between 0.5 and 2 mm and a set of five X-ray filters. The XRF head is mounted on motorized stages XYZ that allow up to 60×45 cm² (XY) scanning area with speed up to 4.2 cm/s and 7.5 cm focusing axis (Z).

The measurements have been performed at 1 cm distance, without any direct contact between the paintings and the instrument using the alignment system integrated in CRONO, made by a couple of lasers (axial and focal) and a micro-camera, able to observe a 2×2 cm² area at 10× magnification.

The scanner has been mounted on the available instrument trolley that enabled an accurate tilting of the motorized frame to align the scanner parallel to the painted wall and allowed a height coarse regulation of the measured area from 120 cm up to 220 cm from the floor.

Due to time constraints and necessity to acquire small details with good spatial resolution to discriminate small details on the wall painting, a fast and high-resolution scanning acquisition mode has allowed to scan an area of 237×195 mm² in about 40 min with the 0.5-mm collimator aperture and a pixel size of 0.5×0.5 mm². The maps have been performed with horizontal motor speed of 42 mm/s with on-the-fly acquisition time of 10 ms for each spectrum. The X-ray tube source was configured at maximum power settings with a voltage of 50 kV and current of 200 μA.

The false colour XRF elemental maps have been processed using both a fast region of interested (ROI) imaging tool performed in real time during the measurements in the instrument control software and spectral peak deconvolution algorithms available off-line in the Esprit software platform from Bruker. Thus, the background contribution has been removed and a fitting for each set of lines (K, L) has been performed for the relevant elements. Different saturation factors and colour scales have been applied to highlight correlation with the visual image and element distribution.

3 The drawings and their discovery

The Istituto Centrale per il Restauro (ICR), now Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro (ISCR), during the second half of the twentieth century carried out or directed with continuity a long series of restorations in Villa Farnesina. In rare cases—due to the severe degradation caused by the deterioration of the wall structures and by the effects of the vibrations from the construction of the road axis near the Villa, along the Tiber bankside (Lungotevere) and to the growth of motorized traffic conveyed along this way—some frescoes were detached in the Room of Galatea as *extrema ratio*, closer to the road link, than the more urged from this point of view. The wall paintings that, for conservative reasons, underwent this drastic and irreversible treatment are the lower parts with *putti* on two spandrels of the ceiling painted by Baldassarre Peruzzi (in 1963) and, between these two spandrels, the *lunette* painted by Sebastiano del Piombo with *The fall of Phaeton* (in 1969), the painted curtains under Raphael's *Galatea* and Sebastiano's *Polyphemus* (in 1971–72).

Due to its importance, the conservative conditions of the *Triumph of Galatea* were documented during the times, so we know that the painting underwent an important restoration at the end of the seventeenth century. As for Raphael's frescoes in the Stanze Vaticane, for the ceiling of the Loggia

² Alberti et al. (2017).

of Cupid and Psyche, and for Carracci's Gallery in Palazzo Farnese, the painter Carlo Maratta carried out the restorations, after Giovan Francesco De Rossi re-anchored the plaster by means of iron pins (50 for the *Galatea*).³

With the exception of the two painted curtains (false drapes) with Ripalta coat of arms, object of a *strappo* (lit. tearing, i.e. the rip off of the only paint layers), all the other detached paintings were object of a *stacco* (i.e., the detachment of wall painting with render alone, comprehensive of some plaster).⁴

Unlike the other mentioned paintings, which date back to the Renaissance phase of the building, as it was inhabited by Agostino Chigi, the two painted curtains date back to the second half of nineteenth century, after Salvador Bermúdez de Castro, Duke of Ripalta, took possession of Villa Farnesina on 19 June 1861. The *strappo* of these two painted drapes was motivated as survey because it was thought that they had been painted on concrete instead of plaster, as instead it became clear during the detachment operations. The first to be detached was that one under the *Galatea*. Under this area, a series of drawings sketched with various techniques directly on plaster appeared (Figs. 2, 3, 4). The enthusiasm of the discovery suggested to carry out the same procedure also under the *Polyphemus* by Sebastiano del Piombo, in that small portion of wall between the marble frame of the door and the pilaster separating *Galatea* from *Polyphemus*. Also, in this case, the operation was successful, bringing to light other miscellaneous drawings. According to position, stylistic qualities and stratigraphic level, these drawings were attributed to Sebastiano del Piombo, Raphael's circle and other anonymous workers,⁵ respectively. However, these proposals did not gain a unanimous consensus and the critic debate did not arise perhaps due to the fact that they were not generally exposed, but covered from the reposition of the detached curtains. In any case, after almost half a century from their discovery, these drawings wait yet for a critic confirmation of the attributions or pondered alternative ascriptions and for a confirmation of the effective link between them and the paintings placed above on the wall.

How many other cases are known, in fact, beneath a fresco or a basement on which preparatory or workshop's



Fig. 2 Detail of the western wall of the Room of Galatea, with Sebastiano del Piombo's *Polyphemus* and Raphael's *Galatea*, and the painted curtains with Ripalta's coat of arms in the basement

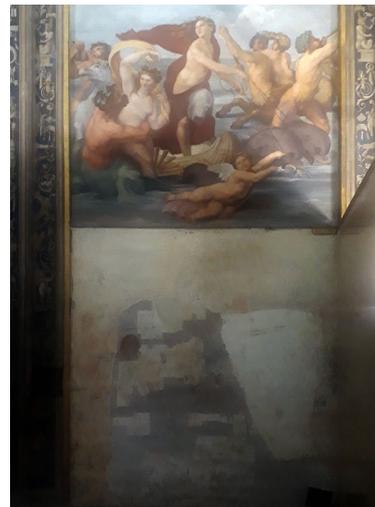


Fig. 3 Detail of the Room of Galatea, with the panel of the detached painted curtains partially open

³ G.P. BELLORI, *Della riparazione della Galleria del Caracci nel Palazzo Farnese e della loggia di Raffaello alla Lungara*, in *Descrizione delle immagini dipinte da Raffaello d'Urbino nelle camere del Palazzo Apostolico Vaticano*, Roma 1695, pp. 81-86, in particular p. 86. In A. MIGNOSI TANTILLO, *Restauri alla Farnesina*, 'Bollettino d'Arte', ser. V, LVII, 1 (1972), in particular p. 35, the number of the identified and removed pins was much smaller (32).

⁴ For *stacco* and *strappo* operations, see P. Mora, L. Mora, P. Philippot, *The conservation of wall paintings*, London, Butterworth Publishers, 1984.

⁵ MIGNOSI TANTILLO 1972.



Fig. 4 The drawings below the *Galatea*, discovered under the detached painted curtains

drawings have been sketched, in relation or not with the work above? Besides, this eventuality so remote would be found twice in the Room of Galatea, even in adjacent paintings, but by different hands. Certainly, similar cases have been reported on the back of some panel paintings, being the most famous and near-by-era examples those of Titian's *Pala Gozzi*⁶ and of Sebastiano del Piombo's *Pietà*,⁷ but purposes and contexts of use, in addition of course to the nature of supports, were totally different.

In any case, the drawings discovered at Villa Farnesina had to be covered with tapestries, leather or fabric, with an effect similar to that one pictorially reproduced in the heavy revision of the room layout ordered by the Duke of Ripalta, who also inserted his coats of arms in the ceiling, on the floor, and under the windows, in this latter case inside a wide fresco new decoration, reminiscent of the bases of Peruzzi's sprandels under the vault of this room.

⁶ Meijer (1981).

⁷ R. Pallucchini, *Sebastiano Viniciano*, Milano, 1944, pp. 48, 126, 180; G. Urbani, *Schede di restauro*, "Bollettino dell'Istituto centrale del restauro", 7/8 (1951), p. 55; C. Barbieri, *Studi di varie figure, retro della tavola della Pietà*, in C. Barbieri (a cura di), *Nocturno sublime. Sebastiano e Michelangelo nella Pietà di Viterbo*, catalogue of the exhibition (Viterbo, 30 May–25 July 2004), Roma, 2004, pp 153–159.



Fig. 5 Detail of the drawings, with the investigated head

Although it is implicit in the way in which the drawings were brought to light, as we can admire them today, their current images are the result of choices about what to uncover of different lime wash (*scialbatura*) layers and at what level to stop the operation. In fact, it has not been sufficiently considered that both under *Polyphemus* and under the *Galatea* as well we are in the presence of real palimpsests,⁸ with qualitatively very heterogeneous drawings, made by different hands, with different techniques and at different times, as explicitly attested by the levels of plaster/lime washes on which they were executed⁹ and the sample analyses we have carried out on these drawings clearly document this situation, underlining the great diagnostic potential of XRF mapping also for studying wall paintings.

⁸ The most famous "palimpsest wall" of the art history is located in Santa Maria Antiqua in Rome and was discovered on 5 August 1900 by Giacomo Boni. At least four layers of plaster painted between the sixth and eighth centuries overlap it.

⁹ "Un paziente lavoro di bisturi su quattro scialbature di intonaco sovrapposte ne ha rivelato ancora degli altri [disegni], uno dei quali eseguito ad affresco sull'intonaco ancora bagnato e rifinito a sanguigna" ("A patient work of scalpel on four overlapping plaster coatings has revealed still others [drawings], one of which executed in fresco on the plaster still wet and finished with red chalk"). MIGNOSI TANTILLO 1972, p 35.

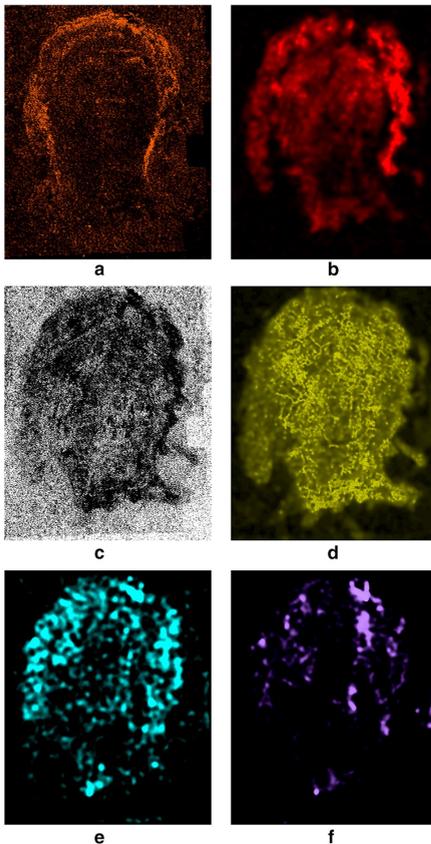


Fig. 6 Maps of distribution of iron (Fe, **a**), mercury (Hg, **b**), calcium (Ca, **c**), lead (Pb, **d**), copper (Cu, **e**), and zinc (Zn, **f**)

4 Results and discussion

As the scanning target, we chose a large head shortened from the bottom (Fig. 5), apparently created with a dry medium, visually interpretable as red chalk, which at the time of its discovery was attributed to Sebastiano del Piombo.¹⁰

The maps of all the elements having fluorescence lines in the available wide range of energies were closely examined,

but only a close number of them supplied an effective information (Fig. 6a–f).

The homogeneous distribution of argon (not shown here), whose presence has been related to the air interposed between the investigated area and the XRF system, confirms the good planarity of the surface.

The distribution map of iron (Fe) (Fig. 6a) is congruent with the hypothesis about the use of red chalk. The presence of mercury (Hg) (Fig. 6b) is instead attributable to the use of cinnabar, a pigment poorly compatible with mural painting, but which on the walls of Villa Farnesina has been repeatedly identified both in the Loggia¹¹ and on the *Galatea* itself, whose results will be the subject of a forthcoming paper. The comparison of these two maps (Fe and Hg) clearly shows the overlapping of two completely different heads. One looking upwards, which corresponds exactly to what can be seen by naked eye, the other frontal and slightly turned to the right with wavy and fairly flowing hair.

Calcium (Ca) distribution map (Fig. 6c) essentially repeats that of Hg in negative, due to the shield effect from the heavy elements—mostly Hg, indeed—to the constant contribution of calcium inside the underlying plaster. In fact, although Ca is a macro-constituent of the lime wash (*scialbatura*) layer that covers those containing cinnabar, it is also due—to a larger extent—to the bulk of the whole plaster.

Lead (Pb) presence (Fig. 6d) repeats the shape figure of Hg map, with apparently enlarged areas and some more details as a fluttering strip, probably related to a ribbon or a lock, at the bottom right.

Also copper (Cu) distribution (Fig. 6e) seems to repeat the shape of the head shown on the Hg map, even if the copper area does not seem to entirely cover the outer profile of the hair. So we are in presence of a mixture, having a purple colour instead of the bright red hue of cinnabar alone.

In any case, the poor stability on wall paintings of cinnabar, which was used for the underlying head, is of little importance from the point of view of the choice of pictorial materials, since this head, as the superimposed one, was executed as occasional and temporary sketch, as documented by its location—in correspondence with the basement certainly covered with furniture or decorative panels—and, moreover, below a lime wash (*scialbatura*).

Finally, the map of zinc (Zn) (Fig. 6f) shows the presence of retouching in a localized area, on a lack of the original layers.

The head discovered by the under-layered Hg distribution does not retain any typological or stylistic feature attributable to Sebastiano del Piombo and this is not congruent with the precedent hypotheses which referred the overlying head (that one linked to iron distribution) to this painter, assuming

¹⁰ *ibidem*.

¹¹ Seccaroni, Aresi, Frizzi, Anselmi, Sgamellotti 2018.

for all the drawings discovered on the wall a first phase referable mainly to this painter around 1512, a second phase by Raphael's assistants when they worked in the adjacent Loggia of Cupid and Psyche around 5 years later, and other successive one or two phases, all separated by lime washes.¹²

Now, the presence of an apparently Sebastianesque drawing into a level that is not the deepest one presupposes a previous phase and realizes how labile it is to carry out on a stylistic basis the attribution of fragments so disconnected and worn, if nothing else, by the ways in which they were brought to light and by the execution techniques with which they were made.

In the interpretation of the presence of all these drawings on the walls of the Room of Galatea, the problem, therefore, must be reset, as well as on the basis of common sense and knowledge we have regarding the pictorial practice inside the workshop and on the walls, also on the basis of the events of Villa Farnesina, in relation to its attendance by budding artists or affirmed ones.

Since the sixteenth century, immediately after the death of Agostino Chigi his first owner, the Loggia Room of Galatea and that of Psyche have welcomed numerous young or mature artists who systematically went there to copy (for study, as souvenir or simply for sell) the Raphaellesque compositions contained therein.¹³ Moreover, several times it has even tried to formalize the situation by trying to transfer the headquarters of the Académie de Peinture de France to Rome (later Académie de France) and for about a century, with alternate events between the mid-eighteenth century and that of the nineteenth century, Villa Farnesina hosted the Roman pensioner of the Naples Academy of Fine Arts, founded by Charles III of Bourbon, a family to which it had passed by inheritance along with Palazzo Farnese.

Therefore, nothing stands in the way that the drawings on the walls of the Loggia Room of Galatea could have been made by students and artists attending these rooms; indeed, the head drawn with red chalk would appear to be a portrait

made to a colleague while observing and studying a figure on the ceiling.

It has never been noticed before, but the drawings on the walls of the Loggia Room of Galatea have counterparts in those recently reported on the windows of the Carracci Gallery at Palazzo Farnese, whose presence was given due consideration on the occasion of the recent restoration.¹⁴ For over three centuries, Villa Farnesina and Palazzo Farnese have shared the same owners and the Carracci Gallery together with the Loggia di Psyche and the Sala di Room of Galatea have been real "artistic gyms".

Acknowledgements Dr. Virginia Lapenta, conservator of Villa Farnesina is gratefully acknowledged for boosting and making available the drawings investigation as well as for her support with fruitful discussions.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors of this manuscript declare to have no conflict of interests.

References

- Alberti R et al (2017) CRONO: a fast and reconfigurable macro X-ray fluorescence scanner for in situ investigations of polychrome surfaces. *X-Ray Spectrom* 46(5):297–302
- Meijer BW (1981) Titian sketches on canvas and panel. *Master drawings* 19:276–289
- Seccaroni C, Aresi N, Frizzi T, Anselmi C, Sgamellotti A (2018) Raphael's workshop at Villa Farnesina in Rome: the frescoed vault of Cupid and Psyche investigated by macro-X-ray fluorescence scanning. *Rend Fis Acc Lincei* 29:499–510. <https://doi.org/10.1007/s12210-018-0727-2> (ISSN: 2037-4631 (print version). ISSN: 1720-0776 (electronic version))

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

¹² MIGNOSI TANTILLO 1972, pp 36–37.

¹³ For the fortune of these paintings and their assiduous frequentation by artists, see C. Seccaroni, *Raffaello nella Villa Farnesina. Vicende conservative e fortuna*, Rome 2019.

¹⁴ These drawings will be the object of a specific paper on the announced monograph concerning the restoration of this capital masterpiece by Carracci.



Raphael's workshop at Villa Farnesina in Rome: the frescoed vault of Cupid and Psyche investigated by macro-X-ray fluorescence scanning

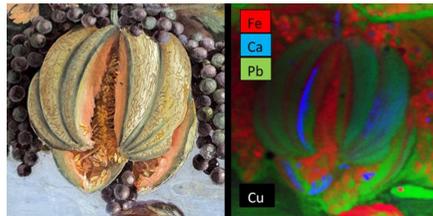
Claudio Seccaroni¹ · Nicola Aresi² · Tommaso Frizzi² · Chiara Anselmi³ · Antonio Sgamellotti⁴

Received: 14 May 2018 / Accepted: 2 July 2018 / Published online: 18 July 2018
© Accademia Nazionale dei Lincei 2018

Abstract

An acquisition campaign of macro-X-ray fluorescence scanning measurements on the vault of the Loggia of Cupid and Psyche, frescoed by Raphael and his workshop in the Villa Farnesina (Rome), supplied the occasion of testing the potentialities for such diagnostic tool/technique in studying wall paintings in situ. In this paper, the methodological approach is considered in depth, to highlight significant problematics deriving from nature of materials, painting technique and spatial peculiarities of this kind of artwork, as well as from the treatment and decoding of raw data. Data obtained through a single-spot XRF campaign, carried out during the past restorations of the Loggia, have been considered for comparisons.

Graphical abstract



Keywords MA-XRF · Mapping · Pigments · Fresco painting · Raphael · Villa Farnesina

1 Introduction

Disclosing the materials, which artworks are made of, is of great importance in understanding the artwork execution techniques, the modifications they underwent during their

life, and the effective entity of the past restorations, as well as in establishing the policy of conservation still needed. Plenty of analyses can be carried out on art materials, but those which can be performed non-invasively and with portable instruments are the most suitable, because they ensure the integrity of the artwork, by avoiding both sampling and risks related to transportation into a laboratory (Brunetti et al. 2016).

Among the portable non-invasive techniques, since the '70s X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) is one of the most used diagnostic tool in the study of paintings, because it permits researchers to identify the chemical elements within both inorganic and organic compounds, strongly

✉ Claudio Seccaroni
claudio.seccaroni@enea.it

¹ ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO, C.R. Casaccia, Rome, Italy

² XGlab srl, Bruker Nano Analytics, Milan, Italy

³ CNR-IBAF, Porano, Italy

⁴ Accademia Nazionale dei Lincei, Rome, Italy

contributing in disclosing the paint composition, mostly the pigments (Accademia dei Lincei 1976).

Until the '90s, XRF spectroscopy was mainly performed in single-spot mode providing, for each measured spot, a spectrum which contained information from both the painted surface and underlayers. Such operating modality, certainly useful, presented, however, some drawbacks due first to the limited number of spots usually acquired, which could not be representative of the whole investigated area, and second to the interferences which may arise from the solid matrix surrounding the examined material (Moioli and Seccaroni 2000; Seccaroni and Moioli 2002). Furthermore, the identification of the mere local elemental composition sometimes could be not satisfactory especially when information about the non-homogeneity of materials is required, to verify the presence of possible *pentimenti* and/or undocumented restorations. For these purposes, it is much more profitable to record the distribution map of elements throughout the investigated surface.

After the first pioneering experiences of XRF mapping carried out by the group of Schreiner et al. (1992), a wide resonance obtained in the international literature the macro-X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) of a painting by Van Gogh, recorded employing a synchrotron radiation as X-ray source (Dik et al. 2008). In this work and in others that followed (Alfeld et al. 2013b), the paintings had to be transported to a synchrotron facility, with the limitations imposed by the risks and costs of moving an artwork. To broaden the applicability of the technique, as well as the *parterre* of objects to be investigated, a mobile MA-XRF instrument able to work in situ was developed, yet with some limitations due to the dimensions of the scanned surface and to the time required to carrying out the measurements (Trentelman et al. 2010; Hocquet et al. 2008). The optimal requirements, for an MA-XRF scanner to work in situ within reasonable times, were taken into account by Alfeld et al. in building their prototype (Alfeld et al. 2011, 2013a), and since then, several refined versions were developed which allowed MA-XRF scanners to become commercially available (Alberti et al. 2017) and practically today of routinely use. In the last years, different kinds of artworks and materials were studied by means of this technique, often coupled with other non-invasive analyses, ranging from panel and canvas paintings to manuscripts, and from metallic artefacts to jewellery items (West et al. 2017).

In this paper, the in situ use of MA-XRF scanning is described on a frescoed vault of one of the most relevant Renaissance buildings in Rome, which allows us to highlight some unreleased features: first, the uncommon size and non-planar surface of the studied object, which requires a constant setup adjustment and consequently a tailor made system able to fit the vault geometry and second, the study in situ by MA-XRF scanning of a wall-painted surface

which, due to its peculiar composition and execution technique, poses interesting issues of both methodological and interpretative nature.

2 The Loggia of Cupid and Psyche

The Loggia of Cupid and Psyche in the Villa Farnesina is perhaps the most famous painted profane decoration of the Roman Renaissance. It was painted in 1518–19 for the rich Sienese banker Agostino Chigi, after an original project of Raphael, by the Raphael workshop associated painters Giulio Romano, Giovan Francesco Penni, Raffaellino del Colle, and Giovanni da Udine. For the main entrance of the building, Raphael designed an open gallery characterized by vegetal festoons that followed the architectural construction of the ambient. Within these botanical festoons, which harmonically marked the space of the vaults, were displayed the stories of Cupid and Psyche, as reported in Apuleius' *The Golden Ass*. Particularly, by Vasari on, critics have always assigned the execution of the vegetal festoons to Giovanni da Udine, while most of the figures to Giulio Romano, with some contributions by Giovan Francesco Penni and Raffaellino.

The conservation history of these celebrated mural paintings has been very troubled. They underwent a major restoration by the painter Carlo Maratti, at the end of the seventeenth century, but they continued to perish because of the Tiber proximity and the long periods of neglect to which was subjected the Villa. After a test on the spandrel of the *Three Graces* carried out in 1914, it was thought in 1930 to remove the real blue color of all the skies largely altered, by washing and scraping of the original (and of Maratti as well) azurite *a secco* layer, applied over the *a fresco* smalt layer (Annuario della Regia Accademia d'Italia 1929–30). Most recently, starting from 1984 until 2001, the Central Institute for Conservation (ICR, now ISCR, Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro) carried out an extended campaign of study and restoration of the Loggia, whose results were meticulously exposed in several publications, particularly in a dedicated volume printed at the end of the project (Varoli Piazza 2002).

During this latter period, a wide number of samples for cross sections were taken out, and an extensive non-invasive single-spot XRF campaign was executed all along the restorations. Such campaign provided relevant information for designing the present XRF mapping measurements and for comparing and discussing the final results. Concerning the materials, one of the most important achievements from the past technical studies was the discovery of the use of the Naples yellow pigment (lead antimonate) more than a century earlier than previously believed until then, and the use of other yellow pigments, unknown before, which are

intermediate between the Naples yellow and the lead and tin yellow, containing ternary oxides of lead, tin and antimony (Santamaria and Moiola 1998; Varoli Piazza et al. 1998).

3 Instrumentation

The MA-XRF campaign was carried out by employing the MA-XRF scanning CRONO by XGLab (Bruker Nano Analytics), characterized by a versatile setup which renders it suitable even for less comfortable arrangements, as scaffoldings (Alberti et al. 2017). CRONO XRF components are fully integrated into a compact ($300 \times 160 \times 150 \text{ mm}^3$) and light (3 kg) detection head mounted on a motorized XYZ stage. The X-rays are generated by a compact 10 kW Rh anode tube, with a maximum voltage and current of 50 kV and 200 μA . The X-ray detection module is characterized by the state-of-the-art performances. The module is readout by a digital pulse processor, developed by XGLab and characterized by excellent low noise and high count-rate performances. The Mn–K α energy resolution is < 130 eV for 100 kcps input rate using 1 s filtering peaking time. The system can reach a count rate up to 1 Mcps input rate), using 300 ns of peaking time, with a resolution of < 140 eV at Mn–K α . Peak-to-background ratio is typically greater than 15,000. The dimension of analysed area can be selected by means of software-selectable pin-hole collimators of 0.5, 1, and 2 mm diameter. The collimators are specifically designed to avoid significant spurious peaks in the spectra and a filter set (with four software-selectable filters) is integrated in the instrument detection head to improve the detection limit in special applications. The head is also equipped with two lasers (axial and focal) to help in setting the optimal working distance. The area under analysis can be monitored in real time by the operator, thanks to a microscope camera (with dimming illumination adjustment) and an external camera with a larger field of view.

The detection head is mounted on motorized stages that allow up to $450 \text{ per } 600 \text{ mm}^2$ scanning area and 75 mm focusing axis. The system operates in non-contact mode with about 10 mm of distance from the analysed surface (effective distance between the instrument head mechanics and the sample, in optimal focusing position).

The scanning of the examined surface can be performed with a maximum linear speed of 42 mm/s. On-the-fly spectra acquisitions with dwell time down to 10 ms allow the scanner to perform fast and high-spatial resolution measurements. The typical measurement time ranges from few tens of minutes up to few hours, depending on required spatial resolution, scanned area, and contrast in the XRF maps. For example, the full scan of the whole area that can be covered by a single run ($450 \times 600 \text{ mm}^2$), in typical working conditions, takes about 1 h with the 2 mm collimator, 50 ms

dwell time, and 40 mm/s scan speed, and about 9 h with the 0.5 mm collimator, 30 ms dwell time, and 17 mm/s scan speed. The scanner can be mounted on a light trolley (Fig. 1) that enables the tilting of the motorized frame between -90° and 110° with respect to the horizontal plane and height coarse regulation (from 120 cm up to 220 cm) of the measured area. The overall weight of CRONO (including trolley, motorized frame, and detection head) is about 60 kg; therefore, it can be transported completely assembled.

The motorized frame and the trolley can be easily dismounted for transportation or for customized setup. This is the case of archaeological sites, scaffoldings, or complex historical buildings, for which CRONO can be profitably turned into a portable single-spot XRF device by simply detaching the detection head from the motorized frame, whenever mapping is not necessary.

Nevertheless, when mapping is needed also in uncomfortable arrangements, the XYZ stage can be dismounted from the trolley and tuned, depending on the geometrical features of the surface, as for the vault of the Loggia of Cupid and Psyche, where a dedicated mechanical support was used, to allow a versatile positioning and alignment to be exploited. The system is completed by an advanced software interface for the complete instrument control, for data acquisition, for single spectrum analysis with automatic identification of the element peaks, peaks deconvolution for background and fitted net area calculation, multiple spectra visualization for direct comparison, and elemental concentration calculation with a standard-less iterative fundamental parameters mode.



Fig. 1 a CRONO in the trolley configuration and b various trolley orientations

Furthermore, the software implements several capabilities of elemental mapping analysis based on the region of interested method and many features of exporting raw and processed data in standard compressed HDF5 format (compatible with many software for XRF map data analysis) or preparing the final report documentation in different formats (including pdf files and images).

The maps of 13 different images of fruits and relative details were collected at the Loggia di Cupido and Psyche, resulting in a total effective measurement time of 7.8 h and a mapped area of 0.84 m². All the following presented maps were acquired with 2 mm pin-hole collimator and 50 ms spectra time, with a scan speed of 36 mm/s.

4 MA-XRF on frescoes: review of topological and structural peculiarities

As already briefly mentioned in last lines of the introduction, the approach to execute *in situ* XRF scanning on mural paintings requires specific attentions, compared with the more frequent and consolidated approach on works painted on different supports, such as panel, canvas, etc.

In particular, we report:

1. extreme conditions during the data acquisition, on scaffolding which often can even exceed 5 m height, but need to be stable and suitable enough for a proper vibration rejection, taking also into account the different orientation of the scanned surface (as in a vault);
2. the non-planar placement of the frescoed surface, due to the architectural structure (a vault, a dome, a spandrel, etc.);

3. the very heterogeneous composition of the plaster, containing a non-negligible presence of light elements which can generate interferences in the low-energy spectra regions.

Considering point (1), Fig. 2 shows CRONO system during the measurements on the Loggia frescoes. XGLab designed and produced a dedicated mechanical support for these extreme conditions. The motorized frame was held up by four independently adjustable in height threaded legs. This approach permitted an arbitrary scanner orientation, matching the vault shape in curvatures and orientations. To cope with the vibrations, specific anti-vibration feet were used for each leg.

Point (2) requires a constant adjustment of the instrumentation setting, to split the scanning in a number of units which approximate a planar surface. This adjustment must be careful and is not applicable in the case of small-scale local inhomogeneities, such as gilded or metal applications and bumps or cavities of the painted plaster. In any case, the splitting in basic and not-too-wide surface units does not always guarantee a strictly constant planarity, since variations of several millimeters in the distance between the painted surface and the system head were indeed experienced. Results considering this distance variation will be discussed in the next paragraph.

Point (3), finally, implies particular attention to be dedicated in the examination of the low-energy region of the spectra, taking into account any possibility of overlapping and interference between K, L, and M fluorescence lines, using deconvolution algorithms rightly tuned.

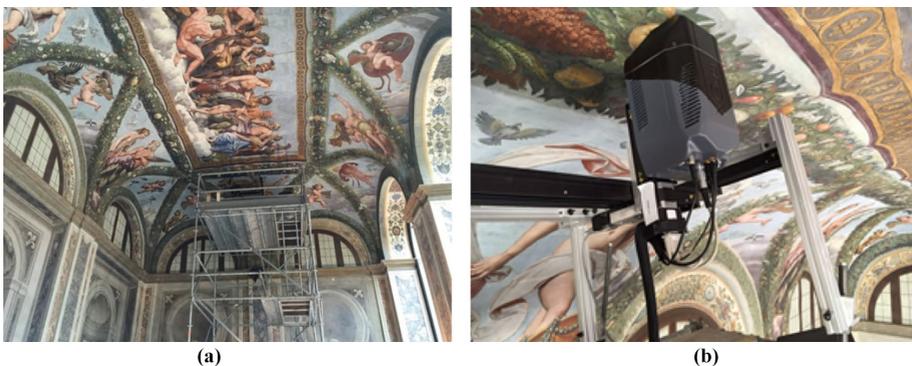


Fig. 2 a CRONO with dedicated mechanical setup on the scaffolding and b detection head scanning a detail of the vegetal festoon

5 Maps adjustment and normalization from minor distance variations

As well known, if an XRF acquisition is not performed inside a vacuum ambient, also the fluorescence line of argon is detected, element present in the air with a concentration around 1%. As the intensity of this fluorescence line depends on the thickness of the air interposed between the head of the XRF system and the examined point/surface, variations of the intensity of this line reflect possible inhomogeneities in the planarity of the scanned surface. In Figs. 3a and 4a, Ar- $K\alpha$ distribution maps are presented for two investigated areas, where the effect of the vault curvature was more evident. To eliminate or minimize the effect of the measurement distance variation, we examined the possibility to normalize XRF spectra using the intensities of Ar- $K\alpha$. Figures 3, 4 compare the distribution of some representative elements (Ar, Sr, and Fe) of the two selected areas, before and after the computation. It is possible to observe that the elemental distribution is not significantly affected by this normalization (except obviously for the Ar), persuading us not to use this approach for the data presented in the following.

6 Map analysis: the importance of spectra processing

For those elements whose concentration is not high enough, the signal could often be very low and covered by background noise; in addition, interferences can be present depending on more intense fluorescence lines having energies falling in the range of the same spectral band. These latter could generate, within the maps, a sort of “mirage image”, because the weak presence of an element could be enhanced, indicating its presence even where it is absent.

For example, within the Loggia frescoes, this phenomenon occurs for mercury (Hg). Figure 5a shows the picture of a sorghum with the sum spectrum related to area 3 (the cob, whose paint does not contain Hg), and to areas 1 and 2 (where Hg is present) in Fig. 5b. The spectra are normalized with the Rh Compton peak. In Fig. 5c, Hg is mapped using the region of interest for Hg- $L\alpha$ and shows, like a watermark, the silhouette of the whole cob, while in Fig. 5d (based on net counts), the presence of Hg is only confined to two specific spots, not belonging to the sorghum.

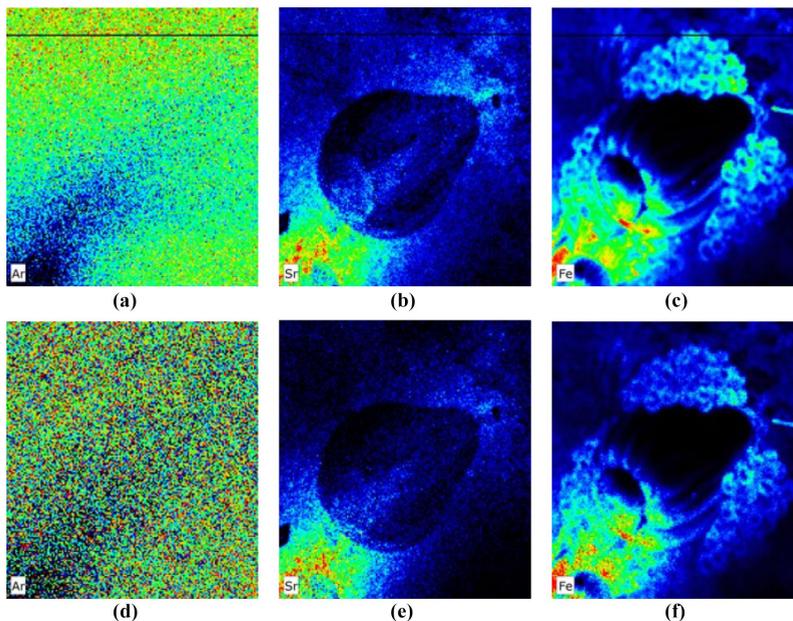


Fig. 3 Pumpkin. Maps of a Ar, b Sr, and c Fe before Ar normalization, d–f same maps after Ar normalization

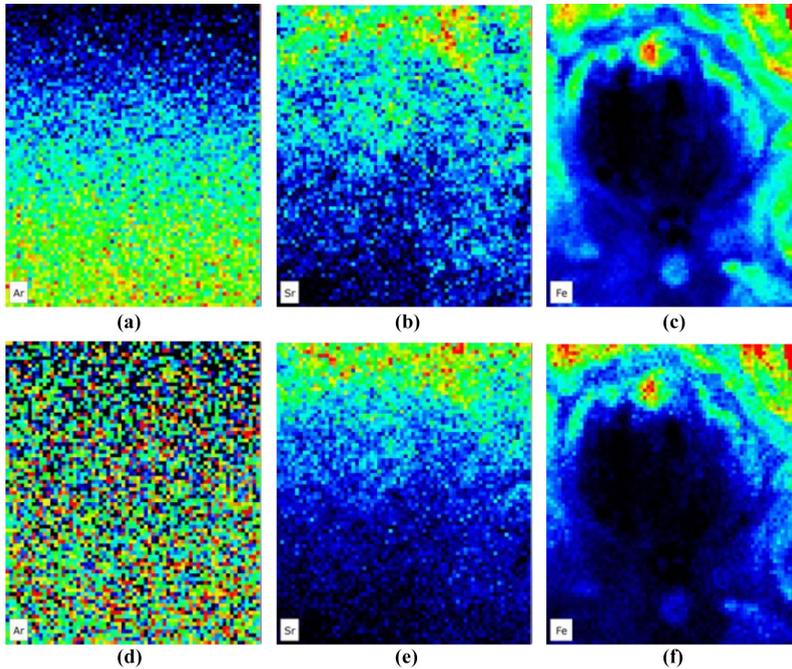


Fig. 4 Pomegranate. Maps of **a** Ar, **b** Sr, and **c** Fe before Ar normalization, **d–f** same maps after Ar normalization

Concerning the execution technique, the Hg presence on a wall painting, even if in low amount, is of great significance. In fact, it can only be related to cinnabar/vermilion (mercury sulphide), a pigment since antiquity considered not appropriate for wall paintings, especially in a *fresco* technique. Vitruvius himself, advised to avoid its use on walls, both in a *fresco* and a *secco* paintings. Nevertheless, in the Loggia, this pigment appears quite frequently: on Hermes' casket, inside the spandrel over the west wall, within the frames of the two tapestries on the ceiling, and in several of the red fruits, included the details of Fig. 5. In some cases, where cinnabar was heavily used, a color change from red to a bluish grey occurred, as, for example, in the mantle of Venus in the scenes of the Loggia. Another and more complex example could be found in the frames of the two fictive tapestries of the ceiling, due to the presence of both gold and mercury, whose closeness of fluorescence lines generates mutual interferences. These considerations, apparently trivial to a learned analyst, must be underlined and reminded because of key relevance in the selection of the interpretation method during the elaboration of the huge number of

spectra corresponding to each scanned area. Interpretation based only on raw data is sometimes preferred (because less time consuming), but the showed examples highlight that in some cases—especially when in the presence of numerous chemical elements coming both from impurities and from main constituents, as in wall paintings—this approach could lead to unreliable results.

7 Detection limits for elements whose K and L lines can be both observed

As mentioned above, among the most important analytical achievements during the past restoration of the Loggia, there was the discovery of three interrelated yellow pigments containing lead, antimony, and/or tin, namely:

1. lead–tin yellow;
2. lead–antimony yellow (generally known as Naples yellow);
3. lead–tin–antimony yellow.

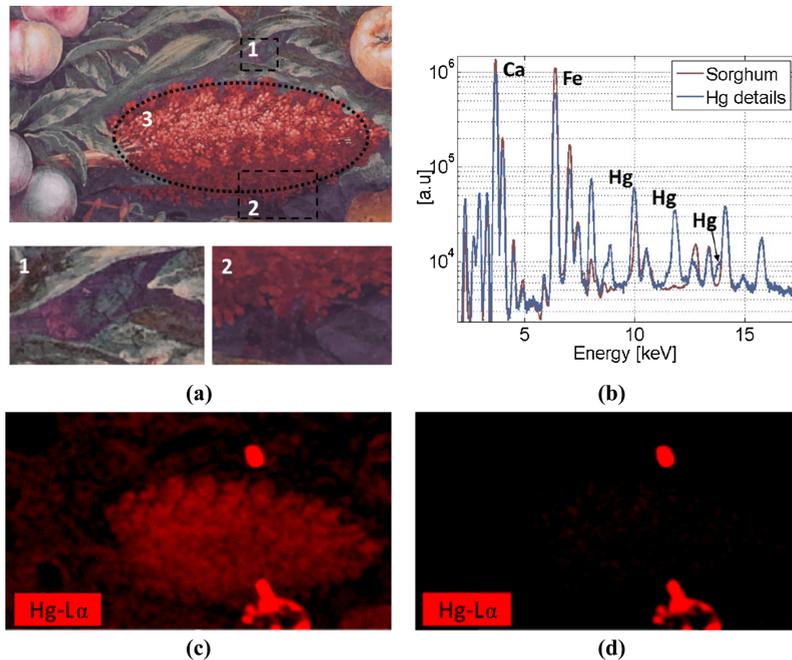


Fig. 5 Sorghum. **a** Visible image, $40 \times 22 \text{ cm}^2$, with the three discussed areas highlighted. **b** Sum spectrum of the cob area and of the two details with higher concentration of mercury, both normalized

with respect to the Rh Compton scattering peak. **c** Map of the Hg-L α using ROI. **d** Map of Hg-L α based on net area

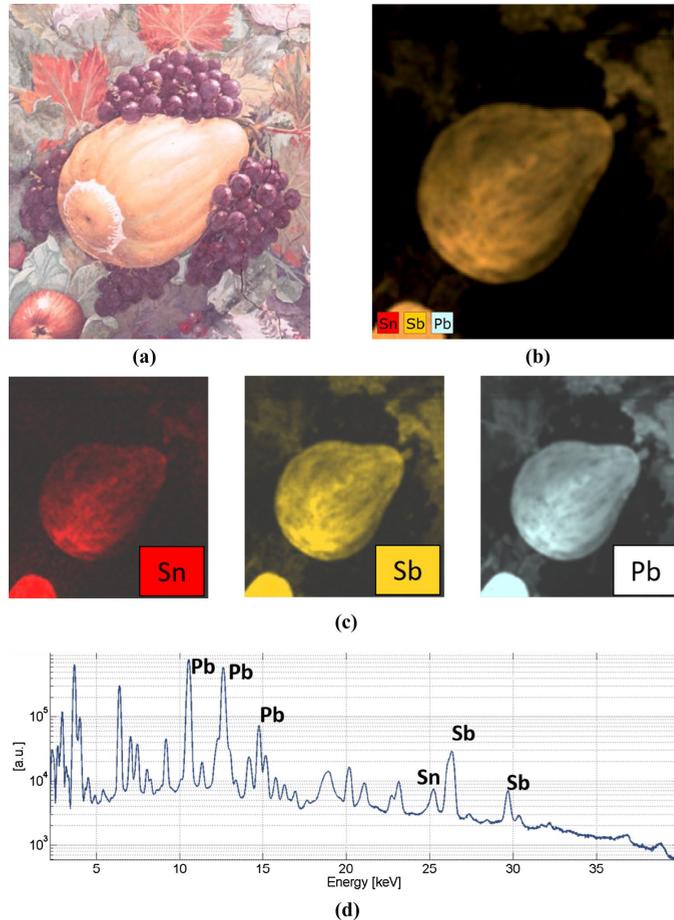
The latter (3) was totally unknown to technical studies until its discovery on the Loggia frescoes, where it has been additionally verified the presence of two other kind of yellow, characterized by different Sn/Sb ratios. Moreover, the identification of Naples yellow (2) represents a very early occurrence of this compound as painting material, since its use was generally believed to start about a century after the execution of the Loggia paintings (Wainwright and Harley 1985).

The presence on the Loggia frescoes of the similar compounds (1), (2), and (3), used without any differentiation, is related to materials usually belonging to glassmaking and to production of majolica, more than mural paintings. Probably, the artists working on the scaffolding did not know or were not interested in distinguishing among these pigments and their presence and alternation seem only due to reasons of supply. Strengthened by this background of knowledge, some large yellow fruits—such as pumpkins or corn cobs—were also included in the mapped areas, to verify the

effective distribution of lead, tin, and antimony throughout the whole yellow patterns of the vault. The data obtained have been very helpful in outlining the diagnostic potential of MA-XRF mapping, and in this paper, for sake of brevity, they will be exposed using the data resulting from net counts. Figure 6a shows the visible image of the mapped pumpkin, while Fig. 6b shows a multi-elemental map distribution of Sn, Sb, and Pb. Figure 6d shows the sum spectrum of the yellow pumpkin alone, where the presence of all the three mentioned elements is evident.

Another case study about yellow pigments is presented in Fig. 7, where, for the already mentioned corn cob, even if the maps do not document the presence of tin at any level, the sum spectrum related to the whole investigated area shows a feeble peak for Sn-K α . In addition, the previous XRF campaign carried out during the restoration and performed with a system and with operative parameters suitable for the detection of low-intensity fluorescence lines in the range 20–30 keV, often showed

Fig. 6 Pumpkin. **a** Visible image, $33 \times 37 \text{ cm}^2$. **b** Map of Pb, Sb and Sn combined image. **c** Map of the single elements and **d** sum spectrum of the sole pumpkin area



an effective low amount of tin, in association with greater amount of lead and antimony, even if we have no data for this specific area. Therefore, during XRF mapping, it must be taken into account that such elements, which are important for the history of painting materials, are yet hard to be revealed, and hence, their presence must be verified by comparing the maps with the sum spectrum of the overall investigated area. For tin and antimony, CRONO can process both L and K fluorescence lines, the formers having energies around 4 keV, while the latter greater than 25 keV. For both these ranges, as it was predictable, sensitivities are not high, due to the low efficiency of the

detector at high energies and to the low excitation probabilities of L lines compared to K ones. Moreover, in the range of the L lines, there is a density of emissions from other elements present in greater amounts on the fresco surface (as, for example, calcium), that enhance greatly the threshold of detection (Fig. 8).

An additional example concerning the use of a yellow pigment made of lead and antimony could be found in the areas containing the previously presented sorghum cob. Figure 9 shows that the yellow pigment is there used in the brighter part of the leaves, which resulted based on copper green. Antimony is well correlated with lead and

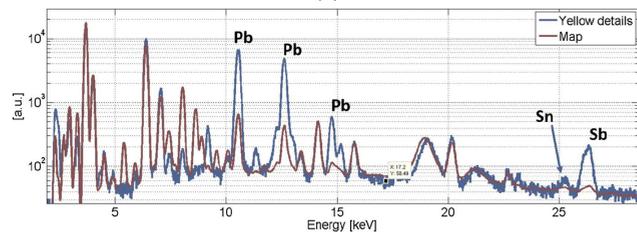
Fig. 7 Corn cob. **a** Visible image, $56 \times 13 \text{ cm}^2$. **b** Sn, Sb, and Pb map distribution. **c** Sum spectrum of corn grains compared with the overall map sum spectrum normalized with respect to the Rh Compton peak



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 Corn cob map using the Sn–L α line, after a deconvolution with respect to the Ca–K α . The resulting red dots are due to background noise and they do not represent any notable presence of Sn (color figure online)



not with copper, excluding the presence of this element as a copper impurity, as sometime observed in the past.

On the contrary, Fig. 9c shows that in some yellow and light green areas of this detail of the Loggia, tin is not detectable even when investigations are focused only on areas, where antimony and lead are present. This result agrees with previous XRF investigations, which showed the independent use of lead–antimony, lead–tin, and lead–tin–antimony yellows (Santamaria and Momioli 1998; Seccaroni 2005).

8 Interferences and overlaps

As known, in some cases, the almost complete overlap of fluorescence lines belonging to different elements occurs. The most popular example concerns Pb–L α and As–K α lines. In

wall paintings, this problem is generally less frequent than in canvas and panel paintings, due to the absence or limited use of lead white in the fresco technique. However, if not lead white, other lead-based pigments could occur, as the yellow ones already discussed; arsenic is instead very frequent as an impurity of smalt, a blue pigment very suitable and recurrent in fresco paintings. In such cases, the best solution is recording maps by selecting their secondary lines Pb–L β and As–K β , which are not affected by interferences. The sole inconvenience is that As–K β line is much less intense than As–K α and this significantly lowers the detection limits for the element. When As–K α is intended to map, the contribution of the two overlapped lines need to be de-convoluted, as shown in Fig. 10.

Smalt, being a pigment obtained from a glass frit colored with a source of cobalt often derived from ores containing

Fig. 9 Sorghum cob. **a** Visible image. **b** Map of Sn (red and not visible), Sb (yellow), Fe (brown), Cu (green), and Pb (white) distribution. **c** Sum spectrum of the Pb- and Sb-correlated regions compared with the overall spectrum (color figure online)

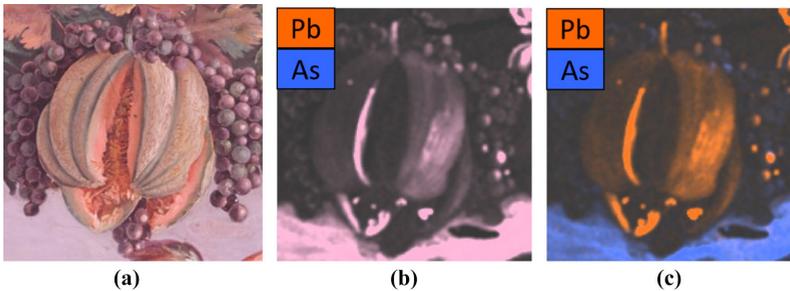
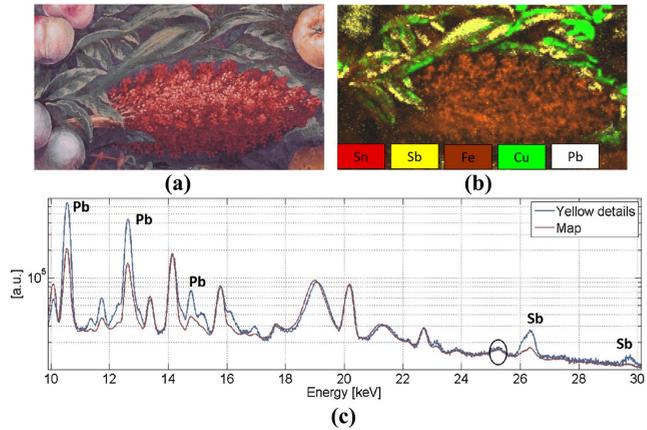


Fig. 10 Melon. **a** Visible image, $36 \times 36 \text{ cm}^2$. **b** Combined map for Pb and As without deconvolution: the resulting pink color is due to the sum of the two elements not properly separated. **c** Combined map for Pb and As with proper deconvolution: As is only located in the sky area (color figure online)

also nickel, arsenic and/or bismuth, frequently produces interferences and it overlaps with $\text{Mn-K}\beta + \text{Fe-K}\alpha$ (manganese and iron occur in the substrate and as impurities in the glass frit), $\text{Fe-K}\beta + \text{Co-K}\alpha$, $\text{Co-K}\beta + \text{Ni-K}\alpha$, generating a sort of domino effect. In addition, in this case, to verify the effective consistence and distribution of cobalt, a deconvolution is required. So, as a mere example, for the same investigated area discussed in this paragraph are reported, after calculation, the maps of some of the elements related to smalt: $\text{Mn-K}\alpha$, $\text{Co-K}\alpha$, $\text{Bi-L}\alpha$ and $\text{As-K}\alpha$ (Fig. 11c–f). This group of maps allows for discriminate between the subject of the correlations and redundant information. Moreover, also the map of $\text{Cu-K}\alpha$ (Fig. 11b) is shown, because in origin, the smalt fresco layer of was covered by an azurite (basic copper carbonate) secco layer which strongly enhanced the saturation of the blue skies. As already mentioned, such a layer

had been scraped off during the restorations carried out in 1914 and 1930, because it was not considered to be painted by Raphael and his co-workers.

Analysing the map related to Ceres' head also revealed an unknown pentimento. Figure 12 clearly shows that the Pb map contains an additional corn spike that is not present in the visible image.

9 Conclusions

Concluding, it has been shown that performing MA-XRF mapping on wall paintings requests a careful approach both on the logistical level, in case of wide non-planar walls, and on the technical aspects, due to specific features related to the constituent materials of walls and fresco paintings.

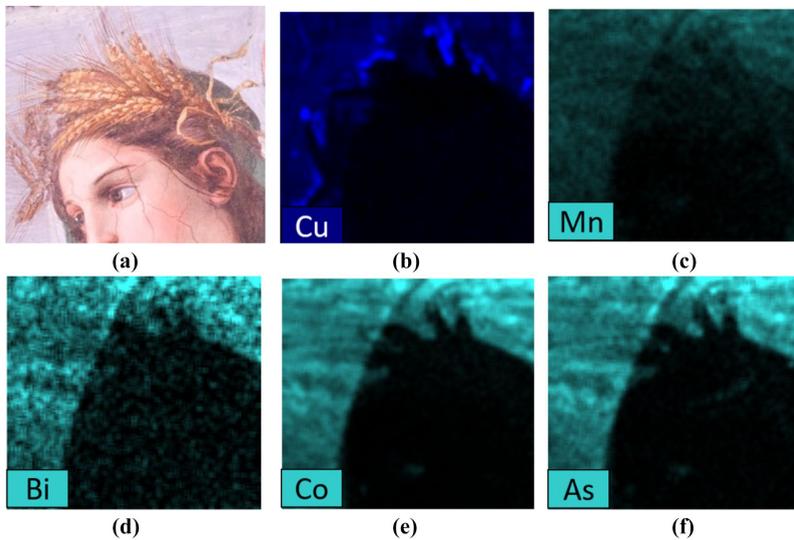


Fig. 11 Ceres' head. **a** Visible image, $26 \times 24 \text{ cm}^2$. **b–f** Maps of Cu (dark blue), and all those elements related to smalt: Mn, Bi, Co, and As (light blue) (color figure online)

Fig. 12 Ceres' head. **a** Visible image. **b** Combined map for Pb (yellow), Fe (orange), As (blue), and Ca (pink) distributions. The Pb distribution reveals a *pentimento* (color figure online)



Attention must be paid on raw data interpretation, to avoid fake images. For distribution of minor elements, it is very important to take into account net counts. It is also advisable to compare the obtained maps with the corresponding sum spectrum for each investigated area, because some elements in very low amounts could be difficult to detect, while others could be overestimated due to band overlaps. For such a reason, a previous knowledge of the surface composition

through an extensive single-point XRF campaign remains of great support in directing and focusing the mapping, demonstrating the great interplay between the single-spot and imaging modalities.

Acknowledgements The Accademia Nazionale dei Lincei and Virginia Lapenta, curator of the Villa Farnesina, are gratefully acknowledged.

References

- Accademia dei Lincei (1976) Postprints of the international conference 'Applicazione dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte', Rome and Venice, May 24–29 1973, Atti dei convegni lincei 11
- Alberti R, Frizzi T, Bombelli L, Gironda M, Aresi N, Rosi F, Miliani C, Tranquilli G, Talarico F, Cartechini L (2017) CRONO: a fast and reconfigurable macro X-ray fluorescence scanner for in situ investigations of polychrome surfaces. *X-ray Spectrom* 46(5):297–302 (and references therein)
- Alfeld M, Janssens K, Dik J, de Nolf W, van der Snickt G (2011) Optimization of mobile scanning macro-XRF systems for the in situ investigation of historical paintings. *J Anal At Spectrom* 26:899–909
- Alfeld M, Siddons DP, Janssens K, Dik J, Woll A, Kirkham R, van de Wetering E (2013a) Visualizing the 17th century underpainting in Portrait of an Old Man by Rembrandt van Rijn using synchrotron-based scanning macro-XRF. *Appl Phys A* 111:157–164 (and references therein)
- Alfeld M, Pedroso JV, van Eikema Hommes M, van der Snickt G, Tauber G, Blaas J, Haschke M, Erler K, Dik J, Janssens K (2013b) A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. *J Anal At Spectrom* 28:760–767
- Brunetti B, Miliani C, Rosi F, Doherty B, Monico L, Romani A, Sgamellotti A (2016) Non-invasive investigations of paintings by portable instrumentation: the MOLAB experience. *Top Curr Chem* (Z) 374:10–45
- Dik J, Janssens K, van der Snickt G, van der Loeff L, Rickers K, Cotte M (2008) Visualization of a lost painting by Vincent Van Gogh using synchrotron radiation based X-ray fluorescence elemental mapping. *Anal Chem* 80(16):6436–6442
- Hocquet FP, Garnier HP, Marchal A, Clar M, Oger C, Strivay D (2008) A remote controlled XRF system for field analysis of cultural heritage objects. *X-ray Spectrom* 37(4):304–308
- Moioli P, Seccaroni C (2000) Analysis of art objects using a portable X-ray fluorescence spectrometer. *X-ray Spectrom* 29(1):48–52
- Restauri della «Farnesina». *Annuario della Regia Accademia d'Italia* (1929–30) 2:440
- Santamaria U, Moioli P, Seccaroni C (1998) Some remarks on lead-tin yellow and Naples Yellow, in ART & Chimie, la couleur. Actes du Congrès, Paris 16–18 September 1998, pp 34–38
- Schreiner M, Mantler M, Weber F, Ebner R, Meiringer F (1992) A new instrument for the energy dispersive X-ray fluorescence analysis of objects of art and archaeology. *Adv X-ray Anal* 35:1157
- Seccaroni C (2005) Giallorino. Storia dei pigmenti gialli di natura sintetica. De Luca Editori d'Arte, Rome
- Seccaroni C, Moioli P (2002) Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome, Nardini Editore, Florence
- Trentelman K, Bouchard M, Ganio M, Namowicz C, Schmidt Patterson C, Walton M (2010) The examination of works of art using in situ XRF line and area scans. *X-ray Spectrom* 39(3):159–166
- Varoli Piazza R (ed) (2002) Raffaello: la loggia di Amore e Psiche alla Farnesina. Silvana Editoriale, Cinisello Balsamo
- Varoli Piazza R, Serangeli G, Mainieri FR, Bassotti R, Santamaria U, Seccaroni C, Moioli P, Barucci L, Marocchini B, Piacentini F, Sonnino T, Sorgoni E (1998) New information on pigments and colouring materials used on the frescoes of the Loggia di Psiche: from the work of Raphael's school to later interventions, in ART & Chimie, la couleur. Actes du Congrès, Paris 16–18 September 1998, pp 64–69
- Wainwright I, Harley JTR (1985) Lead antimonate yellow. In: Feller R (ed) Artists' pigments, a handbook of their history and characteristics. London–Washington
- West M, Ellis AT, Strelci C, Vanhoof C, Wobrauschek P (2017) Atomic spectrometry update- a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. *J Anal At Spectrom* 32:1629–1649

