

**L. CANEVE, V. SPIZZICHINO**

Dipartimento Fusione e tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute  
Laboratorio Diagnostica e Metrologia  
Centro Ricerche Frascati, Roma

# ANALISI DI ANTICHI SARCOFAGI EGIZI MEDIANTE SISTEMI LIF (LASER INDUCED FLUORESCENCE)

RT/2020/16/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

L. CANEVE, V. SPIZZICHINO

Dipartimento Fusione e tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute  
Laboratorio Diagnostica e Metrologia  
Centro Ricerche Frascati, Roma

# ANALISI DI ANTICHI SARCOFAGI EGIZI MEDIANTE SISTEMI LIF (LASER INDUCED FLUORESCENCE)

RT/2020/16/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina [www.enea.it](http://www.enea.it)

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

## **ANALISI DI ANTICHI SARCOFAGI EGIZI MEDIANTE SISTEMI LIF (LASER INDUCED FLUORESCENCE)**

L. Caneve, V. Spizzichino

### **Riassunto**

I sistemi basati su tecniche laser vengono applicati sempre più diffusamente come strumenti diagnostici nel campo dei Beni Culturali. La possibilità di operare in situ, a distanza, e in modo totalmente non-invasivo, rendono, infatti, l'utilizzo di tali sistemi particolarmente vantaggioso. Allo stesso tempo, la disponibilità di informazioni più complete possibili e ottenibili in tempi rapidi sullo stato di conservazione delle opere d'arte può rappresentare un grande vantaggio per l'ottimizzazione delle azioni di conservazione e restauro. Diversi sistemi LIF sono stati sviluppati all'ENEA per applicazioni nel campo della salvaguardia dell'ambiente, della sicurezza e della conservazione del patrimonio culturale. Questo Rapporto Tecnico illustra l'attività tecnico-scientifica di carattere diagnostico-conoscitivo, propedeutica al restauro di 3 sarcofagi egizi, che è stata svolta in collaborazione con C.R.O.M.A. Srl.

**Parole chiave:** LIF, Beni Culturali, Sarcofagi Egizi, Imaging

### **Abstract**

*Laser based systems have found widespread application as diagnostic tools in the field of Cultural Heritage. The possibility to work in situ, at distance, and to be non-invasive at all, makes the use of such systems very advantageous. At the same time, the availability of information on the state of conservation of artworks quickly and as complete as possible can represent a great advantage for the optimization of the conservation and restoration actions. Several LIF prototypes have been developed at ENEA for applications in the field of the environmental protection, security and Cultural Heritage conservation. This Report illustrates the technical-scientific activity preparatory to the restoration work of three ancient Egyptian Sarcophagi developed in collaboration with C.R.O.M.A. Srl*

**Keywords:** LIF, Cultural Heritage, Egyptian Sarcophagi, Imaging



## INDICE

1. INTRODUZIONE	7
2. SISTEMI LIF DI MISURA	7
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	9
3.1 MISURE FORLAB	9
3.2 MISURE LIFART	12
4. MISURE RAMAN	17
5. CONCLUSIONI	19
RINGRAZIAMENTI	20
BIBLIOGRAFIA	20



## **1. Introduzione**

I sistemi diagnostici basati sulla tecnica LIF (Laser Induced Fluorescence) hanno trovato una sempre più vasta applicazione nel campo dei Beni Culturali in quanto non sono invasivi e possono operare a distanza senza entrare in contatto con le superfici da analizzare [1,2,3]. La tecnica LIF permette di ottenere informazioni sui materiali presenti sulla superficie investigata mediante l'analisi del segnale di fluorescenza, caratteristico di ciascun materiale, prodotto a seguito dell'interazione del fascio laser con la superficie stessa.

I sistemi LIF a scansione sviluppati all'ENEA sono sistemi prototipali che forniscono spettri di fluorescenza e immagini multispettrali generando, in tempi rapidi operando in situ, mappe utili per l'identificazione e la localizzazione dei materiali superficiali di interesse.

Gli antichi artefatti egizi sono stati oggetto di numerose indagini mediante tecniche analitiche, come riportato in numerosi articoli [4,5], ma in questo lavoro, seguendo le indicazioni dei restauratori, le misure LIF sono state eseguite mediante sistemi innovativi per indagare, in particolare, la presenza di materiali dovuta a precedenti azioni di restauro, al fine di ottimizzare il successivo lavoro di restauro.

## **2. Sistemi LIF di misura**

Per le misure di fluorescenza sono stati utilizzati, in questo caso, il sistema LIF a scansione di punto (LIFart) e il sistema LIF di imaging a bande (FORLAB), sistemi prototipali interamente sviluppati presso il Laboratorio Diagnostica e Metrologia dell'ENEA di Frascati [6,7]. Il primo utilizza una sorgente laser a 266 nm e fornisce l'intero spettro di fluorescenza, nell'intervallo 250-850 nm, per ogni punto esaminato. Il secondo, diversamente, utilizza una sorgente laser a 248 nm ad alta frequenza di ripetizione e fornisce in tempi rapidi immagini in fluorescenza di superfici, anche di grandi dimensioni, a specifiche bande spettrali, preselezionate mediante l'uso di una serie di filtri.

Entrambe i sistemi sono portatili, non invasivi e possono lavorare a distanze di decine di metri. La movimentazione, guidata da software, dell'ottica di invio del fascio laser permette di eseguire una scansione della superficie che si vuole esaminare. In figura 1 è riportata la foto del sistema FORLAB al lavoro durante la campagna di misure. Durante le misure, la zona del laboratorio in cui erano accolte le opere in esame è stata interdetta ad eventuali visitatori per motivi di sicurezza. Le misure, in questo caso, sono state svolte ad una distanza di circa 3 metri per FORLAB e 1 metro per LIFart.

L'uso combinato dei 2 sistemi LIF con differenti caratteristiche è vantaggioso in quanto permette l'ottimizzazione del lavoro di analisi. Infatti, FORLAB, applicato per primo, permette la localizzazione su ampie superfici, mediante la generazione di immagini, delle aree di interesse in tempi rapidi. In questo caso, alle condizioni di misura utilizzate, la misura dell'intera area comprendente tutti i sarcofagi è stata eseguita in 20 minuti. LIFart, applicato successivamente, sulla base delle indicazioni fornite da



FORLAB, fornisce analisi più in dettaglio su specifici punti. Tempi ridotti di misura e numero limitato di campionamenti sono ottenuti in questo modo.



**Figura 1.** Sistema FORLAB durante la campagna di misure presso il laboratorio della società CROMA.



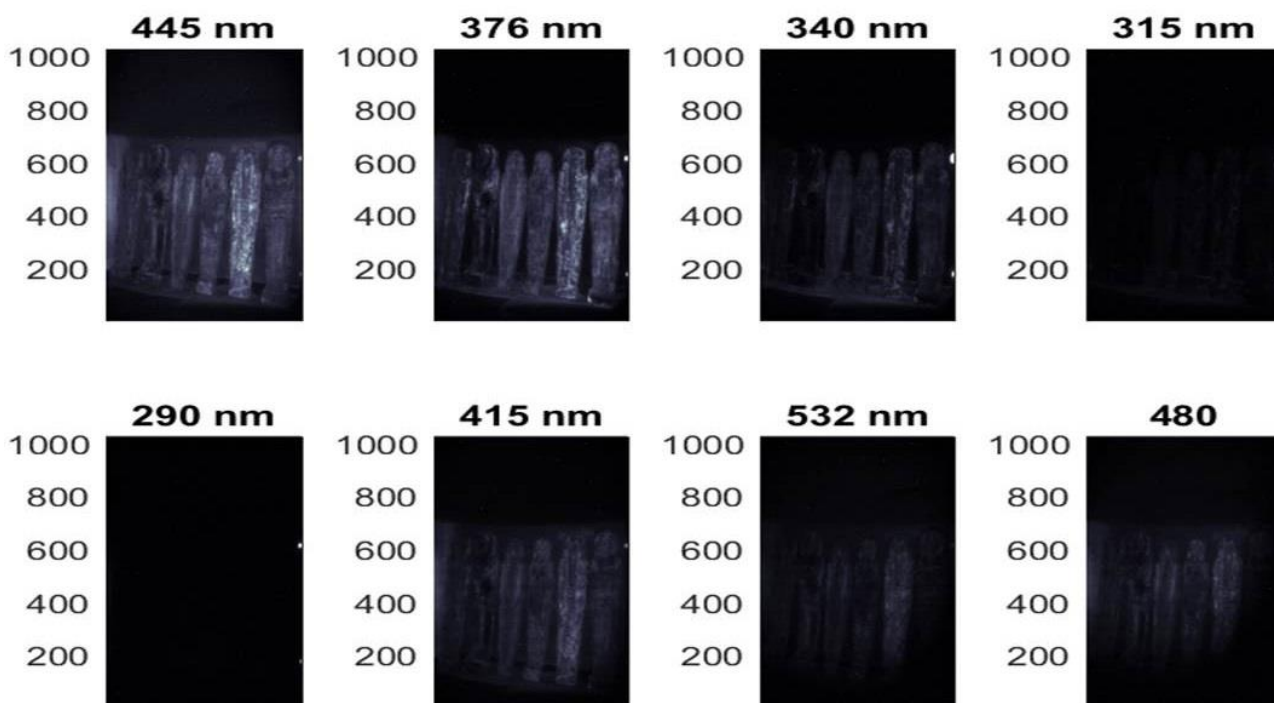
**Figura 2.** Sarcofagi egizi in esame forniti dal Museo Archeologico di Milano.

Le opere analizzate, mostrate in figura 2, sono 3 sarcofagi, con un alveo superiore ed un alveo inferiore ciascuno, e sono state fornite dal Museo Archeologico di Milano.

### 3. Risultati

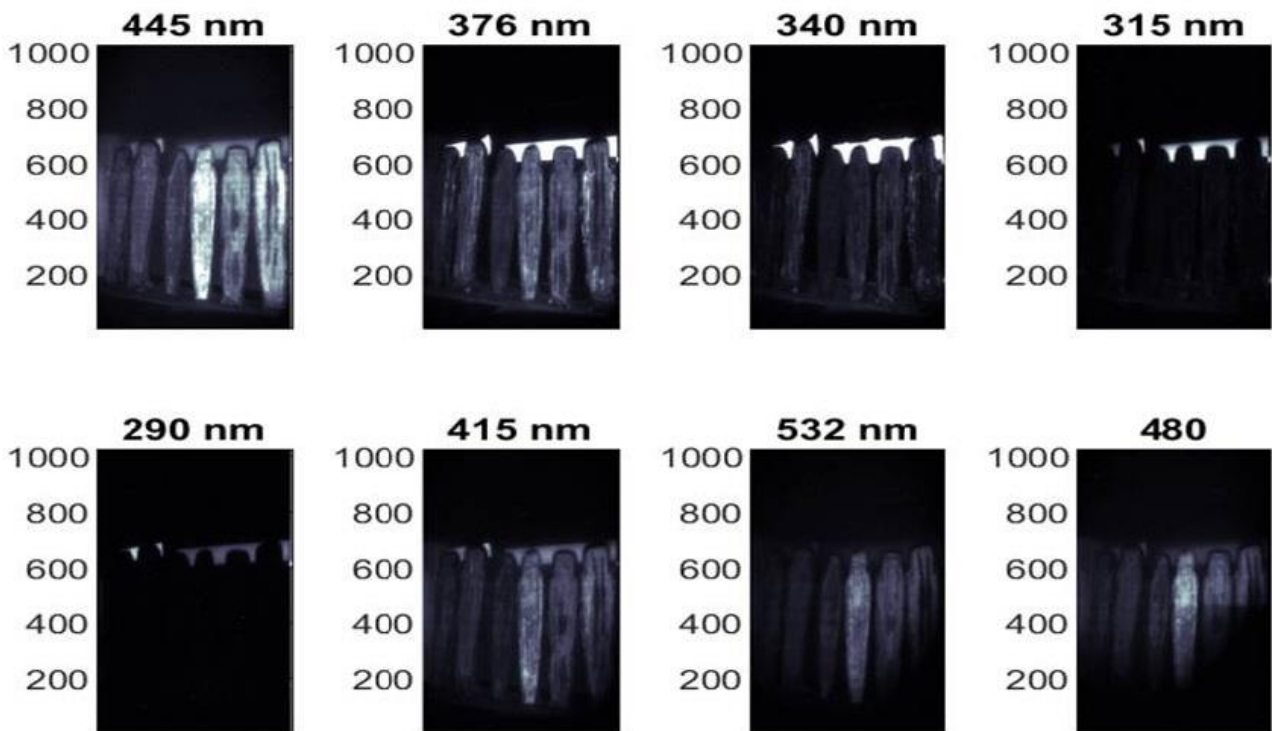
#### 3.1. Misure FORLAB

Le indagini si sono focalizzate su alcune parti delle opere indicate dai restauratori, di interesse per il futuro lavoro di restauro. Nelle figure 3 e 4 sono riportate le immagini in fluorescenza dei sarcofagi relative alle superfici esterne ed interne rispettivamente, ottenute con il sistema FORLAB e filtrate alle otto diverse bande preselezionate mediante i filtri.



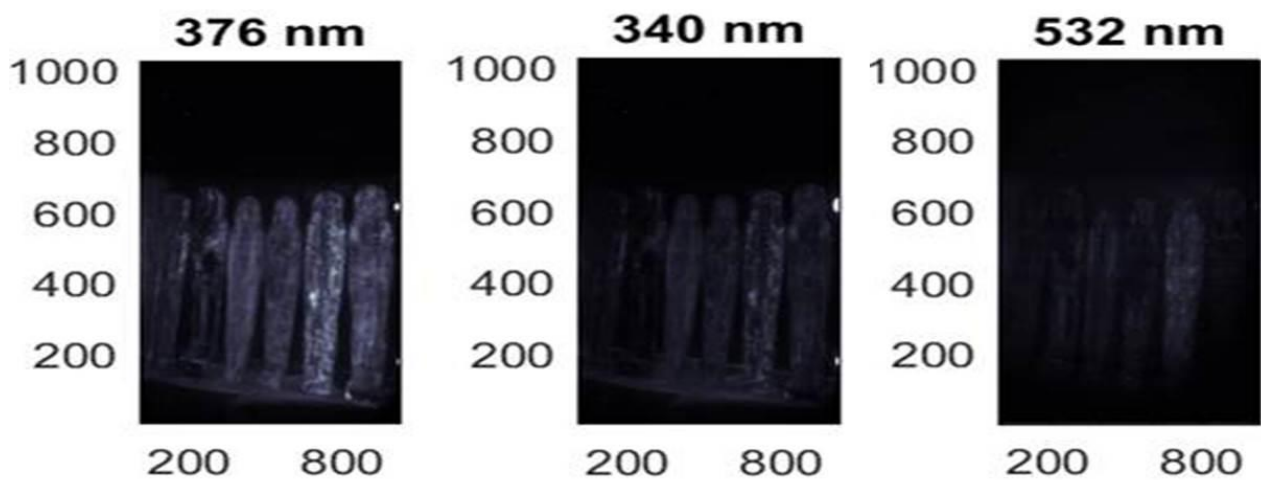
**Figura 3.** Immagini FORLAB delle superfici esterne dei sarcofagi filtrate alle 8 diverse bande, indicate in alto.

Premesso che, per convenzione, le aree che appaiono più chiare in figura corrispondono ad una emissione di fluorescenza di maggiore intensità e che, al contrario, le aree scure sono indicative di emissioni di fluorescenza di intensità minori, possiamo osservare che le immagini raccolte con i diversi filtri mostrano come alcune aree della superficie dei sarcofagi appaiano più o meno fluorescenti a seconda del filtro utilizzato e quindi della relativa banda di emissione. Sapendo che le emissioni di fluorescenza a diverse bande indicano la presenza di materiali diversi, possiamo dire che si generano in questo modo vere e proprie mappe dei diversi materiali superficiali.



**Figura 4.** Immagini FORLAB delle superfici interne dei sarcofagi, filtrate alle 8 diverse bande.

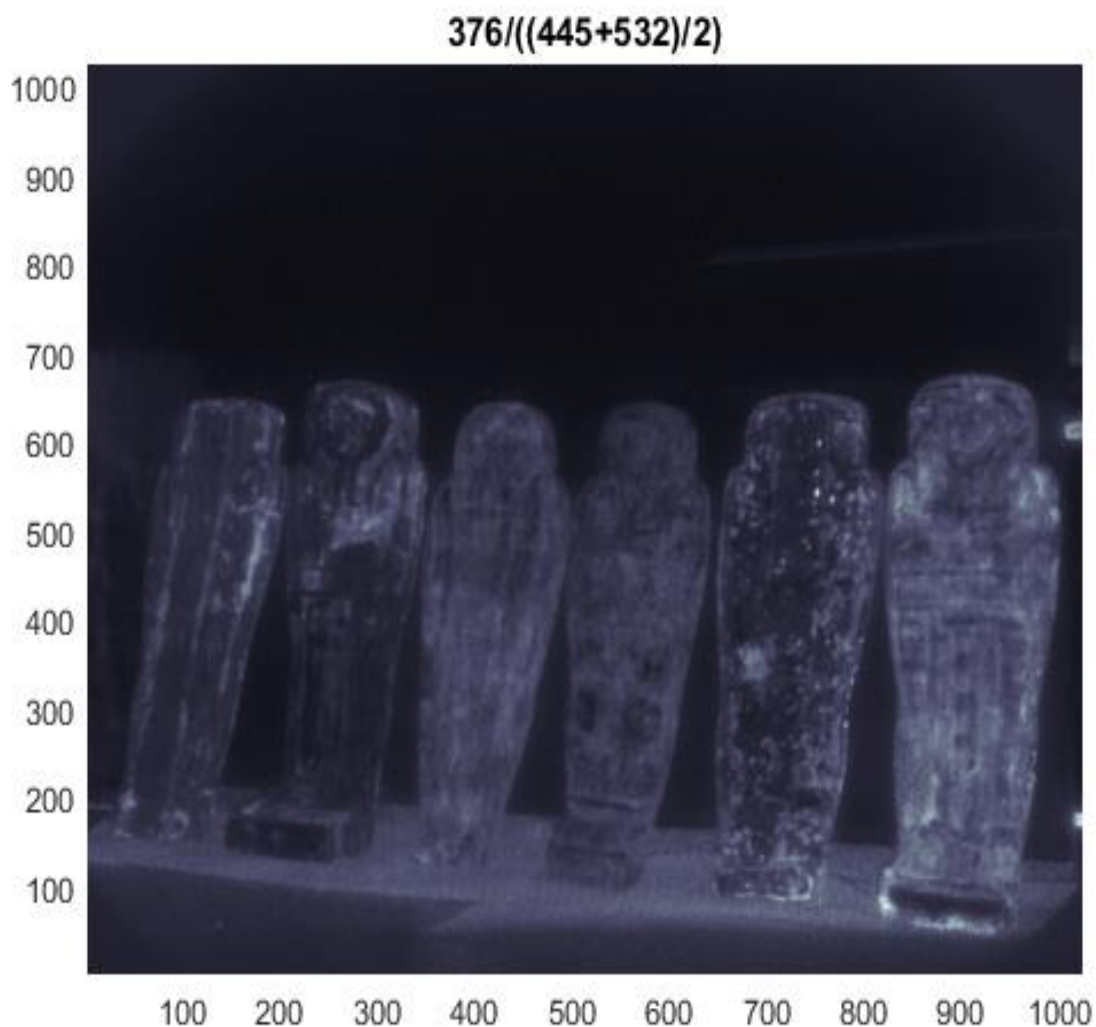
In figura 5 sono riportate le immagini in fluorescenza a 3 diverse bande, 376, 340 e 532 nm. Come si può osservare, nell'immagine a sinistra sono ben evidenti numerose zone più chiare rispetto al resto che identificano marcatamente la presenza di materiali con una emissione di fluorescenza a 376 nm. Diversamente, nell'immagine al centro osserviamo che le emissioni di fluorescenza a 340 nm appaiono meno presenti e molto meno intense e nell'immagine a destra le emissioni di fluorescenza a 532 nm risultano quasi del tutto assenti.



**Figura 5.** Immagini FORLAB delle superfici esterne dei sarcofagi filtrate a 376, 340 e 532 nm.

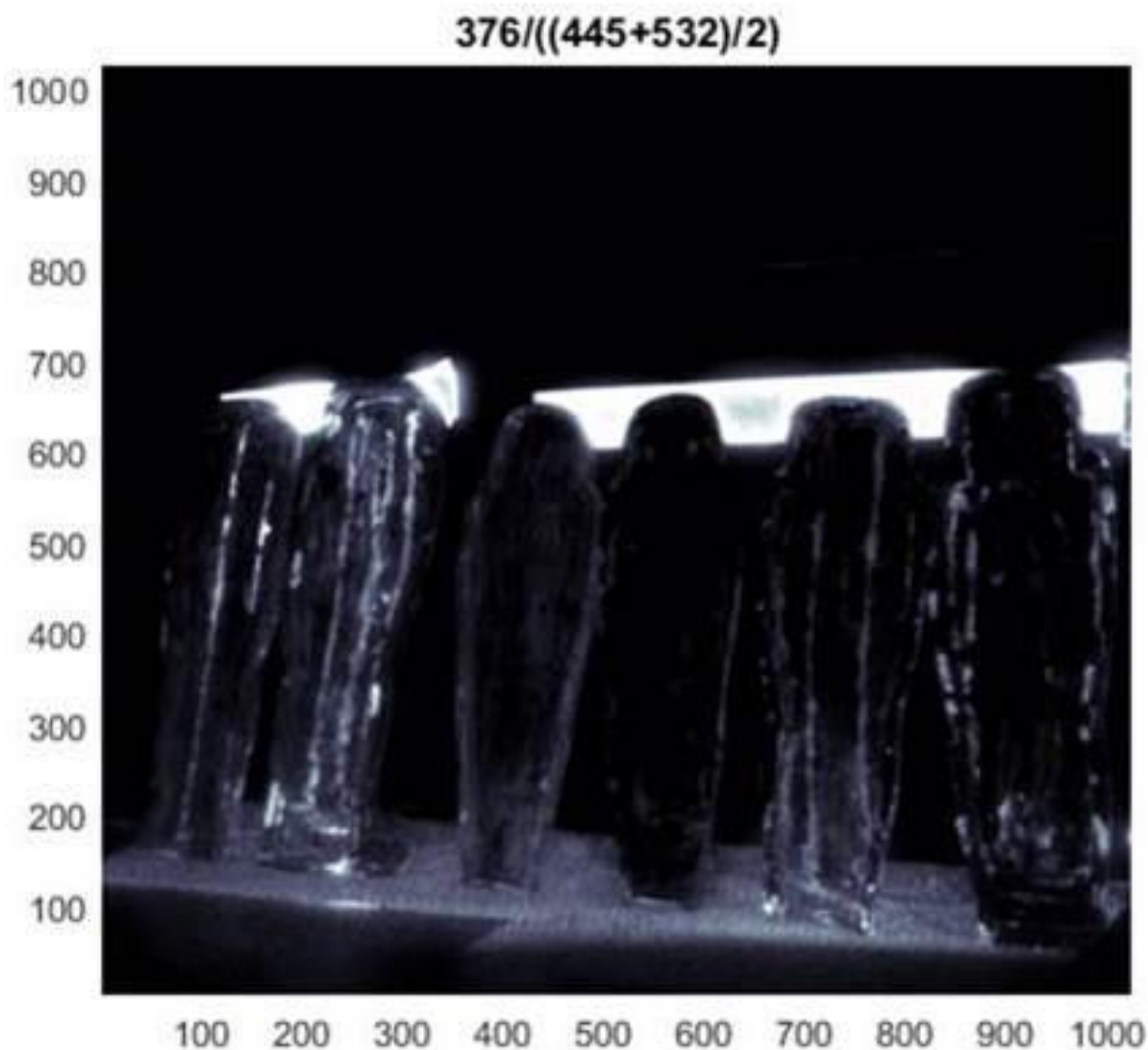
Allo scopo di evidenziare e comprendere i risultati ottenuti, è stato sviluppato un processo di elaborazione dei dati per il quale si sono considerati diversi rapporti spettrali ritenuti significativi. Tale processo ha permesso di meglio rilevare le discontinuità dei materiali presenti sulle superfici analizzate. In particolare, osservando le figure 6 e 7, in cui sono riportate le immagini dopo l'elaborazione, alcune aree con segnali di fluorescenza intensi appaiono ben localizzate sulle superfici, sia interne che esterne, dei 2 sarcofagi posti a destra e a sinistra. Tali segnali, particolarmente evidenziati dalle emissioni a 376 nm, ci permettono di localizzare materiali polimerici moderni riferibili a restauri pregressi con consolidanti sintetici. Diversamente, il sarcofago posizionato centralmente non mostra segnali di fluorescenza apprezzabili, suggerendo l'uso di un trattamento di restauro di minore entità o eseguito con materiali non bene rivelabili dal sistema.

Da osservare che, mentre in alcuni casi gli interventi di restauro e la presenza dei relativi materiali sono evidenti anche a vista, in altri casi, in cui l'applicazione della tecnica risulta quindi particolarmente interessante, tali interventi non sono visibili ad occhio nudo.



**Figura 6.** Elaborazione di immagini FORLAB delle superfici esterne dei sarcofagi.





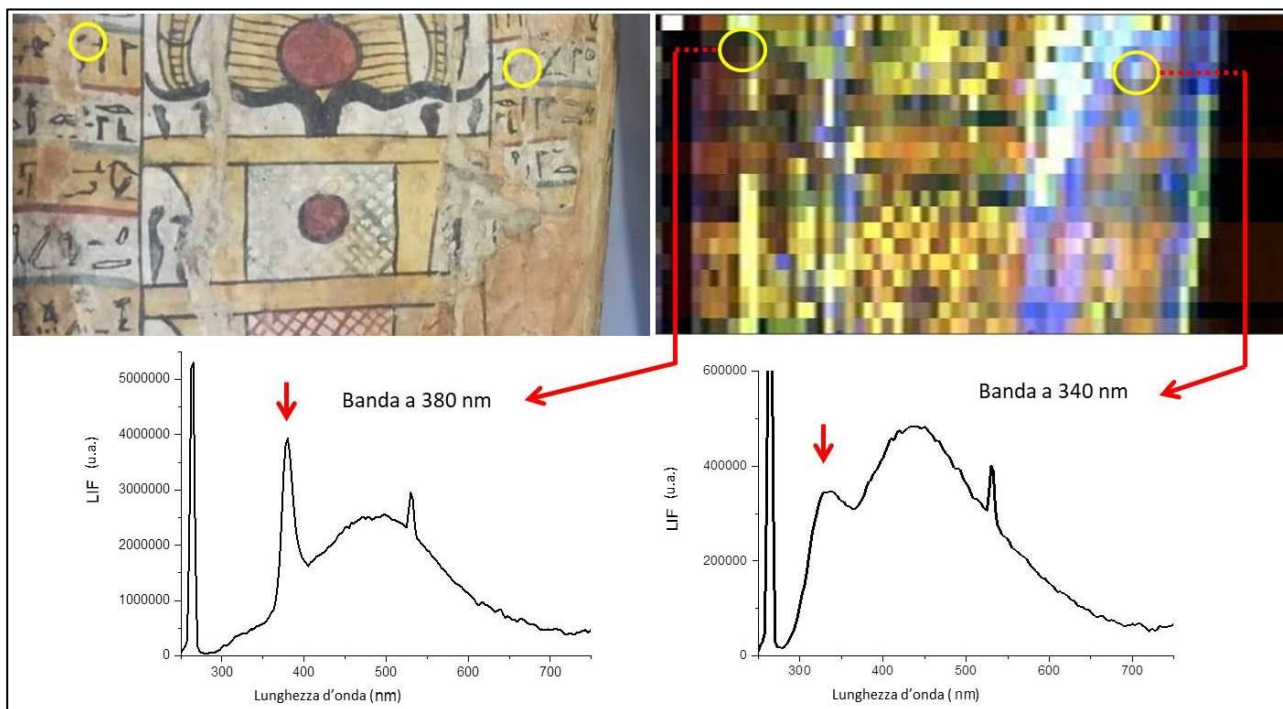
**Figura 7.** Elaborazione di immagini FORLAB delle superfici interne dei sarcofagi.

### 3.2. Misure LIFart

Su alcune porzioni superficiali dei sarcofagi, alla luce delle indicazioni fornite dal sistema FORLAB, sono state svolte misure LIF con il sistema puntuale LIFart per analizzare gli spettri di fluorescenza.

In figura 8 è riportata l'immagine in fluorescenza, ricostruita in falsi colori, di una porzione della superficie esterna dell'alveo inferiore del sarcofago posizionato a destra. L'immagine è relativa alla porzione di superficie mostrata nella foto in alto a sinistra nella figura. Di particolare rilevanza sono i punti, identificati dai cerchi gialli in figura, in corrispondenza dei quali il segnale di fluorescenza presenta bande di fluorescenza intense e ben distinte. La banda di emissione a 380 nm, nel grafico a sinistra in basso, è riferibile, in base ai data base ricostruiti in laboratorio con materiali di riferimento, a materiale acrilico

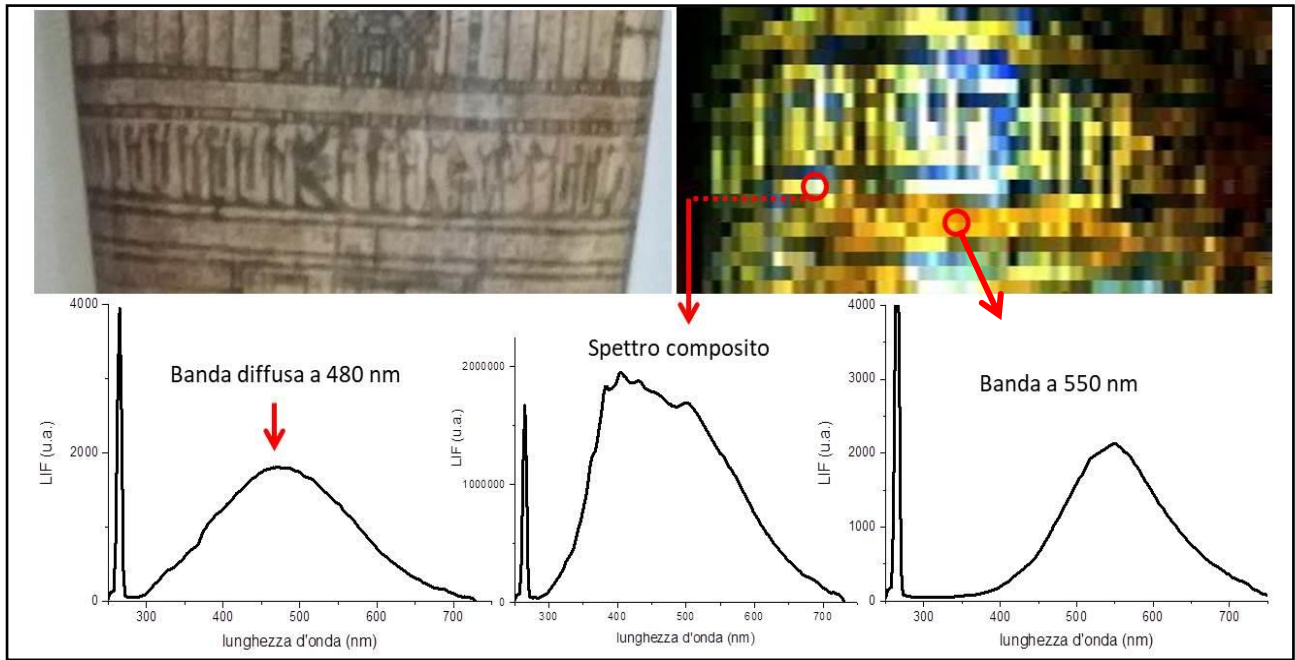
probabilmente miscelato ad ossido di zinco, e solo negli spettri relativi ad alcuni pochi specifici punti della superficie analizzata tale banda risulta particolarmente evidente e intensa, a testimoniare rilevanti interventi di restauro molto localizzati. La banda a 340 nm risulta meno localizzata e più diffusamente rivelata sulle superfici analizzate, ma in questa area superficiale è anch'essa particolarmente intensa in alcuni punti ed è tipica di polimeri sintetici acrilici utilizzati negli anni più recenti per interventi di restauro. I picchi presenti negli spettri a 266 nm e 532 nm sono relativi alla riflessione del fascio laser.



**Figura 8.** Immagine LIFart a falsi colori (350, 500, 600 nm), in alto a destra, della porzione di superficie riportata nella foto in alto a sinistra. In basso, spettri LIF relativi ai punti cerchiati in giallo.

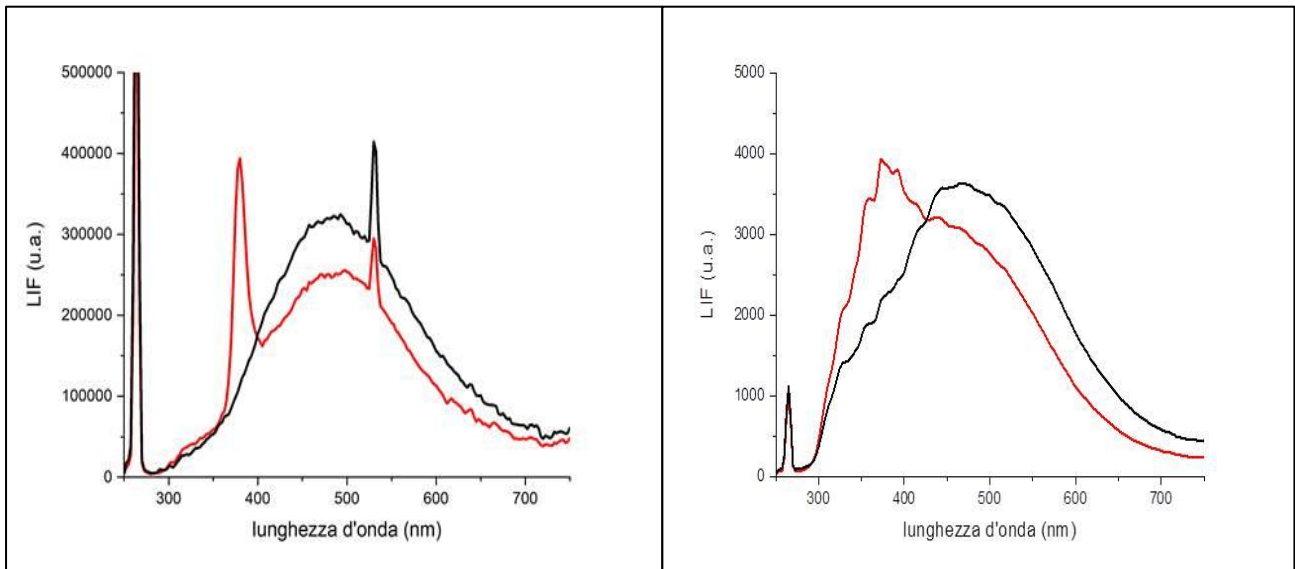
Inoltre, osservando gli spettri possiamo notare la presenza anche di una larga banda principale, sicuramente riferibile al substrato. Tale banda è caratteristica di tutti gli spettri ottenuti, anche in assenza di altre bande di emissione, e risulta centrata a lunghezze d'onda leggermente differenti a seconda dei punti a cui si riferisce. In particolare, si osservano una banda centrata a circa 480 nm, tipica del carbonato di calcio, rilevata diffusamente su tutte le superfici, e una banda a circa 440 nm tipica della cellulosa, che risulta meno presente e localizzata in punti precisi.

Osservando la figura 9, relativa al sarcofago posizionato a sinistra, notiamo, oltre la presenza della tipica banda a 480 nm, che gli spettri di fluorescenza risultano, in alcuni punti, compositi, con la sovrapposizione di diverse bande di emissione, suggerendo la presenza di materiali miscelati e di aree disuniformi in cui il substrato contribuisce in modo significativo al segnale. La presenza di componenti a circa 500 nm e, in alcuni punti ben localizzati, a circa 550 nm, è attribuibile alla presenza di solfato (gesso).



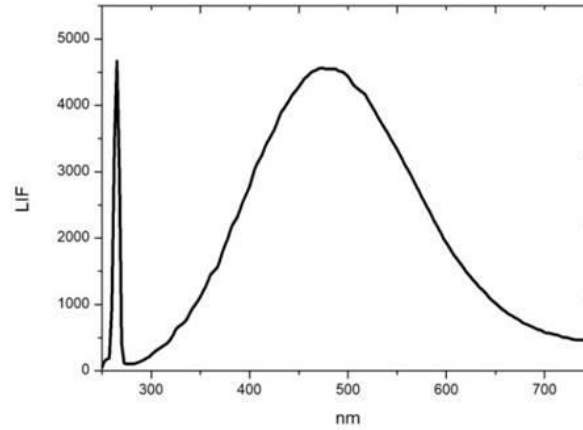
**Figura 9.** Immagine LIF a falsi colori (350, 500, 600 nm), in alto a destra, della porzione di superficie riportata nella foto in alto a sinistra. In basso, spettri LIF relativi ai punti cerchiati in rosso.

In conclusione, possiamo dire che la tecnica diagnostica applicata permette di ben discriminare i materiali di restauro, come mostrato in figura 10, anche nel caso di segnali di minore intensità (spettro a destra in figura 10).



**Figura 10** Spettri LIF, di diverse intensità, relativi a punti diversi della superficie (esterno alveo superiore, primo sarcofago a destra) con presenza di consolidante (rosso) e senza consolidante (nero).

A conferma di quanto evidenziato dalle misure FORLAB, gli spettri di fluorescenza relativi alla superficie del sarcofago in posizione centrale sono caratterizzati da una singola larga banda centrata a 480 nm (figura 11), senza bande attribuibili a materiali di restauro simili a quelli trovati sugli altri sarcofagi.



**Figura 11.** Spettro LIF tipico della superficie del sarcofago in posizione centrale, nella foto a sinistra.

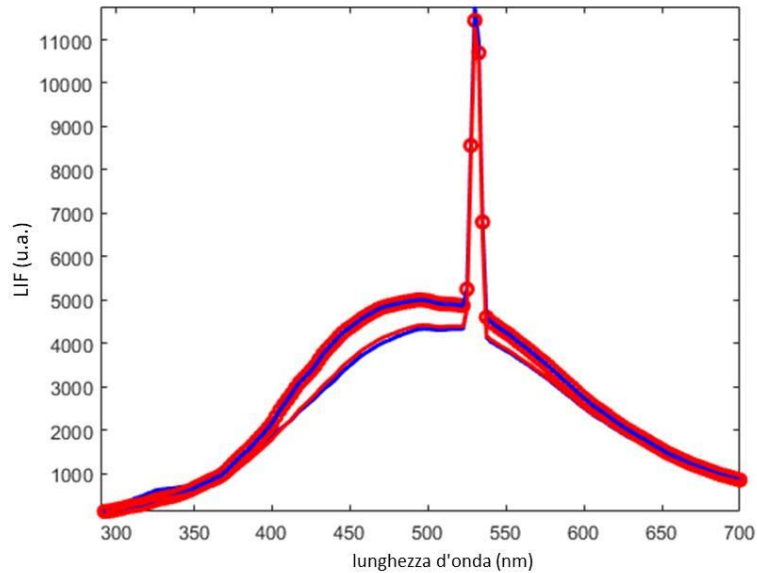
Dalle analisi delle misure su alcune parti delle superfici interne dei sarcofagi (figura 12), possiamo osservare che i segnali di fluorescenza sono analoghi a quelli relativi alle superfici esterne, con bande composite e stesse componenti anche se in alcuni punti con rapporti differenti.



**Figura 12.** Parti di superfici interne dei sarcofagi.

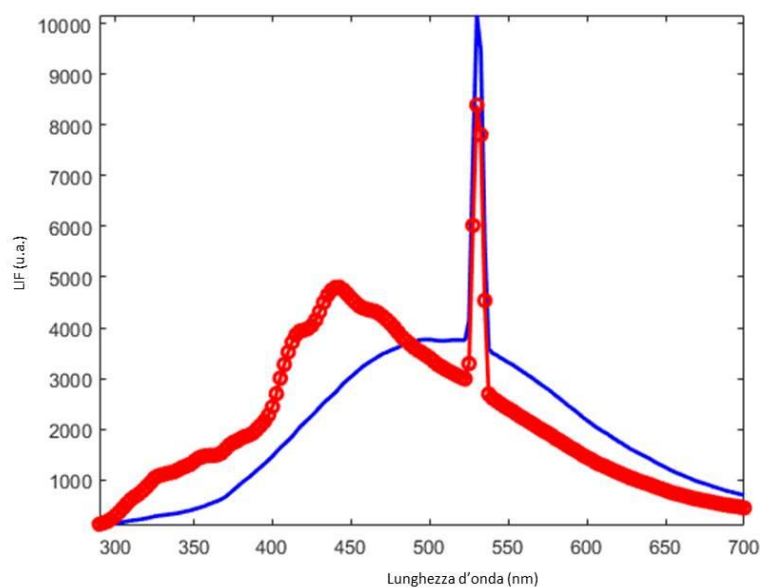


Come abbiamo visto in precedenza, la presenza di carbonato e/o solfato o della miscela dei due possono determinare variazioni nelle caratteristiche spettrali delle bande di fluorescenza. Anche la differente qualità dei prodotti utilizzati nonché la tecnica di lavorazione dei prodotti possono contribuire a tali variazioni.



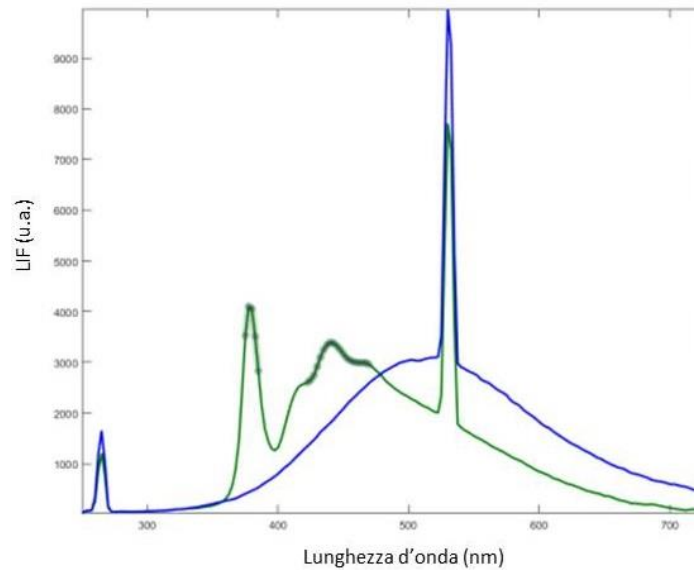
**Figura 13.** Confronto di bande di emissione relative a punti diversi delle superfici interne.

In particolare, lo spostamento della banda larga a lunghezze d'onda maggiori, centrate nell'intervallo tra 500 e 520 nm, rilevata anche negli spettri relativi ad alcuni punti delle superfici interne riportati in figura 13, indica la presenza di solfato (gesso).



**Figura 14.** Spettro del lino (in rosso) misurato su superficie interna.

Lo spettro di fluorescenza attribuibile al lino è rintracciabile in vari punti delle superfici interne e risulta ben distinguibile dai segnali di fluorescenza diffusi sulle superfici attribuibili a carbonato e/o solfato (figura 14).

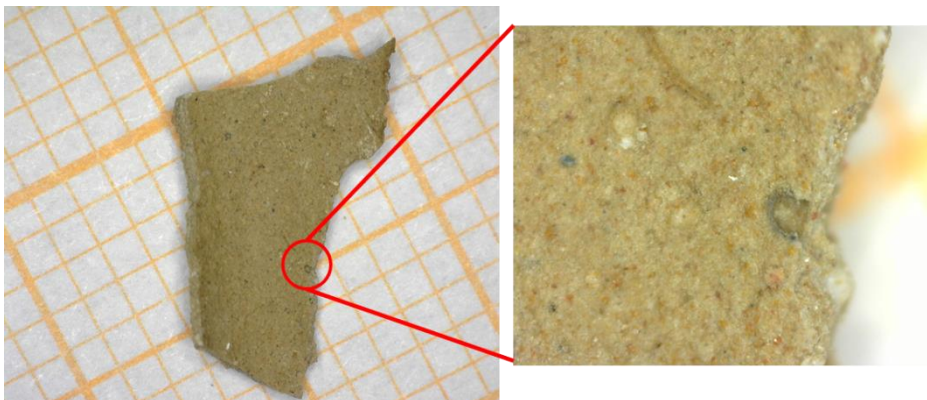


**Figura 15.** Spettri LIF relativi a due differenti punti della superficie (esterno alveo superiore, primo sarcofago a destra).

Il segnale del consolidante, identificato dalla stretta banda a 380 nm, in alcuni punti coesiste con quello del lino, come si osserva in figura 15 (spettro verde), evidenziando la presenza dei due materiali in quei punti.

#### 4. Misure Raman

Alcuni frammenti, in accordo e con il supporto dei restauratori, sono stati prelevati da alcune superfici interne per le analisi Raman, al fine di ottenere qualche informazione sui materiali presenti.

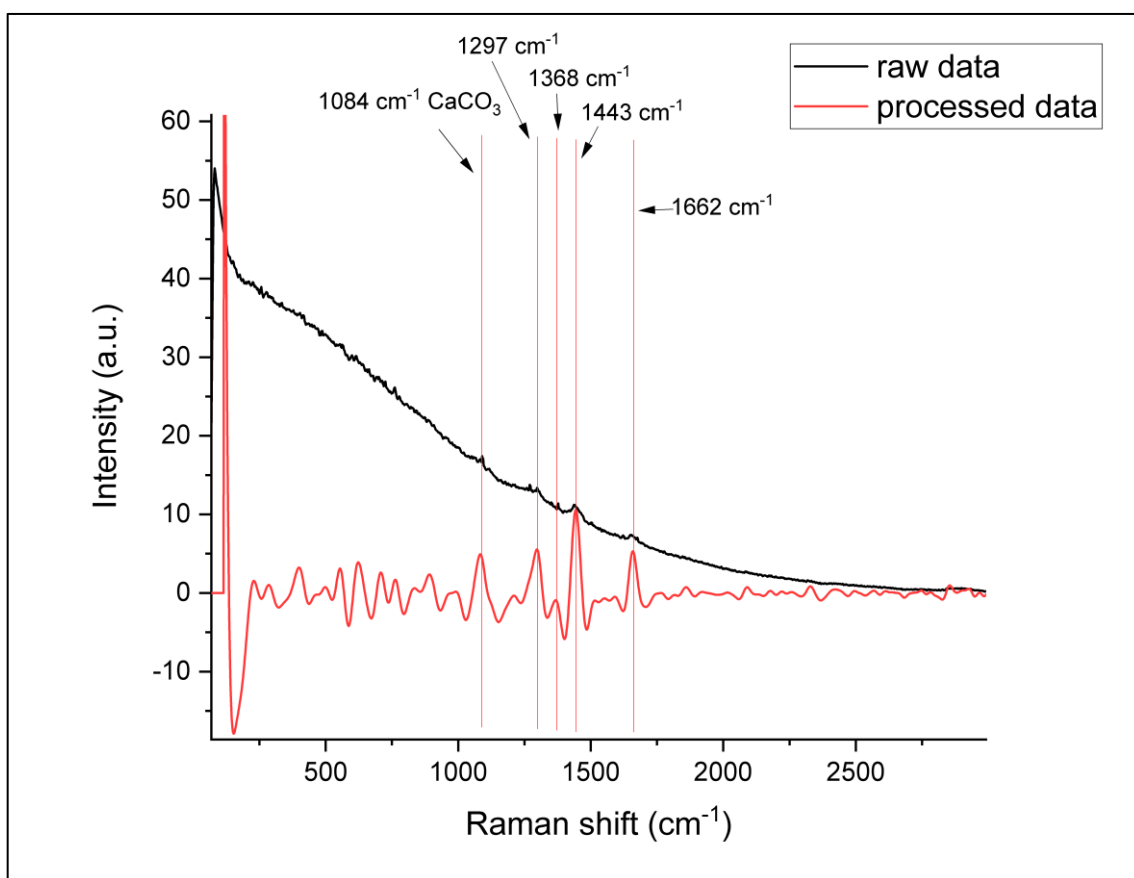


**Figura 16.** Frammenti di superfici interne per analisi Raman.

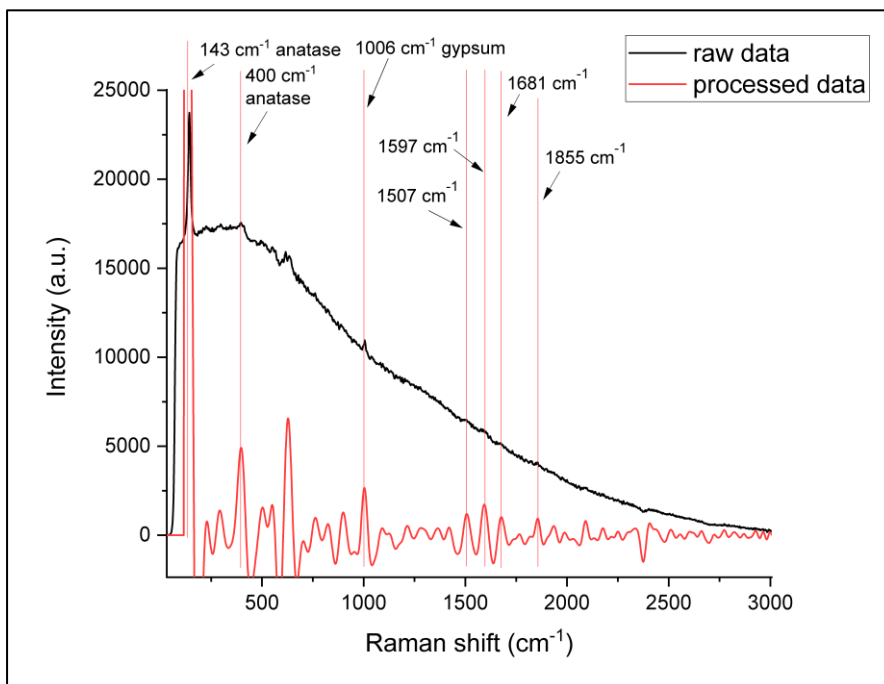
I segnali Raman ottenuti non identificano, in base ai dati di letteratura di riferimento, alcun polimero sintetico normalmente utilizzato per la conservazione ed il restauro di opere d'arte. Inoltre, tali segnali non sembrano attribuibili neanche a carta o legno, in quanto gli spettri Raman ottenuti non presentano bande corrispondenti alle bande Raman della lignina riportate in letteratura [8].

La presenza di carbonato e di solfato (gesso) è confermata dagli spettri Raman anche sulle superfici interne dei sarcofagi. In particolare, nello spettro relativo all'interno del sarcofago in posizione centrale, è evidente il picco a  $1084\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{CaCO}_3$ , più tutta una serie di picchi di bassa intensità, compatibili con la presenza di resine (figura 17) [9].

Diversamente, gli spettri raman relativi alle superfici interne del sarcofago a sinistra, riportati in figura 18, non presentano picchi relativi al carbonato, bensì il picco principale del gesso ( $1006\text{ cm}^{-1}$ ). Inoltre, sono presenti un picco intenso a  $143\text{ cm}^{-1}$  e un picco evidente a  $400\text{ cm}^{-1}$  attribuibili a  $\text{TiO}_2$  nella forma Anatase. Gli altri picchi di bassa intensità presenti a raman shift più alti potrebbero essere legati alla presenza di colle/gomma.[10].



**Figura 17.** Spettro Raman relativo a superficie interna del sarcofago centrale.



**Figura 18.** Spettro Raman relativo a superficie interna del sarcofago posizionato a sinistra.

In conclusione, i segnali raman, sebbene risultino deboli, sia probabilmente a causa delle concentrazioni dei materiali utilizzati sia dei segnali di fluorescenza residua che tendono a mascherare i picchi raman, suggeriscono la presenza di resina nel campione prelevato dall'interno del sarcofago in posizione centrale e di colla/ gomma vegetale nel campione prelevato all'interno del sarcofago a sinistra.

## 5. Conclusioni

La tecnica diagnostica LIF applicata permette di ben discriminare sulle superfici i materiali di restauro, anche nei casi in cui gli interventi di restauro non siano visibili ad occhio nudo. La presenza di carbonato di calcio, solfato e cellulosa è stata rilevata diffusamente su tutte le superfici, interne ed esterne, mentre materiali acrilici di restauro sono stati identificati in alcuni punti delle superfici. Lo spettro di fluorescenza attribuibile al lino è stato misurato su alcune superfici interne. Le misure Raman effettuate su alcuni frammenti delle superfici interne hanno confermato la presenza di carbonato e solfato, evidenziando, inoltre, la presenza di resine, biossido di titanio e colle. I risultati ottenuti dai sistemi LIF insieme ai risultati da tecniche standard di laboratorio, in sinergia con l'esperienza e la conoscenza dei restauratori, può essere di grande utilità per ottimizzare i processi di restauro.

## Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il Museo Archeologico di Milano e il Consorzio Croma per l'opportunità offerta e la collaborazione. Un particolare ringraziamento è rivolto dagli autori al collega Marco Pistilli per il fondamentale supporto logistico.

## Bibliografia

1. Weibring P., Johansson T., Edner H., Svanberg S., Sundne´r B., Raimondi V., Cecchi G. and Pantani L., Fluorescence lidar imaging of historical monuments, *Appl. Opt.* (2001) 40, 6111-6120.
2. Pantani L., Ballerini G., Cecchi G., Edner H., Lognoli D., Johansson T., Raimondi V., Svanberg S., Tiano P., Tomaselli L., Weibring P., Experiments on stony monument monitoring by laser-induced fluorescence, *J. Cult. Herit.* (2000) 1:S345-S348.
3. Caneve L., Colao F., Fantoni R., Fiorani L., Scanning lidar fluorosensor for remote diagnostic of surfaces, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* (2013) 720, 164–167.
4. Edwards H.G.M., Jorge Villar S. E. and Eremin K. A., “Raman spectroscopic analysis of pigments from dynastic Egyptian funerary artefacts”, *J. Raman Spectrosc.* (2004) 35, 786–79.
5. Calza C., Freitas R. P., Brancaglioni A. Jr. and Lopes R. T., “Analysis of artifacts from ancient Egypt using an EDXRF portable system”, 2011 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011, Belo Horizonte, MG, Brazil, October 24-28, 2011 ISBN: 978-85-99141-04-5
6. Colao F., Caneve L., Fantoni R., Fiorani L., Palucci A., Scanning hyperspectral lidar fluorosensor for fresco diagnostics in laboratory and field campaigns, in: *Lasers in the Conservation of Artworks*, M. Castillejo, P. Moreno, M. Oujja, R. Radvan, J. Ruiz (Eds.), Boca Raton, US, 2008
7. Caneve L., Colao F., Del Franco M., Palucci A., Pistilli M., Spizzichino V., Multispectral imaging system based on laser-induced fluorescence for security applications, *Proc. SPIE 9995, Optics and Photonics for Counterterrorism, Crime Fighting, and Defence XII*, 999509 (November 16, 2016); doi: 10.1117/12.2240924
8. Librando V., Minniti Z., Lorusso S., Ancient and modern paper characterization by FTIR and Micro-Raman spectroscopy, *Conservation Science in Cultural Heritage* (2011) 11, 249-268. ISSN 1973-9494. Available at: <<https://conservation-science.unibo.it/article/view/2700/2099>>. Date accessed: 30 June 2020. doi:<https://doi.org/10.6092/issn.1973-9494/2700>.
9. Conti C., Striova J., Aliatis I. et al., Portable Raman versus portable mid-FTIR reflectance instruments to monitor synthetic treatments used for the conservation of monument surfaces, *Anal. Bioanal. Chem.* (2013) 405, 1733–1741. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6594-2>
10. Daher C., Paris C., Le Hô A.S., Bellot-Gurlet L., Echard J.P., A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes, *J. Raman Spectrosc.* (2010) 41 (11), 1204-1209. [ff10.1002/jrs.2693](https://doi.org/10.1002/jrs.2693). [ff10.1002/jrs.2693](https://doi.org/10.1002/jrs.2693). [ffhal-00864287f](https://doi.org/10.1002/jrs.2693)

ENEA  
Servizio Promozione e Comunicazione  
[www.enea.it](http://www.enea.it)

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati  
gennaio 2021