#### V. SPIZZICHINO, L. CANEVE

Dipartimento Nucleare Divisione Tecnologie Fisiche e Sicurezza Laboratorio Diagnostica e Metrologia Centro Ricerche Frascati

# C. COVARELLI

ENEA guest

REPORT SULLA CAMPAGNA DI MISURE LIF SUI FRAMMENTI DELLA COSIDDETTA STATUA DI APOLLO NELL'AMBITO DEL PROGETTO FRAGMENTA PALATINA QUAERERE

RT/2024/11/ENEA



#### V. SPIZZICHINO, L. CANEVE

Dipartimento Nucleare Divisione Tecnologie Fisiche e Sicurezza Laboratorio Diagnostica e Metrologia Centro Ricerche Frascati

## C. COVARELLI ENEA guest

# REPORT SULLA CAMPAGNA DI MISURE LIF SUI FRAMMENTI DELLA COSIDDETTA STATUA DI APOLLO NELL'AMBITO DEL PROGETTO FRAGMENTA PALATINA QUAERERE

RT/2024/11/ENEA



I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina 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.

### REPORT SULLA CAMPAGNA DI MISURE LIF SUI FRAMMENTI DELLA COSIDDETTA STATUA DI APOLLO NELL'AMBITO DEL PROGETTO FRAGMENTA PALATINA QUAERERE

Valeria Spizzichino, Luisa Caneve, Carmen Covarelli

#### Riassunto

Nell'ambito di collaborazioni già consolidate tra INFN, ENEA e Parco Archeologico del Colosseo, è stato svolto il progetto intitolato *"Fragmenta Palatina quaerere"* patrocinato dall'accademia dei Lincei nell'ambito dei progetti del centro CERIF (Centro Linceo di Ricerca sui beni culturali di Villa Farnesina). Il progetto ha come scopo la ricostruzione della statua di Augusto al palatino (o di parte di essa) a partire dai frammenti marmorei presenti nell'area della Villa di Augusto. Da precedenti studi è risultato che i frammenti possano però essere afferenti a più statue. Quindi il lavoro presenta due principali difficoltà: la prima è distinguere i molti frammenti in classi di appartenenza ai diversi monumenti, la seconda è ricostruire la geometria e la morfologia della statua di Apollo. Tale difficoltà è amplificata dal fatto che i frammenti disponibili non sono sicuramente esaustivi del monumento, ma non si ha una misura della quantità di materiale mancante.

Mentre l'INFN, utilizzando scansioni tridimensionali dei frammenti, precedentemente realizzati da una ditta privata su commissione del Parco Archeologico, si è proposto di applicare reti neuronali al fine di valutare la compatibilità morfologica dei singoli frammenti tra loro, il Laboratorio di Diagnostica e Metrologia dell'ENEA ha svolto un'analisi dei reperti tramite sistemi a scansione per la Fluorescenza Indotta da Laser (LIF) accoppiati a metodi di analisi multivariata per la classificazione dei frammenti marmorei.

Nel presente report sono riportati i risultati ottenuti nell'ambito di questa attività da parte dell'Enea.

Parole chiave: Diagnostica, Fluorescenza indotta da laser, marmo, Palatino.

## Abstract

As part of the already consolidated collaborations among INFN, ENEA and the Colosseum Archaeological Park, the project entitled "Fragmenta Palatina guaerere" was carried out, sponsored by the Accademia dei Lincei as part of the projects of the CERIF center (Lincean Research Center on cultural heritage of Villa Farnesina). The project aims to reconstruct the statue of Apollus on the Palatine (or part of it) starting from the marble fragments present in the area of the Villa of Augustus. Previous studies have shown that the fragments may, however, belong to multiple statues. Therefore, the work presents two main difficulties: the first one is to distinguish the many fragments into classes of belonging to the different monuments, the second is to reconstruct the geometry and morphology of the statue of Augustus. This difficulty is amplified by the fact that the available fragments are certainly not exhaustive of the monument, but there is no measure of the quantity of missing material. While the INFN, using 3D scans of the fragments, previously carried out by a private company commissioned by the Archaeological Park, proposed to apply neural networks in order to evaluate the morphological compatibility of the individual fragments with each other, the Diagnostics and Metrology Laboratory of 'ENEA carried out an analysis of the finds using Laser Induced Fluorescence (LIF) scanning systems coupled with multivariate analysis methods for the classification of marble fragments.

In the present report the results obtained as part of this activity by ENEA are presented.

**Keywords:** Diagnostics, laser induced fluorescence, marble, Palatine.

# SOMMARIO

1.	INTRODUZIONE	5
2.	ORGANIZZAZIONE DELLA CAMPAGNA DI MISURA ED ASPETTI SPERIMENTALI	5
3.	MISURE LIF SU PRODOTTI DI RESTAURO TAL QUALI	6
4.	MISURE LIF SU FRAMMENTI TRATTATI CON PRODOTTI DI RESTAURO	9
5.	MISURE LIF DEI CAMPIONI POST-ABRASIONE	18
6.	MISURE LIF SU FRAMMENTI MARMOREI DELLA PRESUNTA STATUA DI APOLLO	21
7.	CONFRONTO MISURE LIF SU FRAMMENTI "ATTACCATI"	. 57
8.	CONCLUSIONI	. 73
9.	BIBLIOGRAFIA	. 74

## Riassunto

Nell'ambito di collaborazioni già consolidate tra INFN, ENEA e Parco Archeologico del Colosseo, è stato svolto il progetto intitolato *"Fragmenta Palatina quaerere"* patrocinato dall'accademia dei Lincei nell'ambito dei progetti del centro CERIF (Centro Linceo di Ricerca sui beni culturali di Villa Farnesina). Il progetto ha come scopo la ricostruzione della statua di Augusto al palatino (o di parte di essa) a partire dai frammenti marmorei presenti nell'area della Villa di Augusto. Da precedenti studi è risultato che i frammenti possano però essere afferenti a più statue. Quindi il lavoro presenta due principali difficoltà: la prima è distinguere i molti frammenti in classi di appartenenza ai diversi monumenti, la seconda è ricostruire la geometria e la morfologia della statua di Apollo. Tale difficoltà è amplificata dal fatto che i frammenti disponibili non sono sicuramente esaustivi del monumento, ma non si ha una misura della quantità di materiale mancante.

Mentre l'INFN, utilizzando scansioni tridimensionali dei frammenti, precedentemente realizzati da una ditta privata su commissione del Parco Archeologico, si è proposto di applicare reti neuronali al fine di valutare la compatibilità morfologica dei singoli frammenti tra loro, il Laboratorio di Diagnostica e Metrologia dell'ENEA ha svolto un'analisi dei reperti tramite sistemi a scansione per la Fluorescenza Indotta da Laser (LIF) accoppiati a metodi di analisi multivariata per la classificazione dei frammenti marmorei.

Nel presente report sono riportati i risultati ottenuti nell'ambito di questa attività da parte dell'Enea.

Parole chiave: Diagnostica, Fluorescenza indotta da laser, marmo, Palatino

## Abstract

As part of the already consolidated collaborations among INFN, ENEA and the Colosseum Archaeological Park, the project entitled "Fragmenta Palatina guaerere" was carried out, sponsored by the Accademia dei Lincei as part of the projects of the CERIF center (Lincean Research Center on cultural heritage of Villa Farnesina). The project aims to reconstruct the statue of Apollus on the Palatine (or part of it) starting from the marble fragments present in the area of the Villa of Augustus. Previous studies have shown that the fragments may, however, belong to multiple statues. Therefore, the work presents two main difficulties: the first one is to distinguish the many fragments into classes of belonging to the different monuments, the second is to reconstruct the geometry and morphology of the statue of Augustus. This difficulty is amplified by the fact that the available fragments are certainly not exhaustive of the monument, but there is no measure of the quantity of missing material. While the INFN, using 3D scans of the fragments, previously carried out by a private company commissioned by the Archaeological Park, proposed to apply neural networks in order to evaluate the morphological compatibility of the individual fragments with each other, the Diagnostics and Metrology Laboratory of 'ENEA carried out an analysis of the finds using Laser Induced Fluorescence (LIF) scanning systems coupled with multivariate analysis methods for the classification of marble fragments.

In the present report the results obtained as part of this activity by ENEA are presented.

Keywords: Diagnostics, laser induced fluorescence, marble, Palatine

# 1. INTRODUZIONE

Le attività riportate nel presente report rientrano nel progetto "*Fragmenta Palatina quaerere*" patrocinato dall'accademia dei Lincei nell'ambito dei progetti del centro CERIF (Centro Linceo di Ricerca sui beni culturali di Villa Farnesina). Al progetto hanno partecipato il Parco Archeologico del Colosseo, ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile) e INFN (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare).

Il progetto riguarda 675 frammenti marmorei, rinvenuti presso la Casa di Augusto, all'interno del parco archeologico. L'obiettivo finale del progetto è la ricomposizione della presunta statua di Apollo Palatino.

Il contributo di ENEA riguarda la classificazione dei frammenti sulla base di misure di Fluorescenza Indotta da Laser (LIF), svolte *in situ*, combinate all'utilizzo di metodi statistici di analisi multivariata e clustering.

La campagna di misure si è svolta durante l'intero mese di febbraio 2023. Durante tale campagna sono state svolte le seguenti attività:

- Misure LIF su prodotti di restauro tal quali (non applicati su marmo) impiegati negli interventi di recupero dei frammenti effettuati in precedenza.
- Misure LIF su frammenti in marmo similare forniti dal parco, ma non afferenti alla statua di Apollo, prima e dopo trattamento con materiali di restauro moderni impiegati negli interventi di recupero effettuati in precedenza.
- Misure di fluorescenza indotta da laser (LIF) su tutti i frammenti (675). In molti casi le misure sono state ripetute in più aree dello stesso frammento per valutare l'omogeneità del materiale od evitare zone chiaramente affette dalla presenza di materiali di restauro moderni.
- Misure LIF su aree abrase di frammenti che presentano segnali relativi a materiali polimerici di restauro sull'intera superficie disponibile.

Le prime due attività citate si sono rese necessarie dal momento che è risultata evidente la presenza di polimeri sintetici tipici del restauro di materiali lapidei su molti dei frammenti analizzati. Si è, quindi, deciso di costruire un set di campioni e di misure di riferimento che permettessero una più corretta valutazione degli spettri LIF collezionati sui frammenti della statua di Apollo.

Nelle prossime sezioni sono illustrate le attività ed i relativi risultati.

# 2. ORGANIZZAZIONE DELLA CAMPAGNA DI MISURA ED ASPETTI SPERIMENTALI

Per le misure di fluorescenza indotte da laser, è stato utilizzato un sistema LIF prototipale a scansione di punto sviluppato presso il Laboratorio di Diagnostica e Metrologia del centro di ricerca ENEA di Frascati (V.Spizzichino, 2015). Il sistema utilizza una sorgente laser a 266 nm e fornisce l'intero spettro di fluorescenza nell'intervallo 270-850 nm per ogni punto esaminato. Lo strumento è portatile, non invasivo e può lavorare a distanza di alcuni metri dalla superficie da indagare. La movimentazione dell'ottica di invio del fascio laser, guidata da software, permette di eseguire una scansione dell'area che si vuole esaminare. L'emissione di fluorescenza emessa è raccolta da uno spettrometro compatto QE-Pro OceanOptics, attivo nell'intervallo 190-950 nm, con gating non sufficientemente rapido da poter considerare trascurabile la luce ambiente. Questa ultima caratteristica ha reso necessaria la

realizzazione di una struttura che permettesse di isolare il sistema dalla luce esterna durante lo svolgimento delle misure. In **Figura 1** è mostrato lo strumento LIF durante la campagna di misure nel laboratorio approntato *in situ*. I frammenti di medie dimensioni sono stati sistemati su ripiani lungo le pareti in modo tale da non dover essere spostati per le misure, grazie alla possibilità di movimentare il sistema LIF. I frammenti più piccoli, raggruppati in cassette, sono stati analizzati su un apposito portacampioni in una postazione fissa. I frammenti di dimensioni maggiori, non potendo essere spostati, sono stati lasciati sul pavimento della sala principale del laboratorio e lì analizzati.



*Figura 1*: *Il sistema LIF a scansione di punto all'interno del laboratorio allestito nei magazzini della casa di Augusto, durante la campagna di misure.* 

La progettazione e la realizzazione dell'ambiente di lavoro sono state a cura della ditta COID, la quale ha messo a disposizione anche un operatore per la movimentazione dei frammenti ed una restauratrice che ha affiancato il personale ENEA durante lo svolgimento dell'intera campagna di misure.

Per tutti i frammenti sono state applicate le stesse condizioni sperimentali (energia laser al 90%, tempo di integrazione del segnale di fluorescenza di 1 secondo), svolgendo delle scansioni di 4x4 pixel su un'area selezionata in base alla dimensione del frammento. Per ciascun campione si sono, quindi, ottenute 16 misure (ciascuna relativa all'integrazione di 10 spari laser) su punti vicini, ma differenti, della superficie, in modo da mediare quanto più possibile la possibile disomogeneità superficiale. Nei casi dubbi, la scansione è stata ripetuta su altre aree del frammento per ottenere una maggiore rappresentatività od escludere aree con presenza di interferenti.

# 3. MISURE LIF SU PRODOTTI DI RESTAURO TAL QUALI

Sono stati presi in considerazione tutti i prodotti di restauro dichiarati come applicati nell'ambito dell'ultima campagna di restauro dei frammenti avvenuta nel corso del 2021.

Su tali materiali, depositati su alluminio, sono state svolte misure LIF nelle stesse condizioni sperimentali utilizzate per la campagna di misure sui frammenti marmorei.

I materiali considerati sono:

- paraloid B72, diluito in 20% di acetone
- RC 70 in forma pura
- acril 33 diluito in 20% d'acqua
- acril ME in 3% d'acqua
- carbonato d'ammonio diluito in 10% d'acqua
- EDTA bisodico diluito in 5% d'acqua
- Biotin in 5% d'acqua
- Preventol diluito in 3% d'acqua

Gli spettri ottenuti sono riportati in **Figura 2**.

Per ottenere tali spettri, i materiali di restauro sono stati stesi su alluminio (privo di segnali di fluorescenza) ed analizzati immediatamente, prima dei tempi di asciugatura. Su ciascun campione sono state fatte almeno 16 misure in punti adiacenti tra loro, per tenere conto dell'eventuale variabilità dei materiali. I segnali di fluorescenza così ottenuti sono poi stati mediati.

Come si può notare in **Figura 2**, tutti i materiali analizzati hanno dei segnali caratteristici, anche molto intensi (come nel caso del silicato di etile RC70 e dell'Acril ME). La loro eventuale presenza sulle superfici dei frammenti marmorei, quindi, comporta un'importante interferenza, in grado di falsare, se non addirittura di oscurare il segnale di fluorescenza dovuto al materiale costituente i frammenti.

Per approcciare in modo più corretto possibile l'analisi dei frammenti si è, pertanto, deciso di procedere alla preparazione di campioni di riferimento: frammenti marmorei analoghi a quelli oggetto del progetto, trattati coerentemente agli interventi di restauro subiti dai frammenti della Statua di Apollo, sia per quanto riguarda i materiali usati, sia per quanto riguardo i metodi di applicazione utilizzati.



Figura 2. Spettri LIF dei materiali di restauro puri depositati su alluminio

# 4. MISURE LIF SU FRAMMENTI TRATTATI CON PRODOTTI DI RESTAURO

Durante la registrazione degli spettri LIF relativi ai frammenti della statua sono risultate frequentemente presenti bande a lunghezze d'onda inferiori a 320 nm, generalmente significative della presenza di polimeri sintetici riconducibili a prodotti di restauro di uso comune (ad esempio acrilici). Sono, quindi, state fatte delle misure LIF sui prodotti di restauro, utilizzati nei trattamenti di restauro avvenuti nell'estate del 2022, sia in forma pura e sia applicati su marmo con lo scopo di confrontare gli spettri LIF ottenuti da queste misurazioni, con quelli ottenuti nel corso delle misurazioni sui frammenti.

Per poter effettuare le misure sono stati utilizzati 3 frammenti in marmo non catalogati e sono stati nominati come "campione 1", "campione 2" e "campione 3".

È da specificare che la preparazione dei campioni e il trattamento dei prodotti di restauro sono stati eseguiti dalla restauratrice della ditta COID che ci ha accompagnato nel corso della campagna di misure presso il Palatino.

In una faccia dei campioni 1 e 2 sono state disegnate 4 caselle e in ciascuna casella è stato applicato un prodotto di restauro specifico. Le 4 caselle sono state chiamate A, B, C, e D.

Più precisamente sono stati applicati, <u>campione 1</u>:

- casella A: paraloid B72, diluito in 20% di acetone
- casella B: EDTA bisodico diluito in 5% d'acqua
- casella C: RC 70 in forma pura
- casella D: carbonato d'ammonio diluito in 10% d'acqua.

Per quanto riguarda il <u>campione 2</u>:

- casella A: acril 33 diluito in 20% d'acqua
- casella B: Biotin in 5% d'acqua
- casella C: l'acril ME in 3% d'acqua
- casella D: Preventol diluito in 3% d'acqua.

Di seguito sono riportate le foto dei prodotti di restauro in forma pura e dei campioni 1 e 2 (**Figura 3** e **Figura 4**).



Figura 3. Prodotti di restauro in forma pura



Figura 4. Campione 1(a sinistra), campione 2(a destra)

Prima dell'applicazione dei prodotti di restauro, sono stati acquisiti gli spettri di fluorescenza di ciascuna casella nei campioni 1 e 2 non trattati, mostrati in **Figura 5** e **Figura 6**.



**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. Figura 5**: spettri medi delle aree individuate A, B, C e D del campione 1 prima dei trattamenti. Tal quali sopra, normalizzati in basso.**Errore.** L'origine riferimento non è stata trovata.



Gli spettri LIF, sia nel campione 1 che nel campione 2, riflettono lo spettro di fluorescenza del marmo, senza mostrare alcun picco particolare.

Successivamente sono stati applicati i prodotti di restauro in ciascuna casella dei campioni 1 e 2 e dopo 5-10 min sono state eseguite le misure LIF in due modi differenti: la prima misura è stata fatta con un'unica scansione sull'intera facciata del campione per avere un confronto visivo in maniera immediata tra le 4 zone trattate in modi differenti e anche il bordo del campione che equivale a qualche mm di marmo non trattato.

Poi sono state fatte le misure LIF area per area trattata (Figura 7) e sono state denominate:



*Figura 7.* Spettri LIF delle caselle A (in alto a sinistra), B (in alto a destra), C (in basso a sinistra) e D (in basso a destra) del campione 1, dopo il trattamento.

Lo spettro relativo alla casella A del campione 1 (trattamento con Paraloid B72) mostra un picco a 292,5 nm e due bande a 325 e 335 nm. Nelle caselle B e D si osserva semplicemente lo spettro di fluorescenza



del marmo. Lo spettro relativo alla casella C mostra anch'esso due deboli bande a 325 e 335 nm, ma un picco a 290 nm molto più intenso rispetto a quello dell'area A.

*Figura 8.* Spettri LIF delle caselle A (in alto a sinistra), B (in alto a destra), C (in basso a sinistra) e D (in basso a destra) del campione 2, dopo il trattamento.

Nello spettro relativo alla casella A del campione 2 (trattamento fatto con Acril33) si può osservare un picco a 300 nm, mentre in quello relativo alla casella C, un picco a 285 nm. Nelle caselle B e D non si osservano variazioni significative rispetto allo spettro della superficie non trattata.

Si è voluto indagare in maggiore dettaglio le eventuali modifiche indotte dalla presenza del Biotin e si è preso in considerazione un ulteriore campione: CAMPIONE 3 (**Figura 9**). È stata seguita la stessa procedura di misura dei due campioni precedenti: è stato acquisito uno spettro di fluorescenza prima dell'applicazione del prodotto (CAMPIONE 3\_PRE\_MARMO). Dopo 5-10 min, è stato acquisto un altro spettro di fluorescenza. La misura LIF è stata fatta lungo una striscia che copre interamente una faccia del campione 3 (**Figura 10**).

Si può osservare nello spettro relativo al campione 3 in seguito all'aggiunta del Biotin un picco a 675 nm.



Figura 9. Campione 3



Figura 10. Spettro LIF del campione 3 prima dell'applicazione del Biotin (sinistra) e dopo (destra).

Dopo un mese dal termine della campagna di misure, sono stati acquisiti nuovi spettri di fluorescenza dei campioni trattati con i prodotti di restauro, con l'obiettivo di verificare ancora una volta la presenza dei picchi relativi ai prodotti di restauro applicati, una volta completata l'asciugatura di questi ultimi. Nella **Figura 11** e **Figura 12** sono presentate le scansioni sui due campioni 1 e 2 a tre tempi differenti: 10 minuti dopo il trattamento, due giorni dopo, un mese dopo. La geometria di misura per i primi due casi è la stessa. Per la misura a distanza di un mese la geometria è leggermente differente (misure svolte in laboratorio ENEA), come appare chiaro dalle immagini di fluorescenza presentate. In questo caso non sono mostrati gli spettri ma delle immagini di fluorescenza dell'intera superficie del campione (confrontare con **Figura 4**) a 5 differenti lunghezze d'onda: 445 nm, 376 nm, 340 nm, 315 nm, 290 nm. Per questa ultima banda di è inserita anche l'immagine di fluorescenza derivata dai dati normalizzati. Si nota come il risultato si modifichi leggermente nel tempo e come la superficie risulti piuttosto omogenea nel visibile, ma con evidenti disomogeneità nell'UV (la superficie, infatti, non presenta differenze visibili ad occhio nudo).



*Figura 11*: Immagini di fluorescenza a 5 differenti lunghezze d'onda a tre tempi differenti (l:10 minuti dopo l'applicazione, ll: due giorni dopo l'applicazione, ll: un mese dopo l'applicazione) per il campione 1.



*Figura 12*: Immagini di fluorescenza a 5 differenti lunghezze d'onda a tre tempi differenti (I:10 minuti dopo l'applicazione, II: due giorni dopo l'applicazione, III: un mese dopo l'applicazione) per il campione 2.

Anche sul campione 3 è stata ripetuta la misura per valutare l'effetto finale dell'applicazione del Biotin (**Figura 13**).



Figura 13. Spettro LIF del campione 3 post trattamento a distanza di un mese dall'applicazione.

Anche in questo caso è evidente una stabilizzazione del segnale a distanza di qualche giorno dall'applicazione.

## 5. MISURE LIF DEI CAMPIONI POST-ABRASIONE

Come già detto, nel corso della campagna di misura sono stati osservati molti spettri che differivano da quello del marmo, in moltissimi frammenti. A questo proposito, in aggiunta al trattamento dei campioni 1, 2 e 3 coi prodotti di restauro, è stata eseguita un'abrasione di due frammenti (frammento 404 e frammento 358), i quali sono stati denominati come campione 4 e campione 5. Tale operazione è stata autorizzata dai restauratori del parco archeologico, che ne hanno evidenziato la necessità per prendere decisioni sul successivo modus operandi. L'abrasione dei due campioni è stata realizzata dalla restauratrice della ditta COID. Lo scopo è stato valutare la profondità fino a cui risulti ancora presente e rilevabile il materiale sintetico usato per il consolidamento dei frammenti.

Per quanto riguarda il campione 4 (404) sono state individuate due zone differenti in cui realizzare l'abrasione a livello superficiale e sono state chiamate A e B (**Figura 14**).



Figura 14. Abrasione della zona A (sinistra) e B (destra) del campione 4(404).

Successivamente su ciascuna zona abrasa sono state di nuovo svolte misure LIF (Figura 15).



Figura 15: Spettro LIF post abrasione della zona A e B del campione 4(404).

Si può osservare che continua ad essere presente la banda a 295 nm, sicuramente relativa a dei prodotti di restauro presenti nel campione, anche dopo l'abrasione superficiale effettuata.

Il campione 5 (358), a differenza del campione 4, ha subito più azioni abrasive nella stessa zona (**Figura 16**) per arrivare più in profondità e, dopo ciascuna azione, sono state realizzate diverse misure LIF (**Figura 17**).



*Figura 16. Campione 5 in cui è possibile vedere la zona soggetta ad abrasione profonda.* 

Grazie a questo lavoro, possiamo confermare un abbondante uso dei prodotti di restauro, tale da penetrare e raggiungere i livelli sub-superficiali del campione, a diversi millimetri di profondità.



Figura 17. Spettri LIF a confronto delle varie profondità di abrasione del campione 5(S358)

# 6. MISURE LIF SU FRAMMENTI MARMOREI DELLA PRESUNTA STATUA DI APOLLO

Su tutti i frammenti sono state eseguite misure LIF su almeno 16 punti differenti di aree in apparenza non lavorate più o meno grandi, dipendentemente dalle dimensioni dei frammenti stessi. In tal modo si è cercato di mitigare l'effetto di una eventuale disomogeneità superficiale del materiale studiato.

Nei casi in cui sono state rivelate tracce di materiali sintetici di restauro negli spettri, le misure sono state ripetute su una o più aree differenti. Per alcuni frammenti non è stato possibile trovare alcuna area senza tracce di polimeri e materiali di restauro.

In una prima fase di analisi, sono state calcolate le medie sui 16 spettri per ciascun frammento. Tali spettri medi sono stati catalogati secondo logiche legate alla presenza o meno di bande caratteristiche. I risultati di tale catalogazione sono riportati nella tabella seguente ( **Tabella 1**), dove *d* sta debole, *md* per molto debole, *i* per intensa, *mi* per molto intensa, *s* per spalla, N per normale (ossia spettro non affetto da interferenze dovute alla presenta di patine nel range spettrale sopra i 340 nm).

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
1 (testa)							
2 (piede)							
3						d	
4						S	
5							
6						d	
7						d	
8						d	
9						d	
10						d	
11						s +307 nm	
12						d	
13						d	
14						s +307 nm	
15							
16					shift a sx a 465 nm	S	
17						d	
18							
19						d	
20	N						
21						d	
22							
23							
24	N					d	
25						S	
26							
27							
28						S	
29							
30							
31						d	
32							
33							
34							
35					solo uno spettro shift a sx e picco a 435 nm		
36						d	
37						d	
38						s +307 nm	
39							
40	N					d	
41	N						
42						d	
43							
44							
45							
46	N						
47b							

 Tabella 1. Catalogazione degli spettri LIF dei frammenti in base a caratteristiche spettrali.

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
48							
49							
49b							
50							
50h							
500 E1							
51							
52							
53							
530							
54							
54b							
55							
55b							
56							
56b							
57							
58	md						
59							
60							
60b							
61	md						
61b	md						
610	Ind						
62							
63							
64							
65							
65b							
66							
67			a 600 nm				
67b							
68							
69							
70							
70b							
70c							
71							
71b							
72							
73							
74							
75							
76							
76h							
700						md	
70						mu	
/ð 70h							
79							
80							
81							

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
82			a 652,5; 680; 705; 735		alcuni spettri a dx a 435 nm		
82b			a 652,5; 677,5; 705		alcuni spettri a 590 nm		
83							
84							
84b							
84c							
85							
86							
87							
87b							
88							
89							
90							
91						+ 365 nm	
91b							
91c							
91d							
92							
93						d	
94							
946						solo uno spettro	
95							
956							
96							
97							
98							
980							
100						Ь	
100						u	
101							
102b							
103							
104			a 652,5; 680; 705		shift a 530 nm		
105							
106					shift a 530 nm		
107			d a <u>610 nm</u>				
108							
108b						d	
109							
109b							
111							
112							
113							
114					shift a 530 nm		

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 200 pm)	misure da escludere (picchi nella banda	misure da escludere (picchi tra 600	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
	500 mm	centrale)	e 803 minj				
115							
116							
117							
118						md	
119							
119b							
120							
121			d a 610 nm				
122							
123		picco a 500					
		nm					
123b							
124	d					d	
125							
125 b							
126						S	
127							
127b			600				
128			s a 600 nm				
129							
1296							
1290							
130							
1306							
131							
132							
133 122b						d	
1330						u	
134 124b						d	
1340						md	
135						ma	
150							
137						d	
138						+ 330	
139							
140							
141							
142							
143							
143b							
144	md						
145							
146							
147							
147b							
149							
150							
151						d	
152							
153						d	
154						d	
155							
156							

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
157							
158							
158b							
159							
159b							
160						md	
161							
161b							
162							
163							
164							
165							
166							
167							
168							
1680							
1680							
169					shift a 530 nm		
170					shift a 530 nm		
171					shift a 530 nm		
172					shift a 530 nm		
173					shift a 530 nm		
17/							
174			gobba a 600				
175			nm				
176						S	
177							
17/b							
1/8	d						
1/9	<u> </u>					d	
101	Ь					d	
187	u					u	
102					shift a 530 nm		
183					shift a 530 nm		
184							
185					shift a 530 nm	d	
186						d	
186b						d	
187							
188							
189							
190							

	misure da	misure da escludere	misure da	h	shift della		staski a 220 a
misure LIF	escludere	(picchi nella	escludere	bande a 340	banda	picco a 340	277 5 nm
	(picco a 290- 300 nm)	banda	(piccili tra 600	e 560 mm	centrale		577,51111
	500 1111	centrale)					
191		qualche					
		spettro con					
		picco a 502,5					
101h		nin gualche					
1910		spettro con					
		picco a 502.5					
		nm					
192						S	
193					shift a 530 nm		
					sinit a 550 min		
194							
195							
195b							
196						S	
19/							
100							
130					shift a 530 nm		
199	d						
200	md						
201							
202							
203					shift a 530 nm		
					sint a 550 min		
204							
205		502,5; 545;572,5					
205b		502,5; 545; 572,5					
205c							
205d							
206							
207					shift a 530 nm		
208							
209							
210							
211							
212							
213						S	
214							
215							
216						S	
217						S	
218							
219							
2190							
2190							
220							
221							
222			2	8			
224							
225							

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
226							
227							
228							
229							
230							
231							
232							
233							
234							
235							
236							
237							
237b							
238					shift a 530 nm		
239							
240							
241							
242							
243							
244							
245							
245b							
246							
247					shift a 530 nm		
248						d	
248b						d	
248d						md	
249		picco a 502,5 nm					
249b							
249c		picco a 502,5 nm					
250							
251		picco a 502,5 nm					
251b		picco a 502,5 nm					
252			s a 600 nm				
253							
254							
254b							
255							
256							
257							
258							
259							
260						d	
261							
262	md		2	9			
263							
2630							
264							
למ/ ו					1		1

misure LIF	misure da escludere	misure da escludere (picchi nella	misure da escludere	bande a 340	shift della banda	picco a 340	picchi a 330 e
	(picco a 290- 300 nm)	banda	(picchi tra 600 e 805 nm)	e 380 nm	centrale	nm	377,5 nm
255		centrale)					
266							
267					shift a 530 nm		
268	d					d	
269							
270							
271							
272							
273							
274							
274b			a 600 nm				
275							
276							
277							
278							
2780							
279					shift verso sy		
280					a 435 nm		
281						d	
282							
					shift a 530 nm		
283	d					d	
284			a 610 nm e				
			picchi a 652,5;		shift a 530 nm		
			680; 705; 735;				
20.45			/65				
2840			a oto nin e				
			680: 705: 735		shift a 530 nm		
			765				
284c					chift a E20 pm		
					Shint a 530 nm		
284d	mi				shift a 530 nm		
285	1 20E pm						
280 286b	+ 505 1111						
2800							
287	md						
289							
290							
291							
292							
293	d						
294	d						
295							
296							
297							
298							
299							
300	d						
301				n			
302			3	U		d	
303							
304							

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
305							
306							
307							
308							
309							
309b							
310							
311							
312							
313							
314						md	
315							
316							
					shift a 530 nm		
317							
318							
319							
320	d					d	
321						d	
322							
323	d					d	
324						d	
325							
326							
327							
328							
329	+ 325 nm						
329b	+ 325 nm						
330							
331							
332							
333	d					d	
334							
335						d	
335b							
336							
337							
338					shift a 530 nm		
339							
340							
341							
342							
343						d	
344							
344b							
345	md					md	
345b							
346						md	
misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
------------	--	---	--	-------------------------	----------------------------------	-------------------	----------------------------
347							
347b	md						
347c							
348							
349							
350							
351							
352							
353						S	
354							
355							
356							
356b							
357							
357h							
358							
358h							
3580							
358d	d					d	
2580	u					ŭ	
250E							
						d	
						u	
5)							
359							
360							
361						d	
362						u	
363							
364	<u></u>						
3640							
3640							
365							
3650							
366						d	
366b						d	
367							
368						md	
369					a 540 nm		
369 b							
370						d	
371							
371b							
372						d	
373							
374							
375	d					d	
376						S	
377							
378						d	
379							
380							
				2			

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
381						d	
382							
383						d	
384					shift a sx a		
					465 nm e a		
					310 e 325		
					(solo in 2		
					spettri)		
385							
385b	md						
386							
386b						md	
387						md	
388							
389						S	
389b							
390							
390b							
391							
392							
393							
394							
395							
395b							
396							
396b						d	
397	d					d	
397b	d					d	
398							
398b							
398c							
399							
400							
401					- 1- 1 <b>6</b>		
402					a 530 nm	d	
403							
403b							
404							
404b	md						
404c							
404d	d					d	
404e	d						
405							
406							
406b							
406c							
406d							
407							
408			7	7			
4080			<u> </u>	0			
4000	1		1				

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
409					shift a 530 nm		
409b					shift a 530 nm		
410						d	
411							
412						d	
413				md			
414				d			
415							
415b						S	
416							
417							
418							
419							
420							
421							
421b							
422						S	
423							
424						S	
425							
426							
427						S	
428							
429							
430							
431							
432							
433							
434							
435							
436				md			
437							
438							
439					shift a 530 nm		
439b							
440							
441							
442							
443						d	
444							
445							
446				md			
447							
448						d	
449							
450							

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
451						d	
452							
453						+ 370 nm	
454							
454b						d	
455							
456							
456b							
456c	d						
457						md	
458							
459						Ь	
460						4	
460						Ь	
461						u	
462						d	
403						u	
464						-1	
465						u	
466						+ 380 nm	
467	md					md	
468							
469							
470							
471						d	
471b						d	
472							
473							
474						d	
475							
476							
477							
477b							
478						d	
479							
479b						+ 370 nm	
479c							
479d						md	
480							
481						md	
482							
483							
484							
485					shift verso sx		
486					a 465 nm	Ь	
400						~	
/100	d					d	
400	md					md	
409			7	<u>Б</u>		ind	
450			J	J			

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
491							
492						d	
493							
494							
495						d	
496							
496b						d	
497							
498	d						
499							
500							
501							
502							
503						+ d a 380 nm	
504							
505							
506							
507							
507h							
5070							
508							
509							
510							
511							
512							
513							
514							
515							
516	ma						
517						d	
518							
519							
520							
521						d	
522							
523						md	
524				d			
525							
526							
527							
527b							
528							
529							
530							
531						d	
532						md	
533						S	
534							

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
535			a 710; 737,5; 767,5 e 805 nm				
535b							
536						+ s a 380 nm	
537							
538							
539							
540							
541						d	
542			655, 677.5, 705, 735				
542b			655, 677.5, 705, 735				
543							
544							
545						md	
546							
547							
548						S	
549							
550							
550b							
551				md			
552							
553						d	
553b							
553c							
553d							
554							
555						d	
556							
557							
558							
558b							
559							
560						d	
561							
562							
563						md	
564						md	
565						md	
566						md	
567							
568				d			
569							
570						d	
571							
572							
573			3	7			
574						d	
575						d	

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
576							
577						d	
578							
579							
580							
580b							
581							
581b							
582							
583							
584							
585						d	
586							
587					+ 530 nm		
588							
589							
590							
591							
592							
593	md					md	
594						d	
595							
596							
597							
598							
599							
600							
600b							
601	d						
601b							
601c						d	
601d							
602						d	
603							
604							
605							
606						d	
607							
608						S	
609							
610						d	
610b						+ 380 nm	
611				S			
612							
613	md					md	
614						md	
615						md	
010	I	I	I		l		I

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
616							
617							
618							
619						md	
620	md					md	
621	md					md	
622							
623							
624						+ 380 nm	
625							
626							
627						md	
628							
629							
630							
631						+ 380 nm	
632							
633							
634							
635							
636						Ь	
627			s a 600 nm			d	
629			5 a 000 mm			u	
628h						d	
620						u	
640							
640							
641							
642							
643							
644				-1			
645	and a			u			
646	ma					ma	
647						d	
648						<u>a</u>	
648b						ma	
649						+ 380 nm	
650							
651	md					md	
652	md					md	
653						md	
654						d	
655							
656						d	
657							
658				d			
659							
660							

misure LIF	misure da escludere (picco a 290- 300 nm)	misure da escludere (picchi nella banda centrale)	misure da escludere (picchi tra 600 e 805 nm)	bande a 340 e 380 nm	shift della banda centrale	picco a 340 nm	picchi a 330 e 377,5 nm
661							
662							
663							
664							
664b	md					md	
665							
666						d	
667						d	
668							
669							
669b							
670							
671							
672						d	
673							
674							
675							

Le caratteristiche spettrali individuate come salienti sono riportate in Tabella 2.

 Tabella 2. Bande caratteristiche rilevate per i diversi materiali analizzati.

Marmo	500	larga	+340 d	
	500	larga	+340 d	+380 d
paraloid B72	290	±2.5	+325 d	
RC 70	290		+325 d	
Acril 33	300 i			
Acril ME	285			
Biotin	677.5	±2.5	(solo se è	presente attacco?)

In realtà, è difficile catalogare gli spettri di frammenti marmorei in base a rigide valutazioni degli spettri. Questo è dovuto sia all'elevato numero di variabili a disposizione (le intensità di fluorescenza alle diverse lunghezze d'onda), sia all'elevatissimo numero di frammenti. Tale situazione rende particolarmente utile l'utilizzo di metodi statistici di analisi multivariata.

Un primo test è stato effettuato su tutti gli spettri collezionati (non mediati) ottenuti su 4 frammenti selezionati in base alle loro caratteristiche spettrali: due campioni con evidenti bande a 340 e 380 nm e due senza (**Figura 18**).



*Figura 18.* A sinistra: spettri dei 4 campioni selezionati (16 per ciascun campione): 29, 32, 208, 425. Gli spettri sono normalizzati ognuno al proprio integrale nel range spettrale selezionato, 272,5-750 nm. Dato in rosso: S032\_13. A destra: medie di tali dati.

Gli spettri, prima dell'analisi statistica hanno subito un pre-processing costituito da:

- Rimozione del riflesso laser a 532 nm
- Eliminazioni delle variabili prima di 272.5 nm e dopo 750 nm
- Normalizzazione di ciascun spettro rispetto al proprio integrale nell'intervallo spettrale selezionato.

Ai dati così trattati è stata applicata sia l'Analisi delle Componenti Principali (PCA), sia il k-means. Quest'ultimo metodo fornisce l'appartenenza dei diversi spettri a due differenti cluster. I risultati sono stati quelli riportati in **Tabella 3**.

Dall'osservazione di tali risultati a confronto con le evidenze spettrali può sembrare che l'analisi statistica sia maggiormente influenzata dalla esatta posizione e larghezza della banda centrale centrata a circa 500 nm, piuttosto che dalla presenza o meno di evidenti bande a 340 e 380 nm.

Ciò si potrebbe pensare correlato ai valori assoluti di tali differenti variabili.

Aggiungere al pre-trattamento dei dati anche un procedimento di standardizzazione (trasformando le variabili in variabili Normali con media zero e deviazione standard 1) dovrebbe affrancare le analisi statistiche da errori legate ai valori assoluti (e di conseguenza varianze) delle variabili.

S032	2	S029	1
S032_1	2	S029_1	1
S032_2	2	S029_2	1
S032_3	2	S029_3	1
S032_4	2	S029_4	1
S032_5	2	S029_5	1
S032_6	2	SO29_6	1
S032_7	2	S029_7	1
S032_8	2	S029_8	1
S032_9	2	SO29_9	1
S032_10	2	S029_10	1
S032_11	2	SO29_11	1
S032_12	2	S029_12	1
S032_13	2	S029_13	1
S032_14	2	S029_14	1
S032_15	2	S029_15	1
S208	2	S425	2
S208_1	2	S425_1	2
S208_2	2	S425_2	2
S208_3	2	S425_3	2
S208_4	2	S425_4	2
S208_5	2	S425_5	2
S208_6	2	S425_6	2
S208_7	2	S425_7	2
S208_8	2	S425_8	2
S208_9	2	S425_9	2
S208_10	2	 S425_10	2
S208_11	2	S425_11	2
S208_12	2	 S425_12	2
S208_13	2	S425_13	2
S208_14	2	 S425_14	2
S208_15	2	S425_15	2

Tabella 3. Appartenenza ai cluster 1 e 2 degli spettri analizzati per i campioni 29, 32, 208, 425.

Le analisi statistiche sono state, quindi, ripetute anche a seguito di standardizzazione dei dati. I risultati sono riportati in **Figura 19**.

In realtà si può vedere come i risultati sia di appartenenza ai due diversi cluster ottenuti tramite kmeans, che della PCA non variano significativamente dopo il pre-trattamento di standardizzazione dei dati, nel caso in cui si imposti di avere solo due cluster (**Figura 19**). Nel caso in cui si imponga di suddividere i campioni in 3 differenti cluster si ha, invece, un andamento differente (**Figura 20**).



*Figura 19.* Score plot PC1 vs PC2 con colori derivanti da clusterizzazione del k-means su dati solo normalizzati (basso) e anche standardizzati (alto). Condizione imposta: 2 cluster.



*Figura 20.* Score plot PC1 vs PC2 con colori derivanti da clusterizzazione del k-means su dati solo normalizzati (basso) e anche standardizzati (alto). Condizione imposta: 3 cluster.

La clusterizzazione su dati standardizzati sembra funzionare meglio, raggruppando nel cluster numero 3 unicamente i dati anomali (outlier).

I dati complessivi sui frammenti sono stati pre-trattati come i dati usati per il test. Dall'analisi statistica sono stati esclusi i frammenti i cui spettri presentavano evidenti interferenze dovute ai materiali di restauro.

Per ciascun frammento è stata considerata la media su tutte le misure valide a disposizione (nella maggioranza dei casi 16 misure fatte su punti diversi di aree non lavorate).

Quindi per riassumere si è deciso di procedere nel seguente modo:

- 1. Valutazione degli spettri di ciascun frammento per valutare la presenza di interferenze dovute alla presenza di materiali di restauro
- 2. Selezione dei soli frammenti per cui erano a disposizione misure affidabili (senza interferenze da prodotti di restauro)
- 3. Selezione del range spettrale significativo: 272.5 750 nm
- 4. Rimozione del riflesso laser a 532 nm
- 5. Normalizzazione di ciascuno spettro al proprio integrale nel range spettrale selezionato
- 6. Standardizzazione dei dati per ottenere variabili con distribuzione Normale (0,1).
- 7. Applicazione dell'Analisi delle Componenti Principali (PCA)
- 8. Applicazione del metodo K-means (centroidi iniziali casuali) a 2 e 3 cluster
- 9. Confronto dei risultati ottenuti con i due metodi di analisi multivariata.

l risultati così ottenuti sono riportati di seguito sia in forma grafica (**Figura 21** e **Figura 22**) che di tabella (**Tabella 4**).



*Figura 21.* Score plot PC1 vs PC2 con colori derivanti da clusterizzazione del k-means su dati standardizzati. Condizione imposta: 2 cluster.



*Figura 22.* Score plot PC1 vs PC2 con colori derivanti da clusterizzazione del k-means su dati standardizzati. Condizione imposta: 3 cluster.

	Appart	enenza		Appartenenza				Appartenenza	
	a 2 cluster	a 3 cluster		a 2 cluster	a 3 cluster			a 2 cluster	a 3 cluster
S001b	1	3	S031	1	3		S064	1	3
S002	2	2	S032	2	2		S065	2	2
S003	2	2	S033	2	2		S066	2	2
S004	1	3	S034	1	3		S067b	1	3
S005	2	2	S036	2	2		S068	2	3
S006	2	2	S037	2	3		S069	2	2
S007	2	2	S038	2	2		S070b	2	2
S008	2	2	S039	1	3		S071b	1	1
S009	2	2	S040	2	2		S072	2	3
S010	1	1	S041	1	3		S073	2	2
S011	1	3	S042	2	2		S074	2	2
S012	2	2	S043	1	3		S075	1	3
S013	2	2	S045	1	3		S076b	2	2
S014	2	3	S046	2	2		S077	1	3
S015	2	2	S047b	1	3		S078	1	3
S016	1	1	S048	2	2		S079	2	3
S017	2	2	S049	1	3		S080	2	2
S018	2	2	S050	2	2		S081	1	3
S019	1	1	 S051	2	3		S083	2	2
S020	1	3	S052	1	3		S084	1	1
S021	2	2	S053	1	1		S085	1	1
S022	2	3	S054b	1	1		S086	2	2
S023	2	3	S055	2	2		S087	2	3
S024	1	3	S056	1	1		S088	1	1
S025	2	3	S057	1	3		S089	1	3
S026	2	2	 S059	2	2		S090	1	1
S027	2	2	S060	1	1		S091b	2	2
S028	2	3	 S061c	2	3		S092	2	2
S029	2	3	 S062	2	2		S093	2	2
S030	1	3	S063	2	3		S094	2	2

Tabella 4. Appartenenza ai cluster in base all'analisi kmeans a 2 e 3 cluster

	Appart	enenza		Appart	enenza		Appart	enenza
	a 2 cluster	a 3 cluster		a 2 cluster	a 3 cluster		a 2 cluster	a 3 cluster
S095	2	2	S151	2	2	S221	2	3
S096	2	2	S152	1	1	S223	2	2
S097	2	3	S153	2	3	S224	2	2
S098	1	1	S154	1	3	S225	1	3
S099	2	3	S155	2	2	S226	2	2
S100	2	2	S156	2	2	S228	2	2
S101	2	3	S158b	1	3	S229	2	2
S102	2	2	S159	1	1	S230	2	2
S103	2	2	S160	1	1	S231	2	2
S105	2	2	S161	2	1	S234	1	1
S106	2	2	S162	2	2	S235	2	2
S107	1	3	S164	2	3	S236	2	2
S108	2	2	S165	2	2	S237	2	2
S109	2	2	S169	2	2	S238	2	3
S111	1	3	S170	2	2	S240	2	3
S112	2	2	S171	2	2	S241	2	2
S113	2	2	S172	2	2	S242	2	2
S116	1	3	S173	2	2	S243	1	3
S117	2	3	S174	2	2	S244	1	3
S118	2	2	\$175	2	2	\$246	1	3
S119	1	1	 \$176	2	3	\$247	2	2
S120	2	2	S177	2	2	5248	1	1
S121	2	2	 \$180	1	3	\$249h	1	1
S122	2	2	\$183	1	3	\$250	2	2
\$123b	2	3	S185	2	3	\$253	2	3
\$125	2	2	S186	2	2	\$254h	2	2
S126	1	3	S187	2	2	\$255	1	3
S120	2	2	\$190	1	3	\$256	2	2
S127	2	2	S192	2	3	S250	2	2
S129	2	2	\$193	2	2	\$258	2	2
S130	2	2	S194	2	2	\$259	2	2
\$131	2	3	\$195h	1	3	\$260	2	2
S132	2	2	\$196	2	2	S261	2	2
\$133	2	2	\$197h	2	2	\$262	2	3
S134	1	1	\$198	2	2	5262	2	3 3
\$135	2	2	 \$202	2	2	\$264	1	3
S136	2	2	5202	2	3	S264	2	3
S137	2	3	\$204	2	2	\$267	2	2
\$138	1	3	\$205c	2	3	\$270	1	3
S139	2	2	52050	1	3	\$271	2	2
S140	2	2	S200	2	2	\$272	1	3
S141	2	2	5207	1	1	5272	1	
S142	2	2	\$200	1		\$274	2	<u>्</u> र
5143	1	3	5211	2	2	S275	2	2
S144	1	3	\$212	1	2	\$276	2	2
S145	2	2	\$212	2	3	\$277	1	2
S146	2	2	 \$215	2	2	5278h	2	2
S147	2	2	\$216	2	2	\$279	2	2
S149	2	2	\$217	1	2	\$2,5	1	2
\$150	2	2	S218	2	3	S282	2	2

	Appart	enenza		Appart	enenza		Appart	enenza
	a 2 cluster	a 3 cluster		a 2 cluster	a 3 cluster		a 2 cluster	a 3 cluster
S286b	2	3	S350	2	2	S410	1	3
S287	1	1	S351	2	2	S411	1	1
S289	2	3	S353	2	2	S412	2	2
S291	2	2	S354	1	3	S413	1	1
S292	2	2	S355	2	3	S414	2	1
S295	1	1	S357	1	3	S415	2	3
S296	1	3	S359	2	2	S416	2	2
S297	1	3	S360	2	3	S417	1	3
S298	1	3	S361	1	3	S418	1	3
S299	2	2	S362	2	3	S419	1	3
S301	1	1	S363	1	3	S420	1	3
S302	2	2	S364b	1	1	S421	2	2
S303	1	3	S365	1	1	S422	1	3
\$304	1	1	\$367	2	2	\$423	1	3
\$305	2	2	5368	2	2	\$424	2	3
5306	2	2	5369h	2	2	S425	2	2
5300	1	1	\$370	1	3	S426	2	2
5308	1	1	\$371	2	2	5420	1	3
5300	2	2	\$371	1	1	5427	1	1
S310	2	2	\$372	2	2	5420	1	1
\$211	1	2	 \$274	1	2	5425	1	1
5311	1	1	5374	1	2	S430	1	2
5312	2	2	5370	1	1	5451	2	3 2
S214	2	2	5377	1	2	5452	2	2
5514 5215	2	2	 5370	2	1	5455	2	3
5515	1	5	 5379	2	2	5454		
5517	1	1	 5360	1	3	5455	2	3 2
5318	1		 5381		2	 5430	2	2
5519	1	3	 5362	2	2	 5457	1	1
5321	2	2	 5383	1	1	5438 6420h	1	1
5324	2	2	 5385	2	2	54390	1	1
5325	1	3	5386	2	2	5440	1	1
5326	1	1	5387	1	1	5441	1	3
5327	2	2	5388	1	1	5442	2	<u> </u>
5328	1	3	5389 5300h	2	2	5443	1	1
5330	2	2	5390b	1	3	5444	1	1
5331	2	2	5391	2	2	5445	Z	2
5332	2	2	5392	2	2	5446	1	1
5334	2	2	5393	2	2	5447	1	3
5335	1	1	5394	2	2	5448	1	1
5336	1	1	 5395	2	2	5449	1	3
5337	1	1	 5396	1	1	5450	1	1
5338	2	2	 5398	2	3	5451	1	3
5339	1	3	 5400	1	1	5452	1	1
5341	2	2	5401	2	2	S453	2	2
5342	2	2	5402	2	2	S454	2	2
5343	1	1	5403	1	1	S455	1	3
S345b	2	2	S405	1	1	S457	2	2
\$346	2		S407	2	2	S458	1	3
\$348	2	2	 S408b	2	3	S459	1	3
S349	1	1	S409	2	2	S460	1	3

	Appart	Appartenenza			Appartenenza				Appart	enenza
	a 2 cluster	a 3 cluster			a 2 cluster	a 3 cluster			a 2 cluster	a 3 cluster
S461	1	3	Ì	S518	2	2		S569	1	3
S462	1	3		S519	2	3		S570	1	1
S463	1	1		S520	1	1		S571	2	2
S464	2	2		S521	1	1		S572	1	1
S465	2	2		S522	1	3		S573	1	3
S466	1	1		S523	1	3		S574	2	2
S468	2	2		S524	2	2		S575	1	3
S469	2	3		S525	1	3		S576	2	2
S470	2	2		S526	1	1		S577	1	3
S471	1	3		S527b	1	1		S578	1	3
S472	1	3		S528	1	3		S579	1	1
S473	2	2		S529	2	2		S580	1	1
S474	1	3		S530	1	1		S581	1	1
\$475	2	3		S531	1	3		\$582	1	3
\$476	1	1		\$532	1	3		\$583	2	1
S477	2	2		S533	1	3		S584	2	2
\$478	2	2		\$534	1	3		\$585	1	1
\$479c	1	1		\$535h	1	1		5586	2	2
54750	1	3		5536	1	1		S587	1	1
5482	2	2		\$537	2	2		5588	1	3
5483	2	3		5538	1	1		5589	2	3
5484	1	3		\$530	1	3		\$590	2	2
5486	1	1		S540	1	1		S591	1	1
5487	2	2		S541	2	3		5592	1	3
5490	2	2		5543	1	3		5592	2	2
5450	1	1		5544	1	3		5595	1	3
5451	2	3		5545	2	2		5596	2	2
5492	2	2		S546	2	2		5597	2	3
5455	2	3		5547	1	1		5598	2	2
5454	1	1		55/18	2	2		5500	1	1
5455	1	1		55/0	1	1		S6014	1	1
\$490	2	2		5550	1	1		5602	1	1
5457	2	2		\$551	1	1		5602	2	2
\$500	2	2		\$552	2	2		S604	2	2
S500	1	1		\$552	1	1		5605	1	1
5502	2	2		555J	2	2		5606	2	2
5502	1	1		5555	1	1		S607	1	3
5504	2	3		\$556	2	2		5608	1	1
5505	1	3		\$557	1	3		5600	2	2
5506	1	2		5559	1	1		S610	1	1
5507h	2	2		5550	1	2		5611	1	1
5508	1	1		5560	2	2		5612	2	2
5508	1	1		5500	2	3		5012	2	2
5509	1	2		2201	1	1		5014	1	2
S510	1 2	2 2		5562	1	1		2012	1 2	3 7
5511	2	2		5505	1	1		5010	2	∠ 
S512	2 1	2		5504 SECE	1	1		5017	<u>ک</u> ۱	<u>ک</u> ۱
SE14	1 2	2 2		3303	1			5010	1	
3514 5515	∠ 1	1 1		5567	1	2 1		2013	⊥ ⊃	ว ว
5515 CE17	⊥ 			5501	1			5025	1	<u>ک</u> ۱
7727	L 2	4		2202	L	Э		3024	T	T

	Appartenenza			Appart	enenza		Appart	enenza
	a 2 cluster	a 3 cluster		a 2 cluster	a 3 cluster		a 2 cluster	a 3 cluster
S625	2	2	S641	1	3	S661	1	1
S626	1	1	S642	1	3	S662	2	2
S627	2	2	S643	1	3	S663	1	1
S628	2	3	S644	2	3	S664	1	3
S629	2	1	S645	2	2	S665	1	1
S630	1	3	S647	1	1	S666	1	3
S631	2	2	S648	1	1	S667	1	1
S632	2	3	S649	2	2	S668	2	2
S633	2	2	S650	2	2	S669	1	1
S634	2	2	S653	1	3	S670	2	2
S635	2	2	S654	1	3	S671	2	2
S636	1	3	S656	1	3	S672	2	3
S637	2	2	S657	2	2	S673	2	2
S638	2	2	S658	1	1	S674	2	2
S639	1	3	S659	2	2	S675	2	2
S640	2	2	S660	2	1			

Successivamente si è deciso di applicare un secondo metodo di analisi. Si è partiti dal considerare i massimi ed i minimi delle prime PC ottenute nel caso dei 4 campioni considerati per il test iniziale (**Figura 23**), sia per i dati solamente normalizzati che per i dati anche standardizzati.



*Figura 23.* Prime due PC per i campioni 29, 32, 208, 425. Per dati solo normalizzati, a sinistra. Per dati anche standardizzati, a destra.

I massimi ed i minimi di tali curve individuano le lunghezze d'onda a cui è riferibile la maggiore varianza e quindi la maggiore capacità di discriminazione. Si sono presi, quindi, in considerazione alcuni di tali valori per individuare alcuni rapporti caratteristici da utilizzare per la suddivisione in gruppi dei frammenti.

In particolare, il rapporto di maggiore interesse è risultato il 340 nm vs 475 nm. I risultati ottenuti considerando tale rapporto sui 4 campioni usati da test (29, 32, 208, 425) sono presentati in **Figura 24**. Si può, qui, vedere come già la sola valutazione di questo rapporto permetta di creare due gruppi ben

distinti, distinguendo chiaramente il campione 29 dagli altri (in accordo ai risultati ottenuti con il metodo del k-means applicato agli interi spettri e riportati in tabella **Tabella 3**).



Figura 24. Intensità a 340 nm vs intensità a 475 nm per tutte le misure relative ai 4 campioni usati per i test (29, 32, 208, 425).

Visti gli ottimi risultati, sui valori di tale rapporto per tutti i frammenti è stato applicato il k-means, imponendo come condizione l'ottenimento prima di 10 cluster e poi di 4 cluster. Nel primo caso i cluster individuati risultano ben distribuiti nel piano individuato dalle intensità di fluorescenza a 340 e 475 nm (Figura 25) e, risultato meno prevedibile, anche su quello individuato dalle prime due PC (calcolate sempre sugli spettri interi). Le sovrapposizioni di questi cluster su tale piano sono molto inferiori rispetto a quelle che si hanno considerando i 10 cluster prodotti dal k-means applicato agli spettri interi (Figura 26). In Figura 27 è presentato un ulteriore confronto tra i risultati ottenuti con il metodo k-means applicato a tale rapporto ed applicato all'intero spettro (Tabella 4). Più in dettaglio sono riportati, in alto, in 4 diversi grafici gli spettri relativi ai frammenti assegnati ai 4 diversi cluster utilizzando il rapporto selezionato, in basso, in 3 diversi grafici gli spettri relativi ai frammenti assegnati ai 4 diversi cluster utilizzando il rapporto utilizzando l'intero spettro.



*Figura 25.* Rappresentazione cromatica dei 10 cluster ottenuti con metodo k-means applicato ai valori del rapporto 340/475 sul piano individuato dalle prime due componenti principali ottenute per tutti i frammenti sul loro spettro intero.



*Figura 26.* Rappresentazione cromatica dei 10 cluster ottenuti con metodo k-means applicato ai valori del rapporto 340/475 (sinistra) ed applicato all'intero spettro (destra) sul piano individuato dalle prime due componenti principali ottenute per tutti i frammenti sul loro spettro intero.

Si può notare come il k-means applicato al rapporto in realtà sia in grado di discriminare molto meglio tra tipologie di spettri differenti rispetto all'applicazione agli spettri interi. Inoltre, si evidenzia come le tracce di riflesso della radiazione laser a 532 nm non influenzi minimamente i risultati relativi al k-means su 340/475.

L'assegnazione ai differenti cluster ottenuta con questo metodo per tutti i frammenti è riportata in **Tabella 5**.



*Figura 27.* Spettri relativi ai cluster ottenuti con il metodo k-means. In alto applicato al rapporto 340nm/475nm imponendo la formazione di 4 cluster differenti. In basso applicato allo spettro intero normalizzato (risultati riportati in **Tabella 4**) imponendo la formazione di 3 cluster.

Tabella 5. Assegnazione ai diversi cluster ottenuta con k-means applicato ai valori del rapporto 340/475 per tutti i frammenti

S001b	4	S049	4	S097	4	S149	4
S002	4	S050	1	S098	3	S150	4
S003	4	S051	4	S099	4	S151	4
S004	4	S052	4	S100	1	S152	1
S005	4	S053	3	S101	4	S153	4
S006	4	S054b	1	S102	1	S154	4
S007	1	S055	4	S103	4	S155	4
S008	4	S056	3	S105	4	S156	4
S009	1	S057	4	S106	4	S158b	4
S010	1	S059	1	S107	4	S159	3
S011	4	S060	1	S108	4	S160	3
S012	4	S061c	4	S109	4	S161	1
S013	4	S062	4	S111	4	S162	4
S014	4	S063	4	S112	4	S164	4
S015	4	S064	1	S113	4	S165	4
S016	1	S065	4	S116	4	S169	4
S017	4	S066	4	S117	4	S170	4
S018	4	S067b	1	S118	4	S171	1
S019	1	S068	4	S119	3	S172	4
S020	4	S069	4	S120	4	S173	4
S021	4	S070b	4	S121	4	S174	4
S022	4	S071b	1	S122	4	S175	4
S023	4	S072	4	S123b	4	S176	4
S024	4	S073	4	S125	1	S177	4
S025	4	S074	1	S126	4	S180	4
S026	4	S075	4	S127	4	S183	1
S027	1	S076b	4	S128	4	S185	4
S028	4	S077	4	S129	4	S186	4
S029	4	S078	4	S130	4	S187	4
S030	4	S079	4	S131	4	S190	4
S031	4	S080	4	S132	4	S192	4
S032	1	S081	4	S133	4	S193	4
S033	4	S083	4	S134	1	S194	4
S034	4	S084	1	S135	4	S195b	4
S036	4	S085	1	S136	4	S196	4
S037	4	S086	4	S137	4	S197b	4
S038	4	S087	1	S138	1	S198	4
S039	1	S088	1	S139	4	S202	4
S040	4	S089	4	S140	4	S203	1
S041	4	S090	1	S141	1	S204	4
S042	4	S091b	1	S142	4	S205c	4
S043	4	S092	1	S143	4	S206	4
S045	4	S093	1	S144	4	S207	4
S046	4	S094	4	S145	4	S208	1
S047b	1	S095	4	S146	4	S209	4
	<u> </u>	4 H	1	1 1		J	1

S212	4
S213	4
S215	4
S216	4
S217	4
S218	4
S221	4
S223	4
S224	4
S225	4
S226	4
S228	4
S229	4
S230	4
S231	4
S234	1
S235	4
S236	4
S237	4
S238	4
S240	4
S241	4
S242	4
S243	4
S244	4
S246	4
S247	1
S248	1
S249b	4
S250	4
S253	4
S254b	4
S255	4
S256	1
S257	4
S258	4
S259	4
S260	4
S261	4
S262	4
S263	1
S264	4
S266	4
S267	4
S270	4
S271	4
<u> </u>	

S273         4         S334         4         S399         4         S498         1         S491         4           S275         4         S336         1         S390         4         S440         1         S492         4           S276         4         S337         1         S391         4         S441         4         S492         4           S277         4         S338         1         S391         S443         1         S496         1           S278         4         S341         4         S396         1         S444         4         S497         4           S281         4         S342         1         S396         3         S446         1         S497         4           S282         4         S346         1         S400         1         S448         3         S501         3           S287         4         S346         1         S400         4         S449         4         S503         1           S289         4         S346         1         S402         4         S450         1         S503         4         S407         4         S451	S272	4	S332	4	S388	1	S438	1	S490	4
\$274         4         \$335         1         \$330b         4         \$441         4         \$442         4           \$276         4         \$337         1         \$331         4         \$331         \$441         4         \$443         4           \$277         4         \$338         1         \$332         4         \$344         \$443         1         \$443         4         \$443         4         \$444         4         \$444         4         \$444         4         \$444         4         \$444         4         \$445         4         \$445         4         \$445         4         \$445         4         \$445         4         \$445         4         \$446         1         \$446         \$446         \$459         4         \$447         1         \$500         4         \$497         4         \$549         4         \$497         4         \$549         4         \$549         4         \$549         4         \$549         4         \$5407         \$455         \$500         4         \$500         4         \$500         4         \$500         4         \$500         4         \$500         4         \$500         4         \$500 </td <td>S273</td> <td>4</td> <td>S334</td> <td>4</td> <td>S389</td> <td>4</td> <td>S439b</td> <td>1</td> <td>S491</td> <td>4</td>	S273	4	S334	4	S389	4	S439b	1	S491	4
S275         4         S336         1         S391         4         S441         4         S443         4           S277         4         S338         1         S342         4         S443         1         S444         1           S278         4         S338         1         S344         S444         1         S445         1           S279         4         S334         1         S344         S444         1         S446         1           S282         4         S343         1         S396         3         S444         1         S498         4           S282         4         S346         1         S446         1         S447         1         S500         4           S287         4         S346         1         S400         1         S448         3         S501         3           S287         4         S349         1         S402         4         S450         1         S500         4           S292         3         S351         4         S407         4         S453         1         S500         4           S298         3         S354	S274	4	S335	1	S390b	4	S440	1	S492	4
S276         4         S337         1         S382         4         S442         4         S494         4           S278         4         S338         1         S392         4         S443         1         S496         1           S278         4         S339         4         S392         4         S444         1         S496         1           S278         4         S341         4         S396         3         S445         4         S499         4           S281         4         S342         1         S396         3         S446         1         S499         4           S282         4         S346         1         S400         1         S448         3         S500         4           S287         4         S346         1         S402         4         S450         1         S503         1           S287         3         S551         4         S407         4         S452         1         S505         4           S297         4         S355         4         S410         4         S455         1         S508         1         S508         1 <td>S275</td> <td>4</td> <td>S336</td> <td>1</td> <td>S391</td> <td>4</td> <td>S441</td> <td>4</td> <td>S493</td> <td>4</td>	S275	4	S336	1	S391	4	S441	4	S493	4
S277         4         S338         1         S333         1         S445         1         S446         1           S279         4         S341         4         S394         4         S445         1         S446         1           S279         4         S341         4         S395         1         S445         4         S497         4           S281         4         S342         1         S396         3         S446         1         S499         4           S282         4         S343         1         S398         4         S448         3         S500         4           S287         4         S346         1         S401         4         S449         4         S500         4           S287         4         S353         4         S405         1         S506         4           S291         4         S553         4         S405         1         S506         4           S292         3         S357         4         S409         1         S465         1         S508         1           S299         3         S357         4         S411 <td>S276</td> <td>4</td> <td>S337</td> <td>1</td> <td>S392</td> <td>4</td> <td>S442</td> <td>4</td> <td>S494</td> <td>4</td>	S276	4	S337	1	S392	4	S442	4	S494	4
S278b         4         S339         4         S344         4         S446         1         S446         1           S278         4         S341         4         S395         1         S445         4         S447         4           S281         4         S342         1         S396         3         S446         1         S447         4           S282         4         S343         1         S398         4         S447         1         S448         3           S287         4         S346         1         S400         1         S448         3         S501         3           S287         4         S348         1         S402         4         S450         1         S502         4           S299         3         S351         4         S407         4         S455         1         S506         4         S507         4         S510	S277	4	S338	1	S393	1	S443	1	S495	1
SZ794S3414S3951S4454S4974S2804S3421S3963S4461S4994S2804S345b4S3461S3984S4471S5004S2804S3461S4984S4471S5013S5013S2874S3461S4024S4483S5024S2894S3481S4024S403S4514S5031S2914S3504S4051S4521S5064S2953S3514S4074S463S5044S2964S3541S4084S4544S507b4S2974S3541S4084S4544S507b4S2981S3554S411S4684S5101S3021S3654S4124S4671S5134S3034S3651S4154S4624S5124S3061S3643S4164S4624S5153S3061S3651S416S4624S5163S3061S3664S4141S4654S5163S300	S278b	4	S339	4	S394	4	S444	1	S496	1
S2814S3421S3963S4461S4994S2864S3431S3984S4471S6004S2864S3461S4984S4001S4483S5013S2874S3461S4001S4494S5024S2894S3481S4033S4514S5031S2914S3504S4051S4621S5054S2924S3534S4051S4631S5064S2963S3514S4084S4571S5064S2981S3554S4104S4571S5093S2983S3574S411S4584S5011S3021S3604S4124S4651S5111S3021S3614S4141S4684S5101S3034S3624S4141S4624S5111S3041S3624S4144S4624S5171S3061S3644S4141S4624S5144S3011S3774S4221S4624S5121S3104S377	S279	4	S341	4	S395	1	S445	4	S497	4
S2824S3431S3884S4471S5004S2894S345b4S4483S5013S2874S3461S4001S4483S2894S3461S4014S4494S2894S3461S4024S4614S2924S3504S4024S4514S2924S3554S4051S4521S2964S3534S4091S4521S2964S3554S4091S4551S2983S3574S4104S4551S2983S3574S4111S4584S3011S3564S4131S4684S3021S3631S4124S4631S3021S3631S4141S4611S3061S3643S4174S464S5171S3061S3643S4194S464S5183S3061S3651S4194S4684S5221S3061S3684S4221S4704S5234S3111S3704S4221S4724S5224 <td>S281</td> <td>4</td> <td>S342</td> <td>1</td> <td>S396</td> <td>3</td> <td>S446</td> <td>1</td> <td>S499</td> <td>4</td>	S281	4	S342	1	S396	3	S446	1	S499	4
S286b       4       S345b       4       S400       1       S448       3       S501       3         S287       4       S346       1       S401       4       S401       4       S402       4         S289       4       S346       1       S401       4       S401       4       S402       4         S291       4       S350       4       S402       3       S451       4       S503       1         S292       4       S350       4       S407       4       S452       1       S506       4         S295       3       S351       4       S407       4       S453       1       S506       4         S296       4       S355       4       S409       1       S453       1       S506       4         S298       3       S357       4       S410       4       S456       1       S508       1         S301       1       S359       4       S411       1       S458       4       S510       1         S301       1       S360       4       S412       4       S460       4       S511       4	S282	4	S343	1	S398	4	S447	1	S500	4
S287       4       S346       1       S401       4       S449       4       S502       4         S291       4       S349       1       S402       4       S450       1       S503       1         S292       4       S350       4       S405       1       S451       4       S504       4         S295       3       S351       4       S407       4       S453       1       S504       4         S296       4       S353       4       S406       S452       1       S506       4         S297       4       S354       1       S409       1       S455       1       S508       1         S299       3       S357       4       S411       1       S458       4       S509       3         S301       1       S360       4       S411       1       S458       4       S510       1         S302       1       S360       4       S411       1       S460       4       S511       1         S302       1       S360       3       S417       4       S462       4       S511       1	S286b	4	S345b	4	S400	1	S448	3	S501	3
S289         4         S348         1         S402         4         S450         1         S503         1           S291         4         S349         1         S403         3         S451         4           S292         4         S350         4         S405         1         S452         1         S504         4           S295         3         S351         4         S407         4         S453         1         S506         4           S297         4         S355         4         S408         4         S457         1         S509         3           S298         1         S355         4         S410         4         S457         1         S509         3           S299         3         S357         4         S411         1         S458         4         S510         1           S301         1         S360         4         S413         1         S469         1         S513         4           S304         1         S362         4         S414         1         S463         1         S513         4           S306         1         S364 <td>S287</td> <td>4</td> <td>S346</td> <td>1</td> <td>S401</td> <td>4</td> <td>S449</td> <td>4</td> <td>S502</td> <td>4</td>	S287	4	S346	1	S401	4	S449	4	S502	4
S291     4     S349     1     S403     3       S292     4     S350     4     S407     4       S295     3     S351     4     S407     4       S296     4     S353     4     S408     4       S297     4     S353     4     S409     1       S297     4     S355     4     S409     1       S298     1     S355     4     S409     1       S301     1     S355     4     S411     1       S301     1     S355     4     S411     1       S302     1     S360     4     S412     4       S301     1     S365     4     S411     1       S302     1     S361     4     S412     4       S301     1     S362     4     S413     1       S302     1     S363     1     S416     4       S301     1     S362     4     S417     4       S306     1     S364     S417     4       S308     1     S365     1     S418     4       S300     1     S368     4     S420     4	S289	4	S348	1	S402	4	S450	1	S503	1
S292     4     S350     4     S405     1     S462     1     S505     4       S296     3     S351     4     S407     4     S463     1     S506     4       S297     4     S354     1     S409     1     S457     1     S507     4       S298     1     S355     4     S410     4     S457     1     S509     3       S299     3     S357     4     S411     1     S457     1     S509     3       S301     1     S369     4     S411     1     S458     4     S509     3       S301     1     S360     4     S411     1     S459     1     S510     1       S301     1     S360     4     S411     1     S459     1     S511     1       S303     4     S361     4     S414     1     S460     4     S513     4       S304     1     S365     1     S418     4     S466     1     S516     1       S306     1     S364     S419     4     S468     4     S520     1       S301     3     3377     4 <t< td=""><td>S291</td><td>4</td><td>S349</td><td>1</td><td>S403</td><td>3</td><td>S451</td><td>4</td><td>S504</td><td>4</td></t<>	S291	4	S349	1	S403	3	S451	4	S504	4
S295     3     S351     4     S407     4     S463     1     S506     4       S296     4     S353     4     S408b     4     S455     1     S507     4       S298     1     S355     4     S409     1     S455     1     S508     1       S299     3     S357     4     S411     1     S458     4     S509     3       S301     1     S355     4     S411     1     S458     4     S510     1       S301     1     S360     4     S411     1     S458     4     S510     1       S302     1     S360     4     S411     1     S460     4     S510     1       S302     1     S360     4     S412     4     S461     1     S513     4       S303     1     S361     4     S414     1     S462     4     S511     1       S306     1     S363     1     S418     4     S463     1     S516     3       S308     1     S368     4     S420     4     S464     4     S521     1       S310     1     S377     <	S292	4	S350	4	S405	1	S452	1	S505	4
S296       4       S353       4       S408b       4       S454       4       S507b       4         S297       4       S355       4       S409       1       S455       1       S455       1       S507b       4         S298       1       S355       4       S409       1       S455       1       S508       1         S301       1       S357       4       S411       1       S458       4       S509       3       S510       1       S500       3       S510       1       S500       3       S510       1       S500       4       S411       1       S459       4       S511       1       S500       3       S510       1       S500       3       S510       1       S500       3       S510       1       S500       3       S510       1       S500       4       S511       4       S460       4       S511       4       S461       1       S513       4       S517       1       S513       4       S517       1       S516       3       S517       1       S516       3       S517       1       S516       3       S517       1	S295	3	S351	4	S407	4	S453	1	S506	4
S297       4       S354       1       S409       1       S455       1       S508       1         S298       1       S355       4       S410       4       S457       1       S509       3         S301       1       S355       4       S410       4       S457       1       S509       3         S301       1       S350       4       S411       1       S458       4       S511       1         S302       1       S360       4       S413       1       S460       1       S511       1         S304       1       S361       4       S414       1       S462       4       S513       4         S305       1       S363       1       S416       4       S463       1       S517       1         S306       1       S364b       3       S417       4       S464       4       S517       1         S308       1       S368       4       S420       4       S464       4       S521       1         S310       4       S373       4       S423       1       S472       4       S524       1	S296	4	S353	4	S408b	4	S454	4	S507b	4
S298     1     S355     4     S410     4     S457     1     S509     3       S299     3     S357     4     S411     1     S458     4       S301     1     S359     4     S411     1     S458     4       S302     1     S360     4     S412     4     S459     1       S302     1     S360     4     S413     1     S460     4       S303     4     S361     4     S413     1     S460     4       S303     4     S362     4     S416     4     S461     1       S306     1     S362     4     S416     4     S462     4       S305     1     S364     S417     4     S463     1       S307     3     S368     4     S417     4     S466     1       S309     1     S367     4     S420     4     S468     4       S310     4     S377     1     S422     1     S477     1       S311     1     S377     4     S421     4     S468     4       S311     1     S377     4     S422     1     S	S297	4	S354	1	S409	1	S455	1	S508	1
S299       3       S357       4       S411       1       S458       4       S510       1         S301       1       S359       4       S411       1       S458       4       S510       1         S302       1       S360       4       S411       1       S458       4       S510       1         S302       1       S360       4       S411       1       S459       1       S511       1         S303       4       S361       4       S414       1       S460       4       S513       4         S305       1       S363       1       S416       4       S462       4       S513       4         S306       1       S363       1       S416       4       S462       4       S514       4         S307       3       S365       1       S418       4       S466       1       S517       1         S308       1       S367       4       S419       4       S466       1       S519       4         S310       4       S377       4       S422       1       S468       4       S521       1	S298	1	S355	4	S410	4	S457	1	S509	3
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	S299	3	S357	4	S411	1	S458	4	S510	1
S302       1       S360       4       S413       1       S460       4       S512       4         S303       4       S361       4       S413       1       S460       4       S512       4         S303       4       S361       4       S413       1       S460       4       S512       4         S304       1       S362       4       S414       1       S461       1       S513       4         S305       1       S363       1       S416       4       S462       4       S513       4         S306       1       S365       1       S416       4       S463       1       S515       3         S308       1       S365       1       S418       4       S466       1       S517       1         S308       1       S367       4       S419       4       S466       1       S518       1         S309       1       S368       4       S420       4       S466       1       S520       1         S311       1       S377       4       S422       1       S477       4       S525       4	S301	1	S359	4	S412	4	S459	1	S511	1
S303       4       S361       4       S414       1       S461       1       S513       4         S304       1       S362       4       S415       4       S462       4       S513       4         S305       1       S363       1       S416       4       S462       4       S514       4         S306       1       S363       1       S416       4       S463       1       S517       1         S306       1       S365       1       S418       4       S466       4       S517       1         S308       1       S367       4       S419       4       S466       1       S519       4         S309       1       S368       4       S420       4       S468       4       S520       1         S310       4       S370       4       S422       1       S470       4       S522       4         S311       1       S371       4       S423       1       S474       1       S523       4         S313       4       S374       4       S424       4       S474       1       S526       1	S302	1	S360	4	S413	1	S460	4	S512	4
S304       1       S362       4       S415       4       S462       4         S305       1       S363       1       S416       4       S463       1         S306       1       S364b       3       S417       4       S463       1         S307       3       S365       1       S418       4       S464       4         S308       1       S365       1       S418       4       S465       4         S308       1       S367       4       S419       4       S466       1       S518       1         S309       1       S368       4       S420       4       S468       4       S519       4         S310       4       S369b       4       S421       4       S469       4       S520       1         S311       1       S370       4       S422       1       S470       4       S521       1         S314       1       S373       4       S423       1       S473       4       S526       1         S314       1       S377       1       S426       4       S477       4       S527b	S303	4	S361	4	S414	1	S461	1	S513	4
33051 $3363$ 1 $3463$ 1 $5515$ 3 $3306$ 1 $3665$ 1 $5417$ 4 $5463$ 1 $5517$ 1 $3307$ 3 $3655$ 1 $5417$ 4 $5464$ 4 $5517$ 1 $3308$ 1 $3665$ 1 $5417$ 4 $5465$ 4 $5518$ 1 $3308$ 1 $5367$ 4 $5419$ 4 $5466$ 1 $5519$ 4 $5309$ 1 $5368$ 4 $5420$ 4 $5468$ 4 $5520$ 1 $5310$ 4 $5377$ 4 $5422$ 1 $5470$ 4 $5521$ 1 $5314$ 1 $5377$ 1 $5425$ 4 $5477$ 4 $5526$ 1 $5318$ 1 $5377$ 1 $5426$ 4 $5477$ 1 $5526$ 1 $5318$ 1 $5377$ 1 $5426$ 4 $5477$ 1 $5526$ 1 $5318$ 1 $5377$ 1 $5426$ 4 $5477$ 1 $5526$ 1 $5324$ 4 $5377$ 1 $5428$ 4 $5477$ 4 $5529$ 4 $5321$ 1 $5378$ 4 $5431$ 4 $5432$ 1 $5530$ 1 $5322$ 4 $5381$ 1 $5432$ 4 $5432$ 4 $5530$ 1 $5326$ 1 $5382$ 4 $5432$ 4 $5432$ 4 $5533$ 1 $5326$ 1 $5386$ 1 <td>S304</td> <td>1</td> <td>S362</td> <td>4</td> <td>S415</td> <td>4</td> <td>S462</td> <td>4</td> <td>S514</td> <td>4</td>	S304	1	S362	4	S415	4	S462	4	S514	4
S306       1       S364b       3       S417       4       S464       4       S517       1         S307       3       S365       1       S418       4       S465       4       S517       1         S308       1       S365       1       S418       4       S465       4       S518       1         S309       1       S367       4       S419       4       S466       1       S518       1         S309       1       S368       4       S420       4       S466       1       S519       4         S310       4       S369b       4       S420       4       S469       4       S520       1         S311       1       S370       4       S422       1       S470       4       S522       4         S313       4       S377       1       S426       4       S477       4       S526       1         S317       1       S377       1       S426       4       S477       4       S527b       1         S317       1       S378       4       S427       4       S477       4       S527b       1	S305	1	S363	1	S416	4	S463	1	S515	3
S307       3       S365       1       S418       4       S465       4       S518       1         S308       1       S367       4       S419       4       S466       1       S518       1         S309       1       S367       4       S419       4       S466       1       S519       4         S309       1       S368       4       S420       4       S466       1       S519       4         S310       4       S369b       4       S420       4       S469       4       S520       1         S311       1       S370       4       S422       1       S470       4       S521       1         S313       4       S372       1       S424       4       S471       1       S523       4         S314       1       S377       1       S426       4       S477       4       S526       1         S318       1       S377       1       S428       4       S477       4       S528       4         S321       1       S378       4       S429       1       S476       S530       1	S306	1	S364b	3	S417	4	S464	4	S517	1
S308       1       S367       4       S419       4       S466       1       S519       4         S309       1       S368       4       S420       4       S468       4       S520       1         S310       4       S369b       4       S420       4       S468       4       S520       1         S311       1       S370       4       S421       4       S469       4       S521       1         S311       1       S370       4       S422       1       S470       4       S523       4         S313       4       S372       1       S422       1       S471       1       S523       4         S314       1       S373       4       S425       4       S471       1       S524       1         S315       4       S374       4       S426       4       S474       1       S526       1         S317       1       S376       4       S427       4       S476       3       S527b       1         S319       4       S379       1       S428       4       S476       3       S529       4	S307	3	S365	1	S418	4	S465	4	S518	1
S309       1       S368       4       S420       4       S468       4       S520       1         S310       4       S369b       4       S421       4       S469       4       S521       1         S311       1       S370       4       S422       1       S469       4       S521       1         S311       1       S370       4       S423       1       S470       4       S522       4         S313       4       S372       1       S424       4       S471       1       S523       4         S314       1       S373       4       S425       4       S473       4       S526       1         S317       1       S376       4       S426       4       S474       1       S526       1         S318       1       S377       1       S428       4       S477       4       S529       4         S321       1       S379       1       S430       1       S478       1       S529       4         S322       4       S380       4       S433       4       S433       4       S432       4	S308	1	S367	4	S419	4	S466	1	S519	4
S310       4       S369b       4       S421       4       S469       4       S521       1         S311       1       S370       4       S421       4       S469       4       S521       1         S311       1       S370       4       S422       1       S470       4       S522       4         S313       4       S371       4       S423       1       S470       4       S522       4         S313       4       S372       1       S424       4       S473       4       S523       4         S314       1       S373       4       S425       4       S473       4       S524       1         S317       1       S376       4       S426       4       S474       1       S526       1         S318       1       S377       1       S428       4       S476       3       S529       4         S321       1       S379       1       S430       1       S478       1       S530       1         S322       4       S380       4       S433       4       S481       4       S533       1	S309	1	S368	4	S420	4	S468	4	S520	1
S3111S3704S4221S4704S5224S3121S3714S4231S4711S5234S3134S3721S4244S4711S5234S3141S3734S4244S4724S5241S3141S3734S4254S4734S5261S3154S3744S4264S4734S5261S3171S3764S4274S4754S5284S3194S3784S4291S4763S5294S3211S3791S4301S4774S5301S3224S3804S4314S479c3S5311S3261S3831S4334S4824S5331S3261S3854S4351S4834S5324S3284S3851S4364S4861S5363S3314S3871S4373S4874S5374	S310	4	S369b	4	S421	4	S469	4	S521	1
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	S311	1	S370	4	S422	1	S470	4	S522	4
S313       4       S372       1       S424       4       S472       4       S524       1         S314       1       S373       4       S425       4       S473       4       S525       4         S315       4       S374       4       S425       4       S473       4       S525       4         S317       1       S376       4       S426       4       S474       1       S526       1         S318       1       S377       1       S428       4       S476       3       S528       4         S319       4       S379       1       S428       4       S477       4       S529       4         S321       1       S379       1       S430       1       S477       4       S529       4         S324       4       S380       4       S431       4       S478       1       S530       1         S325       4       S381       1       S433       4       S483       4       S533       1       S433       4       S483       4       S533       1       S534       4       S5334       4       S534	S312	1	S371	4	S423	1	S471	1	S523	4
S314       1       S373       4       S425       4       S473       4       S525       4         S315       4       S374       4       S425       4       S473       4       S525       4         S317       1       S376       4       S426       4       S474       1       S525       4         S317       1       S376       4       S427       4       S475       4       S526       1         S318       1       S377       1       S428       4       S476       3       S527b       1         S319       4       S379       1       S429       1       S477       4       S529       4         S321       1       S379       1       S430       1       S478       1       S529       4         S324       4       S380       4       S431       4       S479c       3       S531       1         S326       1       S383       1       S433       4       S482       4       S533       1         S328       4       S385       4       S435       1       S486       1       S534       4	S313	4	S372	1	S424	4	S472	4	S524	1
S315       4       S374       4       S426       4       S474       1       S526       1         S317       1       S376       4       S427       4       S475       4       S527b       1         S318       1       S376       4       S427       4       S475       4       S527b       1         S318       1       S377       1       S428       4       S476       3       S528       4         S319       4       S378       4       S429       1       S476       3       S528       4         S321       1       S379       1       S430       1       S477       4       S529       4         S324       4       S380       4       S431       4       S479c       3       S531       1         S325       4       S382       4       S433       4       S433       4       S532       4       S532       4       S533       1       S434       1       S483       4       S533       1       S434       1       S483       4       S535b       1       S486       S536       3       S537       4       S537 <td>S314</td> <td>1</td> <td>S373</td> <td>4</td> <td>S425</td> <td>4</td> <td>S473</td> <td>4</td> <td>S525</td> <td>4</td>	S314	1	S373	4	S425	4	S473	4	S525	4
S317       1       S376       4       S427       4       S475       4       S527b       1         S318       1       S377       1       S428       4       S476       3       S528       4         S319       4       S378       4       S429       1       S476       3       S528       4         S321       1       S379       1       S430       1       S478       1       S529       4         S324       4       S380       4       S430       1       S478       1       S530       1         S325       4       S380       4       S431       4       S431       4       S532       4       S532       4       S532       4       S532       4       S532       4       S533       1       S432       4       S433       4       S533       1       S434       1       S482       4       S533       1       S534       4       S535       1       S484       S535b       1       S536       3       S536       3       S537       4       S536       3       S537       4       S536       3       S537       4       S537	S315	4	S374	4	S426	4	S474	1	S526	1
S318       1       S377       1       S428       4       S476       3       S528       4         S319       4       S378       4       S429       1       S477       4       S529       4         S321       1       S379       1       S430       1       S477       4       S529       4         S321       1       S379       1       S430       1       S477       3       S530       1         S324       4       S380       4       S431       4       S479c       3       S530       1         S325       4       S381       1       S432       4       S432       4       S532       4         S326       1       S383       1       S433       4       S482       4       S533       1         S327       4       S383       1       S435       1       S483       4       S534       4         S328       4       S385       4       S435       1       S484       S535b       1         S330       4       S386       4       S437       3       S487       4       S536       3	S317	1	S376	4	S427	4	S475	4	S527b	1
S319       4       S378       4       S429       1       S477       4       S529       4         S321       1       S379       1       S430       1       S477       4       S529       4         S321       1       S379       1       S430       1       S477       4       S529       4         S324       4       S380       4       S430       1       S478       1       S530       1         S325       4       S380       4       S431       4       S479c       3       S531       1         S326       1       S382       4       S433       4       S433       4       S533       1         S327       4       S385       4       S435       1       S482       4       S534       4         S328       4       S385       4       S435       1       S484       4       S535b       1         S330       4       S386       4       S437       3       S487       4       S536       3         S331       4       S387       1       S437       3       S487       4       S537       4	S318	1	S377	1	S428	4	S476	3	S528	4
S321       1       S379       1       S430       1       S478       1       S530       1         S324       4       S380       4       S431       4       S479c       3       S531       1         S325       4       S381       1       S432       4       S479c       3       S532       4         S326       1       S382       4       S433       4       S482       4       S533       1         S327       4       S383       1       S434       1       S483       4       S534       4         S328       4       S385       4       S435       1       S484       4       S535b       1         S330       4       S386       4       S437       3       S487       4       S536       3         S331       4       S387       1       S437       3       S487       4       S537       4	S319	4	S378	4	S429	1	S477	4	S529	4
S324       4       S380       4       S431       4       S479c       3         S325       4       S381       1       S432       4       S431       4       S479c       3       S531       1         S326       1       S382       4       S433       4       S482       4       S533       1         S327       4       S383       1       S434       1       S483       4       S533       1         S328       4       S385       4       S435       1       S484       4       S535b       1         S330       4       S386       4       S437       3       S487       4       S536       3         S331       4       S387       1       S437       3       S487       4       S537       4	S321	1	S379	1	S430	1	S478	1	S530	1
S325       4       S381       1       S432       4       S481       4       S532       4         S326       1       S382       4       S433       4       S482       4       S533       1         S327       4       S383       1       S434       1       S482       4       S533       1         S328       4       S385       4       S435       1       S484       4       S534       4         S330       4       S386       4       S436       4       S486       1       S536       3         S331       4       S387       1       S437       3       S487       4       S537       4	S324	4	S380	4	S431	4	S479c	3	S531	1
S326       1       S382       4       S433       4       S482       4       S533       1         S327       4       S383       1       S434       1       S483       4       S533       1         S328       4       S385       4       S435       1       S483       4       S534       4         S330       4       S386       4       S436       4       S486       1       S536       3         S331       4       S387       1       S437       3       S487       4       S537       4	S325	4	S381	1	S432	4	S481	4	S532	4
S327       4       S383       1       S434       1       S483       4       S534       4         S328       4       S385       4       S435       1       S483       4       S534       4         S330       4       S386       4       S436       4       S486       1       S536       3         S331       4       S387       1       S437       3       S487       4       S537       4	S326	1	S382	4	S433	4	S482	4	S533	1
S328       4       S385       4       S435       1       S484       4       S535b       1         S330       4       S386       4       S436       4       S436       4       S486       1       S536       3         S331       4       S387       1       S437       3       S487       4       S537       4	S327	4	S383	1	S434	1	S483	4	S534	4
S330         4         S386         4         S436         4         S486         1         S536         3           S331         4         S387         1         S437         3         S487         4         S537         4	S328	4	S385	4	S435	1	S484	4	S535b	1
S331         4         S387         1         S437         3         S487         4         S537         4	S330	4	S386	4	S436	4	S486	1	S536	3
	S331	4	S387	1	S437	3	S487	4	S537	4

3000			\$585			5637	4
S539	4		S586	4		S638	4
S540	1		S587	3		S639	4
S541	1		S588	4		S640	4
S543	4		S589	4		S641	4
S544	1		S590	1		S642	4
S545	4		S591	3		S643	4
S546	4		S592	4		S644	4
S547	3		S594	1		S645	1
S548	1		S595	4		S647	1
S549	3		S596	4		S648	1
S550	2		S597	4		S649	4
S551	1		S598	4		S650	4
S552	4		S599	1		S653	4
S553	1		S601d	3		S654	4
S554	4		S602	1		S656	1
S555	1		S603	4		S657	4
S556	1		S604	4		S658	1
S557	4		S605	1		S659	4
S558	3		S606	1		S660	1
S559	4		S607	4		S661	3
S560	1		S608	3		S662	4
S561	4		S609	4		S663	4
S562	1		S610	1		S664	4
S563	1		S611	1		S665	1
S564	1		S612	4		S666	4
S565	3		S614	4		S667	1
S566	1		S615	4		S668	4
S567	4		S616	4		S669	3
S568	1		S617	4		S670	1
S569	4		S618	4		S671	4
S570	1		S619	1		S672	4
S571	4		S623	4		S673	4
S572	3		S624	1		S674	4
S573	4		S625	4		S675	4
S574	4		S626	4			
S575	1		S627	4			
S576	4		S628	4			
S577	4		S629	3			
S578	4		S630	4			
S579	1		S631	1			
S580	3		S632	4			
S581	3		S633	4			
S582	4		S634	4			
S583	3		S635	4			
S584	4		S636	4			
		J		1	1	I	

Per concludere l'analisi dei dati raccolti, si è voluto applicare il metodo di discriminazione tra marmi greci e marmi italiani sviluppato in passato (V. Spizzichino, 2020). Ai dati distribuiti come riportato in **Figura 28** è stato applicato un fit lineare con intercetta pari a zero. Il coefficiente angolare ottenuto (con valore di R pari 0,973) indica l'appartenenza della distribuzione alla categoria dei marmi greci.



*Figura 28.* Applicazione del metodo per la discriminazione tra marmi greci ed italiani come da metodo presentato in (V. Spizzichino, 2020).

## 7. CONFRONTO MISURE LIF SU FRAMMENTI "ATTACCATI"

Nelle prossime pagine sono messi a confronto gli spettri medi ottenuti su frammenti ritenuti contigui, qui denominati "attaccati". Vari di questi frammenti rientrano proprio nel gruppo di quelli con la superficie esterna completamente coperta da prodotti di restauro. In questi casi il confronto è, purtroppo, poco indicativo. Ciononostante, il raggruppamento ottenuto con il metodo del K-means applicato al rapporto di intensità significativo individuato produce una corrispondenza ottima, ottenendo un errore non riconducibile in modo diretto alla presenza di materiali di restauro solamente in due casi, che corrisponde ad una accuratezza superiore all'85%.

Per ogni gruppo, dalla **Figura 29** alla **Figura 62**, sono riportate le foto dei frammenti e poi gli spettri messi a confronto prima e dopo la normalizzazione.



*Figura 29. Frammenti S003 (sinistra) e S376 (destra)* 



Figura 30. Spettri LIF dei campioni 003 e 376 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 31. Frammenti S004 e S361



Figura 32. Spettri LIF dei campioni 004 e 361 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 33. Frammenti S005 e S160



Figura 34. Spettri LIF dei campioni 005 e 160 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 35. Frammenti S011 e S357



Figura 36. Spettri LIF dei campioni 011 e 357 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 37. In ordine da sinistra: Frammento S017, Frammento S176, frammento S278, Frammento S407



Figura 38. Spettri LIF normalizzati dei campioni 017, 176, 278 e 407.



Figura 39. Frammenti S019, S403 e S404.



Figura 40. Spettri LIF dei campioni 019, 403 e 404 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).

![](_page_68_Picture_0.jpeg)

Figura 41. Frammenti S075, S078 e S084.

![](_page_68_Figure_2.jpeg)

Figura 42. Spettri LIF dei campioni 075, 078 e 084 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).

![](_page_69_Picture_0.jpeg)

Figura 43. Frammenti S081 e S286.

![](_page_69_Figure_2.jpeg)

Figura 44. Spettri LIF dei campioni 081 e 286 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).

![](_page_70_Picture_0.jpeg)

Figura 45. Frammenti 154 e 344.

![](_page_70_Figure_2.jpeg)

Figura 46. Spettri LIF dei campioni 154 e 344 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).

![](_page_71_Picture_0.jpeg)

Figura 47. Frammenti S158, S380, S397 e S398.

![](_page_71_Figure_2.jpeg)

*Figura 48.* Spettri LIF dei campioni 158, 380, 397 e 398 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).


Figura 49. Frammenti S162 e S177.



Figura 50. Spettri LIF dei campioni 162 e 177 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 51. Frammenti S386 e S389.



Figura 52. Spettri LIF dei campioni 386 e 389 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 53. Frammenti S391 e S406.



Figura 54. Spettri LIF dei campioni 391 e 406 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 55. Frammenti S393 e S394.



Figura 56. Spettri LIF dei campioni 393 e 394 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 57. Frammenti S395 e S396.



Figura 58. Spettri LIF dei campioni 395 e 396 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 59. Frammenti S399 e S400.



Figura 60. Spettri LIF dei campioni 399 e 400 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).



Figura 61. Frammenti S401 e S402.



Figura 62. Spettri LIF dei campioni 401 e 402 prima della normalizzazione (sinistra) e dopo la normalizzazione (destra).

In molti spettri di questi frammenti è possibile notare come la presenza di una patina di consolidante e/o protettivo non comporti solo la presenza di evidenti bande nella zona sotto i 300 nm, ma provochi anche il netto cambiamento dell'intero andamento spettrale (in particolare nell'intervallo tra i 500 e i 600 nm). Si notino, ad esempio, gli spettri dei campioni 402, 399, 404 e 344. Sembra che lo strato superficiale funga da filtro, alterando completamente il segnale rilevabile dal sistema. Tale interferenza rende inutilizzabili e non confrontabili tali misure.

## 8. CONCLUSIONI

La campagna di misure LIF svolta presso il palazzo di Augusto al Palatino sui frammenti dichiarati come afferenti alla Statua di Augusto e la successiva analisi dei dati ha permesso di raggruppare i 675 campioni studiati in gruppi di appartenenza in base a valutazioni spettrali e statistiche. L'applicazione di un metodo precedentemente messo a punto per la discriminazione di marmi greci ed italiani ha permesso di individuare i frammenti come greci. Purtroppo, i dati archeologici e storici a disposizione non permettono di sapere con esattezza il numero di statue a cui afferiscono i frammenti e l'entità delle parti mancanti di ciascuna statua. La mancanza di tali informazioni ha reso più complesso e più difficilmente verificabile il lavoro svolto.

In aggiunta, la diffusa presenza di materiali di restauro relativi a più interventi di recupero e conservazione dei frammenti che si sono succeduti negli ultimi decenni ha introdotto un'ulteriore difficoltà nell'analisi dei frammenti marmorei. Per alcuni di essi non è stato possibile trovare alcuna area priva di consolidanti e/o protettivi sintetici, la cui presenza rende illeggibile lo spettro di fluorescenza del marmo. Tali frammenti sono stati esclusi dalle indagini e dalle tabelle di appartenenza prodotte.

Per successive valutazioni tramite sistemi di intelligenza artificiale o tramite metodi di restauro tradizionale si consiglia di considerare i raggruppamenti riportati in **Tabella 5**.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- V. Spizzichino, L. B. (2020). Rapid analysis of marble treatments by laser induced fluorescence. *Optical and quantum electronics*. doi:10.1007/s11082-020-2235-8
- V.Spizzichino, F. L. (2015). In situ study of modern synthetic materials and pigments in contemporary paintings by laser-induced fluorescence scanning. *Studies in Consertion, 60*, S178-S184. doi:10.1179/0039363015Z.00000000222

ENEA Servizio Promozione e Comunicazione www.enea.it Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati luglio 2024